

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire « Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface »
(SPCTS UMR CNRS 7315)
Ecole Doctorale Thématique « Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique »
(EDT 522 SI-MMEA)
Thèse n° 15-2013

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
spécialité « Matériaux Céramiques et Traitements de Surface »
soutenue publiquement le 20 juin 2013 par

Laura PORTAL

Synthèse et caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques

Thèse encadrée par Olivier MASSON et Fabien RÉMONDIÈRE

Jury

Rapporteurs

Fabien GRASSET	Maître de Conférences HDR, ISCR, Rennes
Patrick ROZIER	Maître de Conférences HDR, CIRIMAT, Toulouse

Examineurs

Olivier MASSON	Professeur, SPCTS, Limoges
Hubert MUTIN	Directeur de Recherche CNRS, ICG, Montpellier
Fabien RÉMONDIÈRE	Maître de Conférences, SPCTS, Limoges
Philippe THOMAS	Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Invité

Roberto GRENA	Chercheur, ENEA, Rome
---------------	-----------------------

Université de Limoges
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire « Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface »
(SPCTS UMR CNRS 7315)
Ecole Doctorale Thématique « Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique
et Aéronautique »
(EDT 522 SI-MMEA)
Thèse n° 15-2013

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
spécialité « Matériaux Céramiques et Traitements de Surface »
soutenue publiquement le 20 juin 2013 par

Laura PORTAL

Synthèse et caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques

Thèse encadrée par Olivier MASSON et Fabien RÉMONDIÈRE

Jury

Rapporteurs

Fabien GRASSET	Maître de Conférences HDR, ISCR, Rennes
Patrick ROZIER	Maître de Conférences HDR, CIRIMAT, Toulouse

Examineurs

Olivier MASSON	Professeur, SPCTS, Limoges
Hubert MUTIN	Directeur de Recherche CNRS, ICG, Montpellier
Fabien RÉMONDIÈRE	Maître de Conférences, SPCTS, Limoges
Philippe THOMAS	Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges

Invité

Roberto GRENA	Chercheur, ENEA, Rome
---------------	-----------------------

*Si le problème a une solution, il ne sert à rien de s'inquiéter,
mais s'il n'y a pas de solution, alors s'inquiéter ne changera rien.*
Siddhartha Gautama

*In our darkest hour, in my deepest despair
Will you still care ? Will you be there ?*
Michael Jackson

*Car je ne puis trouver parmi ces pâles roses
Une fleur qui ressemble à mon rouge idéal*
Charles Baudelaire

*Tout le monde est un génie. Mais si vous jugez un poisson sur sa capacité à grimper à un
arbre, il va passer toute sa vie à penser qu'il est stupide.*

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR CNRS 7315) dirigé par Thierry Chartier au sein de l'axe « Organisation structurale multi-échelle des matériaux » dirigé par Philippe Thomas.

Tout d'abord, je tiens à remercier Patrick Rozier (Maître de Conférences, CIRIMAT, Toulouse) et Fabien Grasset (Maître de Conférences, ISCR, Rennes) qui ont tous deux accepté de rapporter mon travail de thèse. Merci à Roberto Grena (Chercheur, ENEA, Rome) d'être venu d'Italie pour participer au jury de thèse. Je remercie également Hubert Mutin (Directeur de Recherche CNRS, ICG, Montpellier) d'avoir présidé ma soutenance.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le très bon encadrement que j'ai eu de la part de Olivier Masson et Fabien Rémondière, que je tiens à remercier chaleureusement pour leur aide précieuse durant ces années. Je remercie également Philippe Thomas, qui m'a fait confiance et m'a accueillie au sein de son axe de recherche.

Je remercie Pierre Carles pour les nombreuses séances de microscopie électronique en transmission qu'il m'a consacrées. Quant aux calculs présentés dans ce manuscrit, ils ont été réalisés sur le calculateur CALI de l'Université de Limoges et je remercie donc toute l'équipe CALI et plus particulièrement Xavier Montagutelli.

Lorsque l'on commence une thèse on ne se doute pas de toutes les belles rencontres que nous allons faire. Ces prochaines lignes sont pour toutes ces personnes que j'ai rencontrées et qui par bien des manières m'ont soutenue et aidée durant toutes ces années.

Je voudrais commencer par remercier tout particulièrement Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, ce professeur qui, un lundi matin de septembre 2004, a donné son cours à une jeune étudiante toute fraîchement arrivée à la Faculté des Sciences de Limoges. Vous m'avez donné l'envie de continuer dans cette voie et c'est en partie grâce à vous que j'en suis arrivée là.

Merci à Olivier pour ta gentillesse et pour m'avoir appris tellement de choses durant toutes ces années. Et merci à Philippe, un des meilleurs chefs qu'il soit possible d'avoir. Ce fut un véritable plaisir de travailler au sein de ton axe pendant tout ce temps. Et mille fois merci pour m'avoir emmenée avec toi au Japon pour mon tout premier congrès. Je n'oublierai pas ce voyage, une véritable aventure !

Merci également à toutes les personnes qui n'ont fait qu'un court séjour dans le laboratoire. Parmi elles, un remerciement spécial à Soline, véritable pile électrique, qui m'a montré qu'il était possible de ne jamais être à cours de sujets de conversation ! Merci également aux différentes délégations japonaises qui ont fait un petit bout de chemin avec nous. Merci Takeshi pour cette super soirée chez Nanard. Michael Jackson n'a qu'à bien se tenir !

Une petite pensée pour tous ceux qui ont quitté le laboratoire avant moi mais que je n'oublie pas. Je remercie Guillaume, dit Guigui, qui a fait de moi une championne en mots fléchés en me menant à la baguette pour que je retienne vite ! Je tiens également à remercier mon petit Nabil qui m'a accueillie dans son bureau quand je suis arrivée et qui m'a tout de suite intégrée à l'équipe en me donnant les points essentiels d'une vie en laboratoire : l'heure des repas et des pauses café ! Et bien sûr une pensée pour son adorable femme, Fang et son excellente cuisine !

Merci à toute l'équipe enseignante avec laquelle j'ai eu la chance de travailler. Fabien, Jean-René, Abid, Isabelle, Stéphane, Sylvie et bien d'autres, merci de m'avoir donné l'occasion d'enseigner dans vos disciplines. Marina et Emeline, un grand merci pour votre aide durant les travaux pratiques, pour votre bonne humeur et pour les longues heures de conversations que nous avons eues durant ces séances. Tout en surveillant les étudiants bien sûr ! Je remercie également très chaleureusement Bernadette qui était toujours là lorsque j'avais besoin d'un ordinateur, d'un vidéoprojecteur ou encore de réserver une salle en urgence pour un TP.

J'ai eu la chance de travailler dans un bureau très hétéroclite où de nombreuses personnes venant de tous les pays du monde (j'exagère si peu) se sont croisées. Je remercie tous ces « petits nouveaux » que j'ai eu l'occasion d'accueillir au fil des années et qui ont eu le courage de ne pas partir en courant et de me supporter jusqu'à la fin.

Tout d'abord Hayat (et son parfum à la vanille) que je remercie pour nos (très) longues conversations sur la vie, la thèse, et... les plans de notre nouveau bureau ! Merci Anastasia pour ta compagnie durant un peu plus d'un an et demi. Heureusement que tu as appris le français à la vitesse de l'éclair parce que nos conversations auraient été beaucoup moins drôles avec les 2-3 mots d'anglais que j'osais à peine prononcer ! Je tiens maintenant à remercier mon collègue de bureau franco-anglais, Anthony. Je suis désolée de t'avoir fait répéter à peu près 15 fois ce que tu me disais à l'autre bout du bureau, mais il faut parler PLUS FORT ! Et je remercie Nabila, fraîchement arrivée de Tunisie, pour sa bonne humeur !

Merci Pierre, dit Pierrot, pour toutes ces séances de MET qui ne donnaient pas toujours grand-chose, et pour avoir souhaité rajouter le verbe « portaliser » au dictionnaire.

Portaliser : *transitif, 1er groupe*. Rendre un échantillon totalement ininterprétable. *Ex* : « L'échantillon de Laura est encore totalement portalisé ; comme d'habitude les 4 heures de MET n'ont servi à rien. »

Un grand merci à Abid, tout d'abord pour ton aide précieuse sur les calculs théoriques que j'ai effectués pendant ma thèse, mais également pour ta gentillesse. Je te souhaite plein de bonheur dans ta vie de papa avec ton adorable femme Amal et votre petit Fady.

Merci Florian pour tes blagues graveleuses, nos quelques pauses devant la dernière vidéo drôle à la mode et pour être d'accord avec moi sur au moins un chanteur ! 🎵 Encore un matin, un matin pour rien... 🎵 Et merci à Marie, notre petite expatriée de l'axe 1, pour ta gentillesse et ta bonne humeur.

J'en arrive maintenant aux amis de café, mais également les amis de Ravivol, les amis de resto, les amis de Michard, les amis de soirées jeux, etc.

Je remercie Jenny et Jean-François pour m'avoir fait connaître les meilleurs fous rires de l'histoire des jeux de société. Et pour notre fameuse soirée Ravivol ! Elle est pas mal cette boisson, on devrait recommencer plus souvent !

Merci mon petit Antoine, ou devrais-je plutôt dire mon petit Toinou ;) Je sais qu'on n'est pas toujours d'accord sur tout mais j'aime bien te voir t'agacer sur un sujet ! Merci pour toutes ces soirées de débats très sérieux à l'Hippopotamus.

Merci Jean-René et Julie pour m'avoir prise en charge dès mon arrivée en Master 2. J'ai eu le droit aux nombreux restos, aux soirées chez Michard et même à un séjour à Royan. Je n'ose pas imaginer tout ce que je vous dois. Je n'oublierai pas non plus notre séjour au Maroc à l'occasion du beau mariage de Abid et Amal. Les taxis, le coiffeur entreprenant et surtout notre expédition « aux portes du désert » à dos de dromadaires. Qu'est-ce qu'on a rit !

Un grand merci à Maggy. Pour les pauses thé de l'après-midi et pour les conversations hautement philosophiques sur la déco, le shopping ou encore les fêtes de Noël. Merci également d'avoir été là aussi bien dans les bons que dans les mauvais moments.

Merci Fafou ! J'ai remercié Fabien, mon encadrant de thèse un peu plus haut, mais je tiens maintenant à remercier celui qui a tout d'abord été pour moi un professeur puis un collègue, un encadrant et surtout un ami. Ta bonne humeur, et surtout ton énorme gentillesse sans jamais en demander en retour sont des choses rares de nos jours et je suis sincèrement contente de connaître quelqu'un comme toi. Surtout ne change pas, c'est comme ça qu'on t'aime. Les kilos de chocolats, twix, kit-kat & Cie qui ont élu domicile sur mes hanches te remercient !

Un énorme merci à Déborah. Qu'est-ce qu'on en a partagé des bons moments ! Les sorties dans les centrales nucléaires, la rédaction de nos thèses tout un été à la bibliothèque, la journée à La Rochelle, etc. Merci aussi d'avoir été là pour les grands moments de doute et de n'avoir jamais hésité à lire ce que j'écrivais pour me dire ce que tu en pensais. Je te souhaite beaucoup de bonheur dans ta nouvelle vie.

Un grand merci à Richard, Fanny et votre tribu, pour votre gentillesse, vos bons conseils, et les très très nombreuses soirées, journées, barbecues, raclettes, etc. que nous faisons ensemble. Heureusement que vous êtes là !

Charlotte. Ma Charlotte. Toutes ces années depuis le lycée ! Devenues inséparables en 2003 (merci un certain film), nous ne nous sommes pratiquement pas quittées. Et même si maintenant nous faisons chacune notre vie de notre côté, tu auras toujours une place particulière pour moi. Je te remercie d'avoir été là pendant toutes ces années, merci pour nos milliers de pages de conversation sur internet, merci d'avoir suivi en direct ma thèse et merci d'être venue voir ma soutenance.

Un dernier paragraphe pour remercier les personnes les plus importantes de ma vie, sans qui je ne serais pas là. Une pensée peut-être étrange dans des remerciements de thèse, pour ma chère Tweed. Tu as fait partie de ma famille pendant 13 ans et tu as été merveilleuse. Repose-toi bien là-haut. Tu l'as amplement mérité. Merci à toi David, mon meilleur ami, mon confident, mon amour, pour tous ces moments de bonheur. Je ne me souviens pas de ma vie sans toi et je ne pourrais jamais suffisamment te remercier pour ton aide, ton soutien, ta patience, et pour avoir cru en moi dans les moments les plus difficiles. Merci à ma famille. Ma petite mam' et mon petit pa', merci d'avoir été les meilleurs parents que j'aurais pu espérer avoir. Je suis tellement contente de vous avoir à mes côtés. Surtout ne partez jamais trop loin. Mon Loulou, ta naissance a changé ma (notre) vie, merci tout simplement d'être là. Et ma petite sœur Mathilde ou Math pour les intimes, à peine plus jeune que moi (je te vois déjà grimacer en disant « Eh ! Je suis beaucoup plus jeune ! »), merci pour cette relation que l'on vit depuis 26 ans.

Merci, merci, merci !

Table des matières

Introduction générale	5
CHAPITRE I : Etat des connaissances sur la structure des nanocristaux d'oxydes métalliques	9
I. La notion de taille pour les objets nanocristallins	9
II. Particularités structurales des nanocristaux d'oxydes métalliques	14
III. Problématique de la détermination structurale de nanocristaux.....	21
CHAPITRE II : Techniques expérimentales et méthodes de simulation	29
I. Techniques expérimentales	29
1. Microscopie électronique en transmission.....	29
2. Diffraction des rayons X sur poudre et affinement de Rietveld	32
3. Diffusion totale des rayons X	34
a) Eléments de théorie.....	35
i. Diffusion de Bragg et diffusion diffuse.....	35
ii. Fonctions de distribution de paires	38
iii. Cas des systèmes polyatomiques	40
b) Analyse des fonctions de distribution de paires.....	41
c) Présentation du montage, acquisition et traitement des données	42
II. Méthodes de simulation numérique	45
1. Méthodes atomistiques	46
a) Choix des potentiels interatomiques	46
b) L'algorithme génétique	51
i. Principe général	52
ii. Précision sur notre algorithme génétique.....	57
c) Dynamique moléculaire classique.....	58
2. Méthodes <i>ab initio</i>	60
a) Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	63
b) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	63
i. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	64
ii. Le modèle de Kohn-Sham	64
iii. Le cycle autocohérent.....	65
iv. Les fonctionnelles.....	65
c) Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	66
d) Présentation des programmes utilisés pour les calculs <i>ab initio</i>	67
i. SIESTA	67
ii. CPMD.....	74

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de nanocristaux d'oxydes métalliques	79
I. Etat de l'art	80
1. Présentation des deux oxydes métalliques.....	80
a) Oxyde de zirconium	80
b) Oxyde de titane	81
2. Mécanisme de formation de nanocristaux.....	82
a) Méthodologies de synthèse en chimie « douce »	82
b) Hydroxylation.....	85
c) Condensation.....	86
d) Précipitation d'une phase peu soluble	87
i. Génération du précurseur de la phase solide	87
ii. Nucléation explosive.....	88
iii. Croissance granulaire.....	88
iv. Vieillessement.....	88
e) Limites du mécanisme	89
3. Spécificités des méthodes de synthèses employées	90
a) Procédé sol-gel : généralités	90
b) Procédé sol-gel : voie hydrolytique (H)	91
i. Obtention d'un xérogel ou d'un aérogel par hydrolyse forcée.....	92
ii. Obtention d'une suspension colloïdale de nanocristaux	94
c) Procédé sol-gel : voie non-hydrolytique (NH)	96
i. Synthèse basée sur une hydroxylation et/ou une condensation haute température.....	99
ii. Synthèse basée sur la condensation aprotique (réaction d'un éther sur un halogénure métallique).....	104
II. Synthèse et caractérisation de nanocristaux d'oxyde de titane.....	105
1. Par réaction de l'alcool benzylique sur un alcoxyde de titane	105
2. Par condensation aprotique	108
III. Synthèse et caractérisation de nanocristaux de zircone.....	114
1. Etude préliminaire : synthèses à « basse » température.....	114
2. Synthèse de référence dite « benzylique ».....	116
a) Protocole de synthèse.....	116
b) Analyse des résultats.....	117
c) Influence des paramètres physico-chimiques de synthèse	121
d) Discussion	126
3. Autres stratégies de synthèse.....	128
a) Effets du dopage à l'yttrium Y^{3+} : synthèse dite « dopée ».....	128
b) Activation basique du milieu réactionnel : synthèse dite « benzylate ».....	132
4. Comparaison des voies de synthèse benzylique et benzylate.....	138

a) Ajout d'eau au départ de la synthèse benzylique	139
b) Retraitement des produits de synthèses benzylique et benzylate dans un mélange de solvants (alcool benzylique et eau).....	140
Conclusion	144
CHAPITRE IV : Construction de nano-objets à l'aide des méthodes de simulation numérique	149
I. Position du problème.....	149
II. Méthode purement prédictive, sans connaissance <i>a priori</i> sur la structure finale.....	154
III. Méthode basée sur l'utilisation de fragments de structures périodiques.....	163
1. Procédure de construction.....	163
2. Optimisation géométrique des clusters	171
3. Comparaison avec l'algorithme génétique.....	173
4. Optimisation des clusters par dynamique moléculaire	176
IV. Résultats obtenus pour les clusters de ZrO ₂	179
Conclusion	192
CHAPITRE V : Etude structurale de nanoparticules de zircon	195
I. Etude des PDF expérimentales de la zircon	196
1. Présentation des variétés polymorphiques.....	196
a) Variété cubique.....	197
b) Variété tétragonale.....	198
c) Variété monoclinique.....	200
d) Variété orthorhombique I.....	201
2. Etude qualitative des PDF expérimentales	202
a) Présentation des PDF.....	203
b) Etude qualitative des PDF.....	207
3. Affinements structuraux	211
a) Affinements avec PDFFIT	212
b) Affinements pic par pic	225
II. Comparaison des modèles structuraux et des résultats expérimentaux.....	235
1. Cas des clusters isolés	235
2. Cas des clusters avec une surface passivée	239
Conclusion	243
Conclusion générale	245
Annexes.....	251
Références bibliographiques.....	263

Introduction générale

Les matériaux nanocristallins suscitent un engouement croissant dans la science moderne et les nouvelles technologies du fait des propriétés spécifiques qu'ils présentent par rapport aux matériaux conventionnels de dimension micrométrique. Il est bien établi que ces propriétés spécifiques sont principalement causées par des effets de confinement quantique dus à la faible taille des particules. Cet effet de taille largement étudié jusqu'ici est relativement bien compris [1]–[4].

Une autre explication souvent avancée pour rendre compte des propriétés singulières de ces matériaux est qu'ils présentent des structures peu communes, du moins différentes des structures monocristallines (parfaites) correspondantes [5]. Ces modifications structurales induites par un effet de taille, bien que d'un intérêt crucial pour la compréhension des relations taille/propriétés, sont quant à elles encore très mal connues notamment à cause des difficultés rencontrées pour synthétiser des objets de taille inférieure à 5 nm et les caractériser expérimentalement [6]. En particulier, le nombre d'études structurales sur les nanocristaux d'oxydes métalliques reste relativement faible devant les études structurales sur les nanocristaux métalliques et semi-conducteurs [4], [8]–[10].

C'est donc dans cette perspective d'amélioration de la description structurale des nanocristaux d'oxydes métalliques que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif est d'appréhender ce problème à travers l'étude des effets de taille sur la structure de nanocristaux d'oxydes métalliques simples. L'obtention de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm, cristallisées et de distribution en taille étroite, représente une difficulté majeure pour ce type d'étude. Cela nécessite en effet un contrôle important sur la réactivité des précurseurs utilisés et sur le grossissement du cristal à chaque étape de la synthèse. Des synthèses par voie sol-gel hydrolytique de nanocristaux de ZrO_2 ont été réalisées au laboratoire dans le cadre d'une étude antérieure [7]. Elles ont montré qu'il était possible d'obtenir des nanoparticules de faible taille (< 2 nm) mais malheureusement possédant une distribution en taille large et des résidus carbonés en grande quantité à leur surface. Une partie importante de ce travail de thèse a donc été de

considérer d'autres voies de synthèse, non-hydrolytiques, afin d'obtenir des résultats plus satisfaisants quant à la distribution en taille.

Nous avons choisi de porter notre étude sur l'oxyde de zirconium (zircone ZrO_2) et l'oxyde de titane (TiO_2). La zircone présente des propriétés intrinsèques remarquables et trouve des utilisations dans des domaines de grande importance technologique (piles à combustibles par exemple). De plus elle possède un polymorphisme complexe et présente la particularité d'être stabilisée à l'échelle nanométrique sous des formes cristallines qui ne sont pas stables à pression standard et température ambiante. C'est sur ce matériau qu'a porté la majeure partie de notre étude structurale. En ce qui concerne l'oxyde de titane, il s'agit également d'un matériau possédant des propriétés singulières à l'échelle nanométrique et il est actuellement très utilisé en photocatalyse ou encore dans des cellules à pigments photosensibles. Dans le cas de ce matériau, notre travail a porté sur la synthèse de nanoparticules. Une étude structurale, débutée récemment, est actuellement en cours.

En ce qui concerne la caractérisation structurale, nous avons principalement utilisé des méthodes de diffraction modernes. La diffraction des rayons X couplée aux méthodes d'analyse des profils de raies donne des résultats intéressants sur la structure moyenne. Cependant, une technique bien plus puissante pour cette problématique, la diffusion totale des rayons X, connaît actuellement un essor important. Elle est particulièrement adaptée à l'étude structurale à l'échelle nanométrique car elle permet d'obtenir les fonctions de distribution de paires [6] caractéristiques de l'ordre à courte et à moyenne distances dans les solides.

Cependant, aucune technique expérimentale ne permettant d'obtenir des informations structurales univoques, il est nécessaire d'aborder également la problématique de ce travail de thèse d'un point de vue théorique. L'idée de coupler des techniques expérimentales avec des méthodes théoriques émerge depuis quelques années, notamment avec l'amélioration des outils informatiques permettant la résolution de calculs complexes. L'utilisation de méthodes de modélisation permet de construire, indépendamment de l'expérience, des modèles structuraux qui sont ensuite confrontés aux données expérimentales. Nous avons utilisé pour cela des méthodes atomistiques utilisant des potentiels interatomiques, mais également des méthodes *ab initio* basées sur des calculs de chimie quantique.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est un constat bibliographique des connaissances actuelles sur la structure des nanocristaux d'oxydes métalliques et des méthodes expérimentales de caractérisation structurale.

Dans le deuxième chapitre nous détaillons les techniques expérimentales (microscopie électronique en transmission, diffraction des rayons X, diffusion totale des rayons X) et les méthodes de simulation, empiriques et *ab initio*, que nous avons utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zirconium, ZrO_2 , matériau central de notre étude, et également à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane, TiO_2 . Nous décrivons dans un premier temps les différentes synthèses pouvant conduire à l'obtention de nanoparticules ainsi que les problèmes rencontrés. Dans un second temps, nous détaillons plus particulièrement les synthèses ayant été développées dans le cadre de ce travail et les résultats obtenus.

L'approche consistant à construire des modèles théoriques est abordée dans le quatrième chapitre à travers deux méthodes : une méthode prédictive ne nécessitant aucune connaissance *a priori* de la structure et une autre basée sur une configuration de départ initialement choisie. Pour effectuer une optimisation des clusters, des méthodes empiriques (algorithme génétique, dynamique moléculaire classique) mais également des méthodes *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité DFT) ont été utilisées. Nous exposons ensuite les résultats obtenus dans le cas des modèles de nanoparticules de ZrO_2 .

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'analyse structurale des nanocristaux de ZrO_2 synthétisés, à travers l'étude de leur fonction de distribution de paires (PDF). Dans une première partie, l'évolution de la structure avec la taille est mise en évidence à l'aide d'affinements structuraux réalisés sur les PDF. Nous confrontons ensuite ces dernières aux PDF calculées pour les modèles théoriques.

CHAPITRE I : Etat des connaissances sur la structure des nanocristaux d'oxydes métalliques

Dans ce premier chapitre, nous allons dresser un bref état des connaissances actuelles sur les nanocristaux d'oxydes métalliques, en particulier leur structure et les méthodes expérimentales de caractérisation structurale.

Le nombre d'études structurales sur les nanocristaux d'oxyde métallique est encore relativement faible, sans doute à cause de la difficulté à synthétiser de très petits objets de taille inférieure à 5 nm et de la complexité des méthodes expérimentales et théoriques à mettre en œuvre pour les caractériser. Un peu plus d'informations structurales existent sur les nanocristaux de semi-conducteurs de type CdS, CdSe...[4, 8-10] dont certaines sont raisonnablement transposables au cas des nanocristaux d'oxydes. En revanche, les informations sur les nanocristaux métalliques (et composés intermétalliques) bien que nettement plus nombreuses ne sont elles généralement pas transposables, les structures adoptées par ces systèmes (structure icosaédrique [11, 12]) étant en effet très particulières. En revanche, un résultat commun à ces travaux est que la structure d'un nanocristal est bien plus complexe que celle d'un simple petit morceau de monocristal.

I. La notion de taille pour les objets nanocristallins

Avant de présenter les particularités structurales que possèdent les nanocristaux, il est nécessaire de préciser ce à quoi se réfère le terme de « nanocristaux » et en particulier à quelle taille de nanoparticules il est attribué. Généralement, ce terme ou encore le terme de nanomatériaux, est très largement utilisé pour regrouper des objets très variables dont une au moins des dimensions peut varier du nanomètre à une centaine de nanomètres, voire plus. Il est donc nécessaire de proposer des définitions plus précises. Certains auteurs ont essayé de le faire. Par exemple, Dosch [1] propose, afin de définir une limite, que la définition repose sur l'exacerbation d'une propriété particulière. Reprenant cette idée nous allons l'illustrer à travers deux exemples.

- Confinement quantique

Commençons par l'effet de confinement quantique qui est par exemple responsable des propriétés optiques singulières des nanocristaux. Le confinement quantique apparaît lorsque le déplacement des électrons ou des trous d'un semi-conducteur est limité dans au moins une direction de l'espace et il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergie discrets. Les nanocristaux subissent alors une modification importante de leurs propriétés électroniques [3]. Dans le cas des semi-conducteurs utilisés pour des applications qui impliquent des transports d'électrons dans le réseau et des transferts de charge à la surface [13], la compréhension des modifications électroniques est primordiale. Nous pouvons citer l'exemple des nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 , particulièrement utilisées dans les capteurs [14], les fenêtres électrochromes [15] et les cellules à pigments photosensibles [16], dont la distribution de la densité de charge électronique est fortement influencée par le confinement quantique [13].

L'élargissement du gap électronique, signature évidente du confinement quantique, a été observé dans de nombreux matériaux semi-conducteurs possédant des états électroniques proches du niveau de Fermi [17]. A l'état massif, les semi-conducteurs présentent une bande de valence pleine et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite, le gap. Sous l'effet du confinement quantique (Figure 1), les bandes d'énergies se scindent en niveaux discrets dont le gap augmente lorsque le rayon r du nanocristal diminue [18, 19].

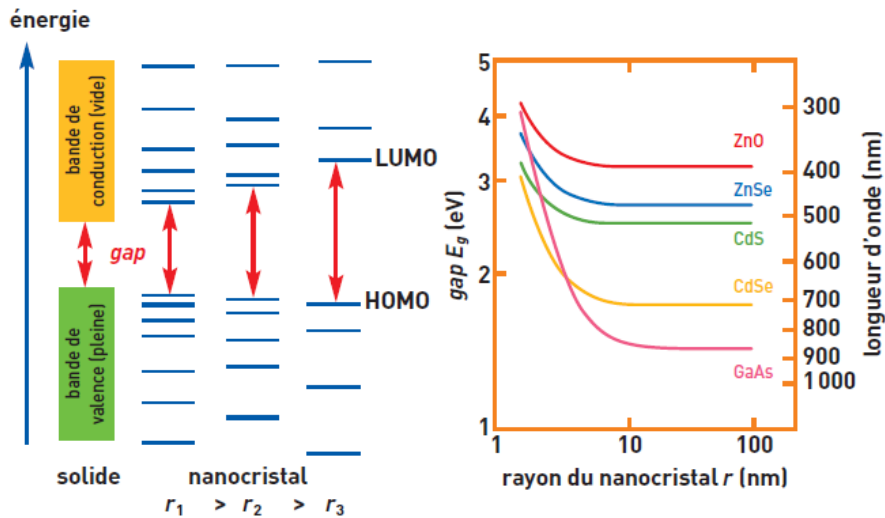


Figure 1 : Evolution de la structure électronique et du gap d'après [19]. HOMO et LUMO représente respectivement le dernier niveau occupé et le premier niveau vide.

L'évolution du gap illustré sur la Figure 1 nous donne deux informations. Tout d'abord, nous voyons la nette augmentation du gap en-dessous d'une certaine taille, mettant ainsi en évidence l'effet du confinement quantique au sein des nanocristaux. De plus, il est intéressant de voir que la taille à laquelle apparaît cette brusque augmentation est différente selon le matériau considéré. Elle reste tout de même très faible, proche ou inférieure à 10 nm.

Afin d'évaluer l'énergie du gap E_g , nous pouvons utiliser en première approximation et dans l'hypothèse de nanocristaux sphériques, la relation suivante [3] :

$$E_g = E_g^{solide} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_e} + \frac{1}{m_h^* m_e} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (1)$$

Dans cette expression, nous distinguons trois termes :

- E_g^{solide} correspond au gap du matériau massif,

- le second terme qui évolue en $1/r^2$ est le terme de confinement quantique. Il est calculé dans l'hypothèse d'un puits de potentiel sphérique dans lequel sont confinés un électron et un trou de masses effectives respectives m_e^* et m_h^* . \hbar et m_e représentent respectivement la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$) et la masse de l'électron. Ce terme est d'autant plus grand que la taille des particules diminue, conduisant ainsi à une augmentation de la valeur du gap.

- le dernier terme, évoluant en $1/r$ est un terme d'attraction coulombienne entre l'électron et le trou. ϵ_r est la permittivité diélectrique statique du matériau.

L'une des utilisations les plus courantes de cette évolution sous l'effet de la taille concerne les propriétés optiques des matériaux. En effet, si nous excitons un semi-conducteur grâce à l'absorption d'un photon d'énergie équivalente ou supérieure au gap, il y a formation d'une paire électron-trou. La recombinaison de cette paire s'effectue par émission d'un photon d'énergie égale à l'énergie du gap. Il s'agit du phénomène de fluorescence. Avec les différences de taille, cette énergie est plus ou moins grande et la couleur observée lors de l'émission d'un photon peut varier sur un large domaine (Figure 2).

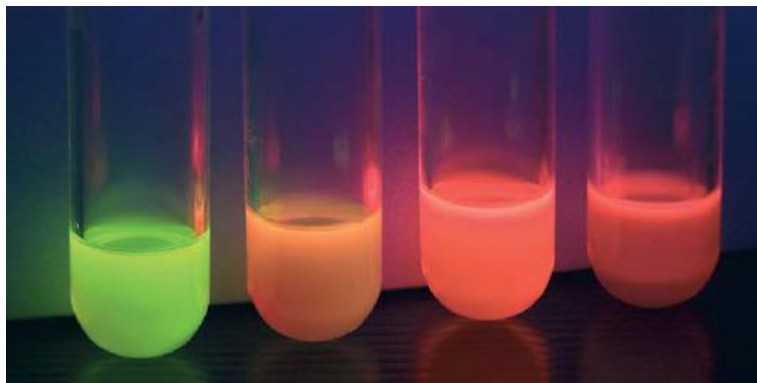


Figure 2 : Nanocristaux de tailles différentes éclairés en ultraviolet [19].

- Energie de liaison ou énergie de stabilisation

La compréhension de l'évolution de l'énergie de liaison est capitale au vu du large domaine de propriétés physiques qu'elle influence (point de fusion, taux de frittage, solubilité,...). A l'inverse de l'élargissement du gap qui peut être mesuré expérimentalement, l'énergie de liaison ne peut être calculée que de manière théorique. L'énergie de liaison, positive, « se définit » comme l'énergie requise pour séparer un ensemble d'atomes en atomes ou molécules isolés. Nous pouvons également considérer l'énergie opposée, à savoir l'énergie qui stabilise un ensemble. Dans ce cas, elle est nommée énergie de stabilisation ou énergie de formation et est exprimée avec des valeurs négatives. Ici, nous parlerons plutôt de l'énergie de stabilisation.

Il est habituellement montré que cette énergie E d'une nanoparticule augmente quand sa taille diminue selon une expression du type [20] :

$$E = E^{Bulk} \left(1 + \frac{c}{\sqrt[3]{n}}\right) \quad (2)$$

avec E^{Bulk} l'énergie du cristal macroscopique et n le nombre d'atomes dans la nanoparticule (ou le nombre d'unités formulaires).

Lorsque le nombre d'atomes est très grand, l'énergie de la particule tend vers l'énergie du cristal. Au contraire, plus la taille diminue, plus l'augmentation de l'énergie est importante.

Cette expression permet d'expliquer l'évolution rencontrée dans les nanoparticules métalliques mais est parfois exprimée légèrement différemment pour les semi-conducteurs et les oxydes métalliques [20], *i.e.* avec une évolution en $1/(\sqrt[3]{n})^2$. Quoiqu'il en soit, l'évolution de l'énergie de stabilisation est toujours une fonction inversement proportionnelle à la taille des particules, ce qui conduit à une forte augmentation de l'énergie lorsque la taille des particules est très faible. Nous illustrons sur la Figure 3 une telle évolution dans le cas de clusters de zircon ZrO_2 . Les détails concernant les calculs effectués pour réaliser cette courbe seront décrits dans le chapitre IV.

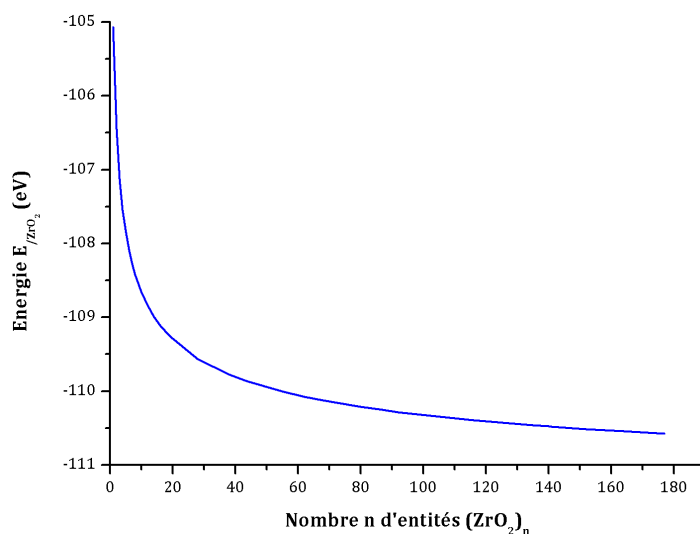


Figure 3 : Illustration de l'évolution de l'énergie de stabilisation en fonction de la taille des particules.

La limite de taille en-dessous de laquelle a lieu cette importante modification correspond souvent à seulement quelques dizaines ou centaines d'atomes, soit environ 1 nm [21].

L'apparition d'une propriété singulière au sein des nano-objets semble donc intervenir pour des tailles relativement faibles (< 10 nm) et il est alors raisonnable d'écarter les objets dont l'une des dimensions atteint plusieurs centaines de nanomètres. Selon la propriété étudiée, la taille « limite » peut varier, mais cette variation reste faible (quelques nanomètres). Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés aux modifications structurales au sein des nanocristaux. Lors d'une étude antérieure au laboratoire [22], ces modifications semblent apparaître en-dessous de 5 nm pour ZrO_2 et nous avons donc gardé ce critère de taille dans la suite de notre étude.

II. Particularités structurales des nanocristaux d'oxydes métalliques

Maintenant que nous avons défini ce à quoi correspond pour nous le terme de nanocristaux, nous pouvons présenter les particularités structurales qui apparaissent dans ces objets. La première modification ayant lieu au sein d'une nanoparticule correspond à la valeur du paramètre de maille. Cette modification a été mise en évidence par Guilliatt *et al.* [23, 24], pour des nanocristaux de MgO et CaO de taille comprise entre 5 nm et quelques dizaines de nanomètres. Durant les années 90, ces variations ont été confirmées dans une série de travaux analogues aussi bien sur des nanocristaux métalliques qu'oxydes [25–29].

Pour expliquer ce phénomène, une raison généralement proposée est l'effet de la loi de Laplace qui relie la courbure présente au niveau de la surface séparant deux milieux à la différence de pression entre ces deux milieux (Figure 4).

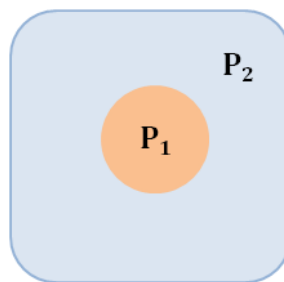


Figure 4 : Représentation schématique d'une particule de pression P_1 dans un milieu de pression P_2 ($P_1 > P_2$).

Si nous considérons le cas particulier pour lequel le nanocristal est sphérique, cette loi peut s'écrire sous une forme simple : $\Delta P = P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{R}$ où R représente le rayon de la particule et γ l'énergie superficielle moyenne.

Les valeurs typiques de γ étant généralement inférieures à 1 J/m², R doit être de l'ordre du nanomètre pour produire un effet non négligeable. L'énergie de surface étant positive, cette loi suggère également que la particule se trouve en compression impliquant une diminution du volume de la maille cristalline avec R. Cependant, l'effet inverse ayant déjà été observé, certains auteurs [30] ont modifié cette relation en remplaçant l'énergie de surface par une contrainte de surface pouvant être positive ou négative.

Cette interprétation est un élément de réponse mais n'est cependant pas unique. Dans le cas des oxydes métalliques, la variation de stœchiométrie en oxygène est également à prendre en compte [31–34] et plus particulièrement encore lorsque le métal présente des degrés d'oxydation variables permettant d'accommoder des variations de stœchiométrie importantes. Notamment, nous pouvons citer l'étude de Deshpande *et al.* [31] qui a montré une évolution du paramètre de maille en fonction de la taille au sein de nanoparticules de CeO₂ de tailles comprises entre 3 et 30 nm et a défini une relation entre ces deux paramètres :

$$\Delta a = 0,031D^{-0,4763}$$

Ce résultat, couplé à la mise en évidence que les échantillons contiennent du Ce³⁺ dans des proportions qui augmentent lorsque la taille des cristallites diminue, laisse ainsi penser à un lien entre la substitution du Ce⁴⁺ par le Ce³⁺ (induisant l'apparition de lacunes d'oxygènes) et les variations du paramètre de maille.

Cependant, les variations que nous venons de voir ne sont pas toujours uniformes [35–37] et plusieurs études ont été menées afin de conduire à des modèles plus précis expliquant les variations du paramètre de maille avec la taille. Nous pouvons citer les travaux de Nunes et Lin [35] qui ont mis en évidence, sur des nanocristaux de ferrite de taille distribuée autour de 5 nm, une variation des distances interréticulaires d'autant plus importante que les plans sont éloignés du centre de la particule (Figure 5).

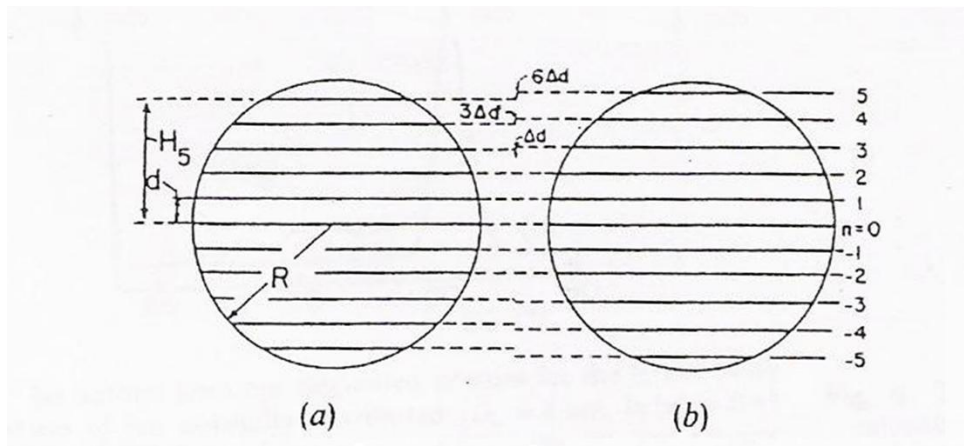


Figure 5 : Modèle de Nunes et Lin [35]. a) Cristal parfait, b) Modèle de relaxation de surface.

Cette idée a été reprise par Uemori *et al.* [36] pour des nanocristaux ferroélectriques de PbTiO_3 et BaTiO_3 , en précisant cette fois que les distances interatomiques augmentent graduellement du cœur vers la surface suivant une relation exponentielle.

Palosz *et al.* [38], quant à eux, proposent des modèles plus complexes dans lesquels les variations du paramètre sont différentes entre le cœur et la surface. Autrement dit, les relaxations, et donc les différences du paramètre de maille, n'interviennent que jusqu'à une certaine profondeur sous la surface laissant le cœur de la particule intacte.

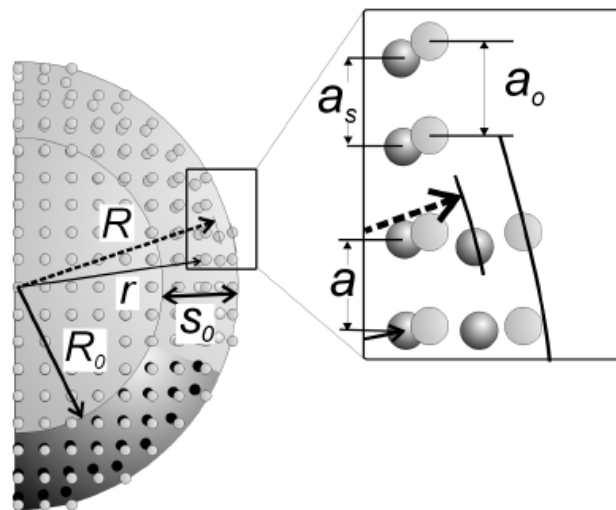


Figure 6 : Modèle cœur-coquille de nanocristaux d'après Palosz *et al.* [39].

D'autres auteurs (par exemple [5]) présentent des désordres plus particuliers qui sont encore mal déterminés mais qui diffèrent des distorsions habituelles du réseau que nous pouvons avoir dans un matériau présentant des dislocations.

Ces diverses observations sur la structure des nanoparticules ont été réalisées expérimentalement. Mais des méthodes théoriques ont également mis en évidence des modifications structurales apparaissant avec la faible taille des particules. Par exemple, dans le cas d'une étude sur des nanoparticules de TiO₂ anatase en fonction de la taille et de la température [13], une anomalie dans le calcul des densités de charge électronique a été attribuée à une distorsion des octaèdres présents à la surface du matériau. De la même manière, c'est en étudiant à l'aide de calculs *ab initio* la configuration adoptée par des particules de TiO₂ anatase constituées de 105 à 1365 atomes, que Barnard *et al.* [40] ont établi un lien entre les densités de charge électronique et quelques particularités structurales comme la présence de liaisons pendantes à la surface du matériau. La fonction de localisation électronique (ELF) leur a montré la présence d'électrons non liés aux sommets et aux arêtes de la particule. Il a aussi été constaté que la probabilité des électrons à être localisés aux sommets et arêtes est plus haute qu'au centre des faces.

Plusieurs éléments permettent d'expliquer toutes les modifications structurales que nous venons de citer. Certains ont déjà été cités dans le cas de la variation du paramètre de maille (différence de pression à la surface, stoechiométrie en oxygène).

Malgré le peu d'informations structurales disponibles aujourd'hui, il est habituellement admis que la surface des nanoparticules joue un rôle très spécifique sur les modifications de la structure. Lorsqu'une particule présente une taille importante, la surface devient négligeable comparée au volume de la particule. Au contraire, plus une particule est petite, plus sa surface est importante devant le volume total. Son rôle ne peut donc plus être négligé. Lorsque la taille des matériaux diminue, la proportion d'atomes situés en surface d'une particule augmente considérablement. Tjong *et al.* [41] montrent par exemple que pour des nanocristaux hypothétiques formés d'un atome central et de couches atomiques successives, la fraction d'atomes de surface varie de 35%, 45%, 52% à 63 % pour des agrégats comportant 1415, 561, 309 et 147 atomes respectivement (soit entre 7 et 1 couche(s) autour de l'atome central). L'énergie du système dépendant en partie de l'énergie de surface, il est alors évident que la recherche d'une énergie minimale passe par la minimisation de l'énergie de surface et donc la relaxation de cette dernière. Dans le cas d'un liquide (système isotrope), la forme d'équilibre la plus simple correspondant à une énergie de surface minimale est une sphère, mais cela se complique pour les solides cristallins pour lesquels l'énergie de

surface est une grandeur anisotrope. La forme possédant l'énergie minimale, un polyèdre, est trouvée en utilisant les plans d'énergie de surface la plus basse [42]. Wulff, en particulier, a longuement étudié les polyèdres se formant préférentiellement dans les cristaux [43].

De plus, la surface est une source d'anharmonicité des vibrations de réseaux induisant des déplacements permanents non négligeables des atomes placés à sa proximité, *i.e.* ces derniers sont relativement libres de s'écarter des positions idéales du réseau cristallin à cause du nombre limité de proches voisins. La manière dont la surface d'une nanoparticule va se relaxer dépend de quelques facteurs. Parmi ceux-ci, la présence de liaisons pendantes (liaisons non satisfaites) n'est pas favorable énergétiquement et une relaxation structurale permet d'en diminuer le nombre.

L'environnement externe est également un facteur important. Gurin *et al.* [8] ont ainsi montré l'effet des molécules pouvant être adsorbées à la surface d'une particule à travers l'observation de quelques propriétés de nanoparticules de CdS possédant des atomes d'hydrogène à la surface. Des modifications concernant le gap HOMO-LUMO et les longueurs de liaisons se sont alors opérées. Concernant ces dernières, il a été remarqué que bien que très différentes entre une particule nanométrique et un cristal massif, elles tendent à perdre cette différence lorsque la nanoparticule est stabilisée par les atomes d'hydrogène. Les diverses recherches sur l'effet de la passivation de la surface [8, 44] s'accordent sur un fait : la stabilisation du système entier grâce à la passivation. De plus, la structure est suffisamment ordonnée pour être assimilée à une structure connue. Les molécules adsorbées en surface jouent un rôle de « cage » pour la particule, l'empêchant de bouger autant qu'elle l'aurait fait si elle avait été complètement libre. Cependant, cela ne signifie pas que la phase stabilisée est forcément identique à la phase stable du cristal macroscopique, comme en attestent les travaux sur des nanofils de ZnO de Schmidt et Miwa [44], qui ont montré que sans atomes d'hydrogène à la surface, la phase wurtzite est la plus stable aussi bien dans le cristal massif que dans la nanoparticule, mais qu'une fois la surface passivée par des atomes d'hydrogène, la nanoparticule adopte une structure de type graphite.

Nous pouvons citer un dernier point important dû à la relaxation de la surface : la stabilisation de phases métastables. En effet, les synthèses d'oxydes métalliques conduisent souvent à la formation de matériaux structurellement différents des phases

thermodynamiquement stables [45]. Citons plusieurs exemples de ce phénomène. Dans le cas de l'alumine, il a été remarqué la formation de nanocristaux de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à la place de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui est pourtant la phase thermodynamiquement stable dans les conditions de température et pression standards [46]. Le sulfure de zinc, quant à lui, se trouve dans sa variété wurtzite à l'échelle nanométrique et sous sa variété blende à l'échelle macroscopique [47]. Enfin, cet effet est également remarqué sur les deux oxydes métalliques faisant l'objet de notre étude : à température ambiante, l'oxyde de titane est stabilisé sous sa variété anatase. Pourtant, à l'échelle nanométrique, nous observons la formation de rutile, phase normalement stable à haute température [20, 48]. En ce qui concerne la zircone, il est habituel de former des nanocristaux de zircone tétragonale dans les conditions de température et pression standards alors que la variété thermodynamiquement stable est la variété monoclinique [49].

Dans le cas de ZrO_2 , plusieurs explications ont été proposées pour expliquer la stabilisation de la phase tétragonale à l'échelle nanométrique [50] : les impuretés, la présence de vapeur d'eau dans le système, les lacunes d'oxygène, etc. Cependant, l'explication prépondérante est la différence d'énergie de surface entre deux polymorphes. Une étude [51] a ainsi montré que l'enthalpie de surface de la phase monoclinique de la zircone est supérieure à celle de la phase tétragonale. Quand la taille des nanoparticules diminue, la surface spécifique et sa contribution dans l'enthalpie totale du système deviennent plus importantes. A l'échelle nanométrique, afin de stabiliser l'enthalpie du système, la zircone tend donc vers la variété tétragonale. La Figure 7, d'après [51], montre l'évolution de l'enthalpie totale avec l'augmentation de la surface spécifique, *i.e.* la diminution de la taille des particules. Nous pouvons noter que la zircone amorphe est plus stable que la zircone tétragonale pour des valeurs de surface spécifique relativement importantes.

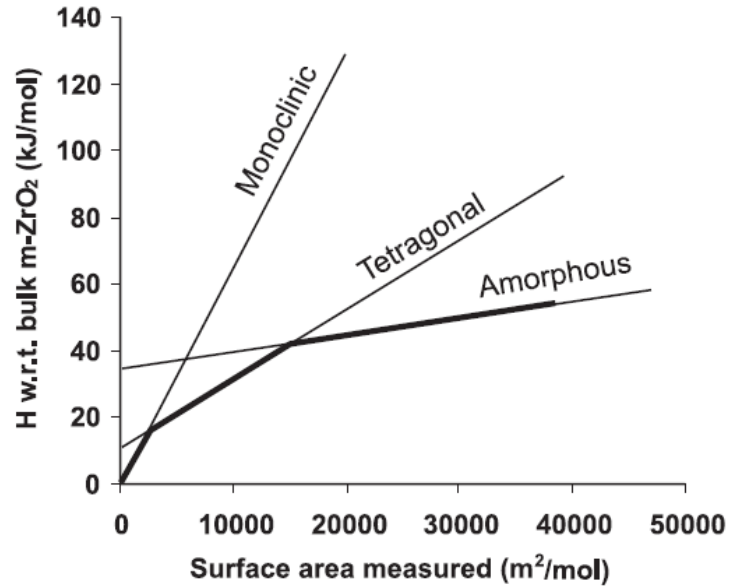


Figure 7 : Enthalpies pour les phases monoclinique, tétragonale et amorphe de la zirconie en fonction de la surface spécifique [51]. En ligne noire épaisse, les phases énergétiquement stables.

Des résultats similaires ont permis d'expliquer la stabilisation de phases métastables dans le cas d'autres matériaux tels que l'alumine [45] ou l'oxyde de titane [48] (Figure 8).

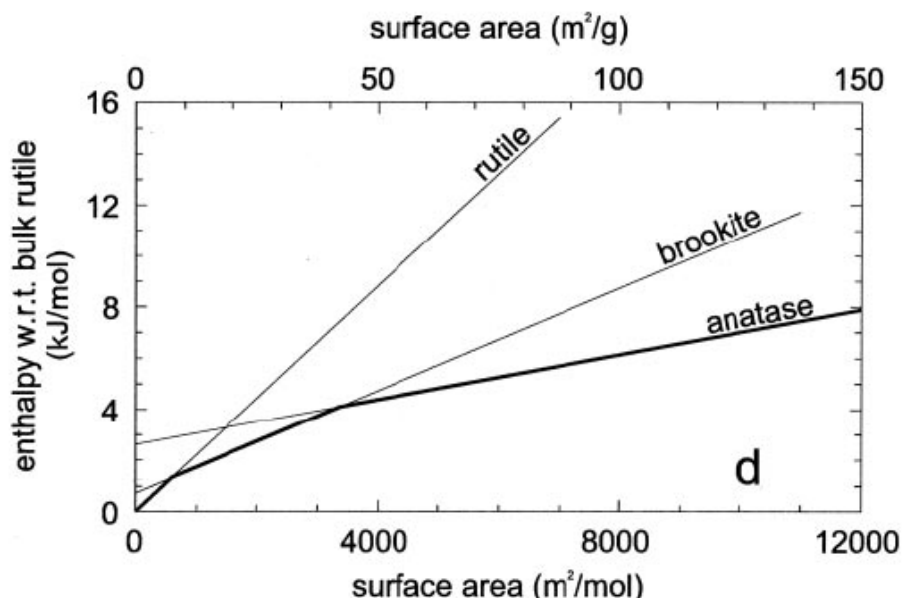


Figure 8 : Enthalpies pour les phases rutile, brookite et anatase de l'oxyde de titane en fonction de la surface spécifique [48]. En ligne noire épaisse, les phases énergétiquement stables.

Farrell [47], quant à lui, a tenté d'expliquer la formation de nanoparticules de TiO_2 anatase en les comparant avec les semi-conducteurs qui adoptent une architecture de type wurtzite à la place de la structure blende qui est normalement la plus stable. Cela

est en partie dû au fait que les nanoparticules de type wurtzite ont généralement moins de liaisons pendantes que les autres. En voulant minimiser l'énergie, le système va donc se diriger vers une configuration où l'on minimise le nombre de liaisons pendantes. Cela augmente le nombre de liaisons entre plus proches voisins et donc la stabilité des particules. Les liaisons pendantes jouent donc un rôle essentiel dans la reconstruction de la surface.

III. Problématique de la détermination structurale de nanocristaux

Nous avons précisé les principales modifications structurales qui ont pu être observées au sein des nanoparticules ainsi que les facteurs permettant d'expliquer l'existence de ces modifications. La détermination structurale est donc primordiale pour obtenir des informations sur des propriétés de nanocristaux. Malheureusement, les modifications structurales induites par un effet de taille sont très difficiles à mettre en évidence expérimentalement [6]. Actuellement, déterminer l'arrangement atomique dans des matériaux nanostructurés ou amorphes, quantitativement et avec une bonne précision, reste encore difficile et attire un nombre important de recherches sur le sujet [52]. Nous expliquons dans la partie qui suit les problèmes rencontrés ainsi que les méthodes actuellement utilisées pour obtenir des informations.

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées afin d'obtenir des informations sur les nanocristaux. Notamment, nous pouvons citer les méthodes spectroscopiques et de résonance comme la résonance magnétique nucléaire (RMN), les spectroscopies EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), infrarouge ou Raman, qui fournissent des informations sur la géométrie moléculaire, le nombre d'atomes, l'environnement de ceux-ci, etc. La microscopie électronique, quant à elle, permet d'obtenir des images résolues à l'échelle atomique permettant de visualiser des plans ou rangées atomiques pour de très petits objets.

Ces méthodes sont complémentaires et ne permettent pas toutes d'obtenir des informations structurales complètes et univoques. Certaines d'entre elles sont bien adaptées à l'étude des nanocristaux, d'autres beaucoup moins. La microscopie électronique par exemple, permet de mesurer la forme et la taille des nanoparticules et met en évidence la présence de défauts plans ou linéaires [53–55]. En contre partie, c'est

une méthode d'analyse locale, bidimensionnelle, qui nécessite une préparation d'échantillon particulière, ce qui la rend difficile à mettre en œuvre. De plus, elle n'est pas très adaptée à la mesure de faibles déplacements atomiques. En ce qui concerne l'EXAFS, c'est une technique puissante qui permet d'obtenir des informations sur l'ordre locale d'un élément particulier [56, 57]. Cependant son accès est assez restreint puisqu'elle nécessite un rayonnement synchrotron uniquement disponible sur grands instruments. La spectroscopie Raman permet d'avoir des informations sur l'ordre local d'une structure mais l'étude des effets de la petite taille des grains sur les spectres Raman est extrêmement récente et n'est pas encore très bien définie [58–60]. Billinge et Levin [61] dressent une liste de ces différentes techniques en indiquant si elles permettent une détermination directe ou indirecte de la structure et si ce sont des méthodes globales ou locales.

Sans aucun doute, jusqu'à maintenant ce sont les méthodes de diffraction des rayons X (DRX) qui ont été les plus utilisées pour la détermination structurale de nanocristaux. Ces méthodes présentent l'avantage d'être non-destructives et relativement simples à mettre en œuvre. Les premières observations relatives aux modifications structurales de nanocristaux d'oxyde métallique remontent à la fin des années 60. En 1969, Guilliatt *et al.* [23, 24] ont utilisé la DRX pour mettre en évidence les variations du paramètre de maille dont nous avons parlé précédemment. C'est également cette méthode qu'ont utilisée Deshpande *et al.* [27] lorsqu'ils ont déterminé une loi permettant d'estimer la variation du paramètre de maille en fonction de la taille des particules ($\Delta a = 0,031D^{-0,4763}$). Ces variations, attribuées à des effets de relaxation de surface, ont été mises en évidence par des études fines des profils de raies de DRX. Ces derniers contiennent beaucoup d'informations sur la taille des cristallites mais également sur les distorsions réticulaires non uniformes et les fautes d'empilement présentes au sein des cristallites. C'est cette étude des profils de raies qui a permis à Nunes et Lin [35] ainsi qu'à Uemori *et al.* [36] de proposer les modèles que nous avons détaillés dans la deuxième partie de ce chapitre. Notamment, dans le cas des travaux de Uemori *et al.* [36], le modèle proposé induit une modification du profil de raie et en particulier des pieds. Il permet d'expliquer l'évolution du paramètre de maille avec la taille des grains sans faire intervenir la loi de Laplace. L'amplitude des relaxations est estimée à 9% (mesurée par rapport au paramètre de maille du matériau massif) dans le cas de PbTiO_3 .

Les travaux les plus aboutis en suivant ce type de démarche sont ceux de Léoni et Scardi [37]. Dans leur modèle, les décalages des plans réticulaires par rapport aux positions non relaxées suivent une relation exponentielle. Ces déplacements sont dépendants des directions cristallographiques de sorte qu'ils soient compatibles avec le réseau cristallin de la particule. Ce modèle de relaxation est donc réellement tridimensionnel avec toutefois les mêmes effets de relaxation pour toutes les directions. L'autre point important de ce modèle est qu'il tient compte des effets de distribution en taille (log-normale) des cristallites, de la présence de dislocations et enfin de la modification du profil de raie due à l'instrument. Ce modèle complet a été appliqué au cas des nanocristaux sphériques de CeO₂ de taille moyenne d'environ 4,5 nm [62]. Ce type de méthode puissante présente cependant des limites. En effet, tous les types de défauts structuraux (taille, relaxation, dislocations, etc) influencent le profil des raies de diffraction. Même si leurs effets ne sont pas rigoureusement identiques, ils sont cependant corrélés et l'on peut légitimement s'interroger sur la capacité d'une telle méthode à séparer ces effets. Ce problème devient d'autant plus prononcé que l'élargissement prépondérant est dû à la très petite taille des cristallites ne laissant qu'une petite part aux effets de relaxation de surface et autres défauts.

Enfin nous pouvons revenir sur les travaux de Palosz *et al.* [38] qui ont proposé en 2005 un modèle cœur/coquille. Pour cela, ils se sont également appuyés sur la DRX. Dans un premier temps, ils ont calculé les diagrammes de diffraction théoriques correspondant à des particules cœur/coquille de dimensions allant de 3 à 8 nm pour ensuite les analyser de façon conventionnelle. Ils utilisent pour cela la formule de Debye (expression (3)) où f_j et f_k sont les facteurs de diffusion atomique des atomes j et k , Q est la norme du vecteur de diffusion (expression (4)) et r_{jk} la distance entre les atomes j et k .

$$I(Q) = \sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad (3)$$

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

Les résultats obtenus montrent plusieurs choses. Les paramètres de maille obtenus par affinement par la méthode de Rietveld présentent des différences avec celui ayant servi à construire le nanocristal. Ces différences sont d'autant plus marquées que le cristal construit est petit. Il devient alors intéressant d'introduire une nouvelle notion de

paramètre de maille apparent, a_p (pour « apparent lattice parameter » en anglais). Le matériau étant cubique, la position d'une seule raie suffit pour déterminer le paramètre de maille apparent du nanocristal. Les auteurs observent alors que le paramètre de maille apparent obtenu dépend de la raie choisie pour le calculer. L'écart est en outre d'autant plus grand que la raie considérée se situe aux faibles valeurs de Q . Cette constatation montre que la loi de Bragg n'est rigoureusement valable que pour un réseau cristallin parfaitement périodique. Ce type d'effet a été mis en évidence expérimentalement sur rayonnement synchrotron dans le cas de nanoparticules de SiC de dimensions allant de 3 à 8 nm. Cela a permis aux auteurs de proposer ce type de modèle cœur/coquille pour décrire les nanocristaux réels. Cette analyse bien qu'intéressante est difficilement transposable. Elle nécessite à la fois des cristaux de symétrie cubique et une très grande précision de mesure de la position des raies car les déplacements attendus sont très faibles (quelques millièmes de degré).

L'utilisation de la fonction de Debye, bien que rare, est bien adaptée à l'étude de ces petits objets. Cette fonction permet en effet de calculer le diagramme de diffraction exact de l'objet sans faire la moindre approximation (le diagramme n'est pas décomposé en raies de diffraction). De plus, son évaluation est tout à fait raisonnable lorsque le nombre d'atomes est faible comme c'est le cas pour les nanocristaux. Kumpf *et al.* [9, 10] ont utilisé cette fonction pour calculer le diagramme de diffraction correspondant à des clusters construits à partir d'une structure moyenne modifiée. Des relaxations (évolution uniforme des distances interréticulaires dans les cristaux) et des fautes d'empilement ont été introduites pour expliquer les données de diffraction de nanocristaux de CdS et ZnS de taille inférieure à 5 nm. Notons que ce type d'approche a été également utilisée pour des nanocristaux métalliques [63].

Les différentes méthodes que nous venons de citer ont pour point commun de toutes utiliser des techniques classiques de DRX. L'analyse des données se fait dans l'espace réciproque. Ces techniques ne permettent pas d'obtenir des informations structurales directes sur les nanocristaux telles que les distances interatomiques, les coordinences, l'ordre local et l'arrangement à plus longue distance. C'est l'étude indirecte des défauts structuraux (relaxation de surface, dislocations, fautes

d'empilement...) traités comme une perturbation de la structure moyenne et généralement de façon statistique qui permet de proposer un modèle structural.

Une autre méthode bien plus récente de caractérisation structurale consiste à analyser les fonctions de distributions de paires (PDF) des nanocristaux obtenues par diffusion totale des rayons X (ou des neutrons). Nous définirons cette fonction et verrons comment l'obtenir dans le chapitre II de ce manuscrit. Précisons déjà maintenant qu'elle correspond à la probabilité de trouver dans l'objet étudié une paire d'atomes séparés par une longueur r . Cette méthode n'est pas récente, les premières expériences sur du sélénium amorphe datent de 1942, mais a vu l'intérêt des chercheurs s'accroître pour elle avec l'amélioration des méthodes de simulation structurale permettant de dépouiller ces fonctions, l'apparition de sources de rayonnement synchrotron intenses de courtes longueurs d'ondes mais également grâce à la mise en place de méthodes de simulation permettant d'obtenir des PDF théoriques comparables aux PDF expérimentales.

Bien que les PDF soient principalement obtenues par diffusion totale des rayons X ou des neutrons, citons une étude récente (2012) d'Abeykoon *et al.* [64] qui ont montré qu'il était possible d'obtenir des PDF de nanoparticules à partir d'analyses en microscopie électronique en transmission. Leurs travaux ont porté sur des particules d'or et des résultats très satisfaisants ont été livrés. Cette nouvelle méthode présente un avantage évident : la microscopie électronique en transmission est accessible dans de nombreux laboratoires. De plus, peu de matière est nécessaire pour une étude convenable et des films minces peuvent être analysés. Enfin, la possibilité d'obtenir en parallèle une image de l'espace réel et des données de diffraction sur la même région est un atout quant à la compréhension de la morphologie des particules.

Bien qu'augmentant assez vite, le nombre d'études structurales sur les nanocristaux (ou même matériaux nanostructurés) d'oxydes métalliques utilisant la méthode de la fonction de distribution de paires, reste encore faible. Parmi les travaux intéressants, on peut citer ceux qui concernent des nanocristaux de MgFe_2O_4 , CeO_2 ou encore ZrO_2 avec des tailles de cristallites dans la gamme 1-5 nanomètres [65–69]. Nous allons brièvement décrire l'une de ces études concernant les nanocristaux de ZrO_2 obtenus par un broyage intensif de poudre micrométrique de zircon monoclinique [68]. Les auteurs montrent plusieurs choses dans cette étude. Tout d'abord, les PDF expérimentales

(obtenues sur rayonnement synchrotron) ne peuvent être correctement modélisées (dans leur totalité) par aucune des structures des différents polymorphes de la zircone. Le désaccord le plus grand est obtenu pour les nanocristaux les plus petits (environ 2,5 nm). Ils observent également que la structure cubique reproduit la PDF aux plus grandes distances alors que le polymorphe monoclinique semble mieux expliquer les détails de la PDF aux faibles valeurs de r . Ils montrent enfin que la PDF peut être correctement reproduite en affinant un modèle structural constitué de 5x5x5 mailles élémentaires cubiques mais dont les positions atomiques varient avec les degrés de liberté du modèle monoclinique. La Figure 9 présente le résultat de leur affinement.

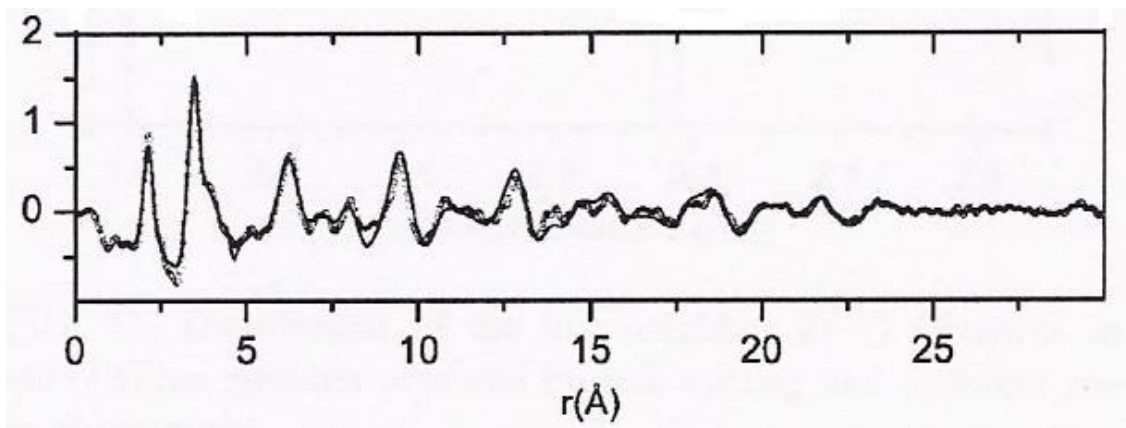


Figure 9 : Affinement d'une fonction de distribution de paires de nanocristaux de ZrO_2 d'après [68].

Si ces travaux mettent clairement en évidence que la structure locale de ces nanocristaux n'est pas correctement décrite par leur structure moyenne, on peut s'interroger sur la pertinence et les limites d'une telle méthode. En effet, cette dernière consiste en grande partie à augmenter le nombre de degrés de liberté du modèle structural (plus d'un millier pour les 1500 atomes du modèle) dans le but d'améliorer la qualité de l'affinement de la PDF. D'ailleurs l'affinement, bien que bon, n'est pas parfait, en particulier dans la zone entre 3 et 15 Å.

Ces travaux, qui constituent actuellement l'état de l'art pour la caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques, montrent bien que des efforts de recherche sont encore nécessaires dans ce domaine. Cela souligne en outre la nécessité d'utiliser des méthodes ne reposant pas uniquement sur les données expérimentales. C'est le cas des méthodes de simulation à l'échelle atomique telles que la dynamique moléculaire ou les calculs de chimie quantique *ab initio*. L'idée de coupler des techniques expérimentales avec des méthodes théoriques (« complex modeling »)

émerge depuis quelques années, notamment avec l'amélioration des outils informatiques permettant la résolution de calculs complexes. Billinge [52] en a fait une représentation schématique que nous pouvons voir sur la Figure 10.

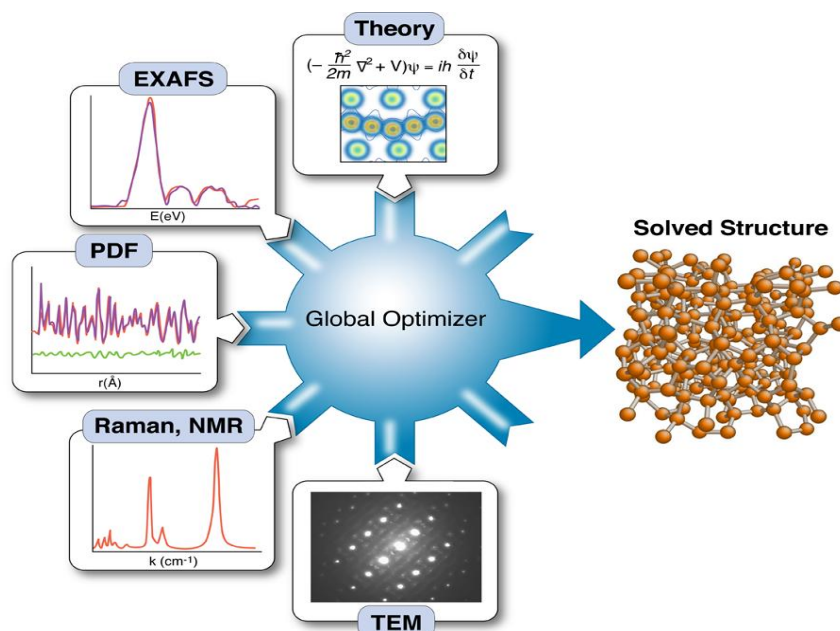


Figure 10 : Schéma du « complex modeling » d'après Billinge [52]

Cette méthode consiste à incorporer des données à la fois expérimentales et théoriques dans un schéma d'optimisation globale et déterminer ainsi la structure du matériau considéré. Ces dernières années, un grand nombre de méthodes basées sur l'affinement de données expérimentales ont été développées. Nous pouvons citer entre autres la méthode Monte-Carlo inverse ou encore les méthodes utilisant des potentiels empiriques. Un exemple de cette complémentarité dans les méthodes d'analyse a été montré par Cliffe *et al.* [70]. Ayant vu que l'un des problèmes qui résidait dans l'utilisation des données PDF était la possibilité d'obtenir différents modèles structuraux présentant pourtant les mêmes données PDF, ils ont alors imaginé une solution : utiliser des informations obtenues par spectroscopie, notamment le nombre et l'environnement des atomes, comme contraintes supplémentaires pour guider l'affinement des structures à partir des PDF. Ils ont ainsi ajouté un terme prenant en compte une déviation trop importante de l'environnement atomique d'atomes équivalents. Ils ont illustré cette idée à partir de trois exemple : C_{60} , α -Si et α -SiO₂ et ont montré que grâce à cet ajout, ils obtenaient une bonne solution pour chaque système, ce qui n'avait pas été possible jusque là. Billinge [52] reprend cette idée en ajoutant un rayon ionique dans les contraintes et obtient des effets similaires, c'est-à-dire une amélioration de la solution finale. Juhás et al [71] ont quant à eux montré l'intérêt de combiner les méthodes de

simulation avec les données PDF dans le cas du fullerène C_{60} en développant un algorithme génétique.

Cette nouvelle manière d'aborder la problématique de la détermination structurale, bien que prometteuse, reste encore peu utilisée. Cela est principalement dû à la difficulté d'obtenir des modèles théoriques adéquats pour expliquer les données expérimentales. Dans ce travail de thèse, nous avons tenté d'utiliser ce type d'approche avec la diffusion totale des rayons X et des méthodes de simulation pour expliquer les modifications structurales ayant lieu dans des nanoparticules d'oxydes métalliques.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales et méthodes de simulation

L'objet de ce chapitre est de présenter les différentes techniques expérimentales et méthodes de simulation numériques utilisées dans ce travail. Nous commençons par la microscopie électronique en transmission et la diffraction des rayons X sur poudres. Ces techniques apparaissent dans le chapitre suivant consacré à la synthèse des nanoparticules et ont principalement servi à vérifier la nature des phases synthétisées et à déterminer la morphologie des nanoparticules. Nous abordons ensuite plus en détail la diffusion totale des rayons X qui a été largement utilisée pour caractériser la structure des nanoparticules, résultats présentés dans le chapitre V. Enfin, nous présentons les méthodes de simulation à l'échelle atomique empiriques et *ab initio* mises en œuvre pour la construction de modèles structuraux nanocristallins, à savoir la dynamique moléculaire, l'algorithme génétique et la relaxation structurale. Nous donnons également une brève description des programmes utilisés et de leurs paramètres de contrôle.

I. Techniques expérimentales

1. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée dans notre travail pour obtenir des informations sur la forme et la taille des nanoparticules. C'est une technique dont le principe et les applications sont parfaitement documentés. Elle est notamment très bien décrite dans [72]. Rappelons simplement que son principe consiste à irradier un échantillon de faible épaisseur par un faisceau d'électrons (souvent) parallèle d'énergie supérieure à 100keV et de recomposer une image à l'aide de lentilles électromagnétiques à partir des faisceaux transmis (diffusés et diffractés) (Figure 11). Le faisceau incident est formé à l'aide de lentilles « condenseurs » et l'image est obtenue grâce à différentes lentilles situées après l'échantillon dans la colonne du microscope, en particulier la lentille « objectif » qui focalise les faisceaux transmis dans le plan focal image. En jouant sur une lentille intermédiaire, il est alors possible de faire apparaître à

l'écran soit l'image agrandie de l'objet, soit le diagramme de diffraction. Dans ce travail nous avons utilisé un microscope JEOL JEM-2100F de haute résolution (200 kV).

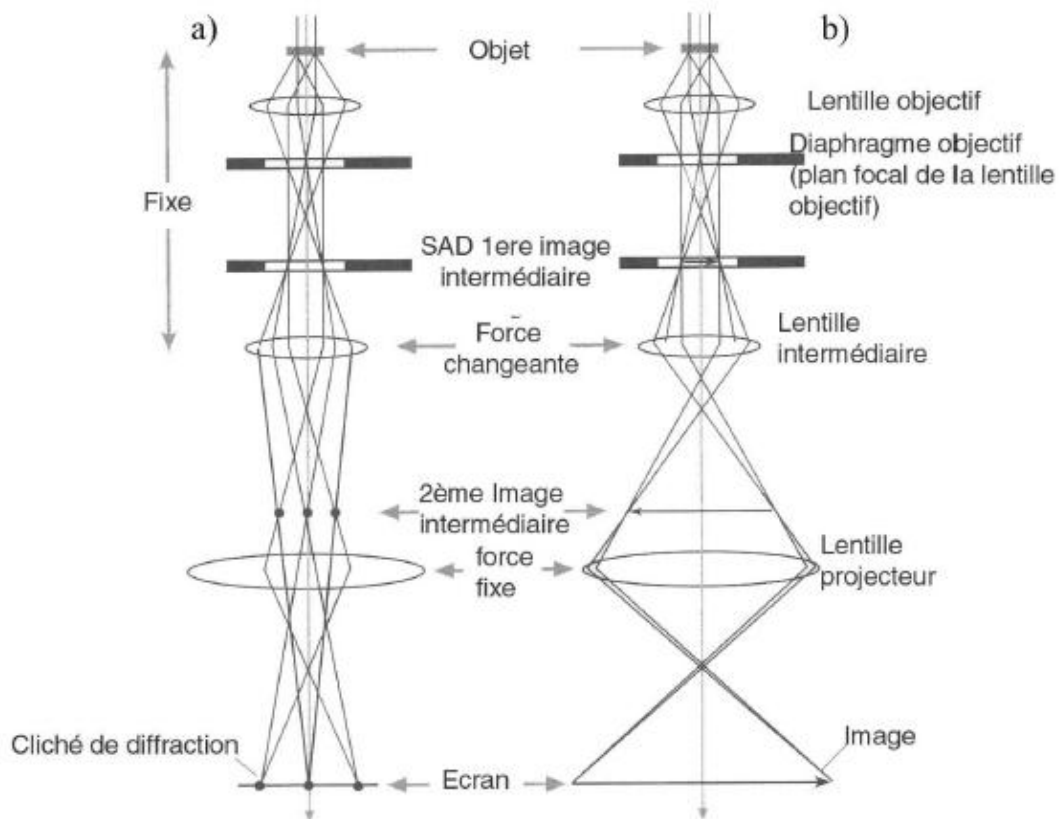


Figure 11 : Schéma du trajet des électrons dans le microscope. Comparaison entre le mode diffraction (a) et le mode image (b).

La préparation des échantillons est généralement une étape délicate en microscopie électronique en transmission. Cela a été également le cas pour nous. De nombreux essais ont dû être faits pour réussir à déposer une quantité optimale de nanoparticules de façon suffisamment dispersée sur la grille porte-échantillon. Une quantité trop importante de nanoparticules déposée sur la grille ou la formation d'agrégats rendaient impossible l'observation de particules isolées. A l'inverse la quantité pouvait être tellement faible que rien n'était visible sur la grille, la limite entre ces deux extrêmes étant plutôt difficile à situer.

Nous avons été amenés à déposer à la fois des nanoparticules en suspension et de la poudre (sèche). Dans le premier cas, nous avons utilisé une grille constituée d'une ossature en cuivre sur laquelle repose une membrane fine de carbone. Nous avons réalisé une dilution de la suspension dans un mélange de chloroforme et d'acide oléique, ce dernier jouant le rôle de dispersant. La difficulté résidait dans le choix des quantités à utiliser. L'absence de particules visibles au MET, caractéristique d'une trop forte dilution

de la suspension, nécessitait une réduction du volume de chloroforme. Au contraire, dans le cas d'une dilution trop faible, les particules formaient des agrégats et nous augmentions alors à la fois la quantité de chloroforme et d'acide oléique. Une proportion de trois gouttes d'acide oléique pour 20mL de chloroforme a généralement donné de bons résultats. Une goutte de suspension diluée était alors déposée sur la grille de microscopie, laquelle était séchée à l'air libre ou à l'étuve afin d'évaporer le chloroforme. Pour les observations sur poudre sèche, nous avons choisi une technique différente. Tout d'abord, nous avons utilisé une membrane à trous (Figure 12) à la place de la membrane fine de carbone. Ensuite, les nanoparticules ont été dispersées en induisant une déflagration produite lors de l'arrachement du piston d'une seringue, la poudre étant déposée au sommet du piston. La déflagration génère alors un nuage de poudre au sein de la seringue. Cette dernière étant placée au-dessus de la grille, les grains se déposent par gravité. La quantité de poudre se déposant sur les grilles n'étant pas bien contrôlée, la présence d'agglomérats n'était pas facile à éviter.

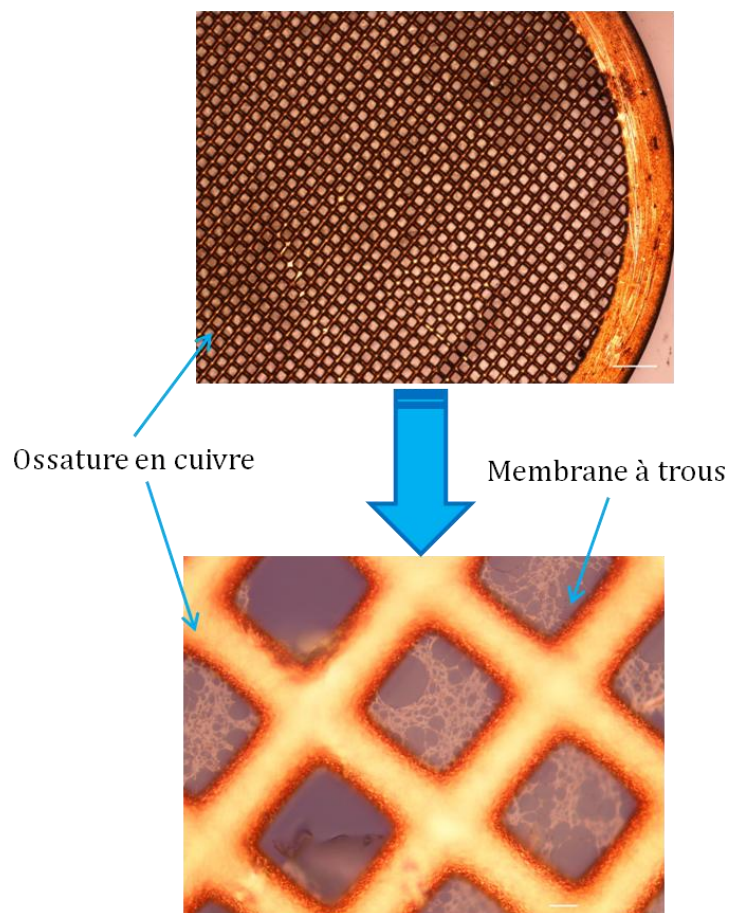


Figure 12 : Grille de microscopie électronique en transmission constituée d'une grille en cuivre et d'une membrane à trous en carbone.

2. Diffraction des rayons X sur poudre et affinement de Rietveld

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) a été utilisée dans ce travail pour identifier les phases synthétisées, les doser dans le cas de systèmes présentant plusieurs phases et obtenir la taille des cristallites, *i.e.* des nanoparticules. Cette technique est également très connue et on peut se reporter au livre de B.E. Warren *X-ray diffraction* [73] pour avoir à la fois une présentation générale des méthodes et leurs développements théoriques. Rappelons ici simplement que le principe de la diffraction sur poudre consiste à irradier un échantillon polycristallin avec un faisceau de rayons X (quasi)monochromatique et de mesurer l'intensité diffusée par l'échantillon sous un angle 2θ en particulier les directions et intensités des faisceaux diffractés. L'ensemble des raies de diffraction et le fond continu constituent le diagramme de diffraction de l'échantillon, lequel est non seulement caractéristique de la structure du composé (métrique et symétrie du réseau cristallin, nature et position des atomes dans la maille) mais aussi de sa microstructure en particulier la taille des cristallites et les microdéformations.

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre Brucker D8 Advance de type Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ muni d'un tube à rayons X scellé à anode de cuivre et d'un monochromateur avant en germanium de type Guinier/Johansson taillé selon les plans (111). Ce dernier permet de travailler avec le rayonnement monochromatique K_{α_1} (1,5406 Å) du cuivre.

Le traitement des données a été effectué à l'aide de la méthode de Rietveld [74]. Cette méthode permet de s'affranchir en partie du problème de superposition des raies induit par leur fort élargissement (conséquent à la très petite taille des cristallites dans nos échantillons). Son principe consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés un diagramme de diffraction calculé à partir d'un modèle structural et microstructural aux données expérimentales. Cette méthode d'ajustement global est bien connue et une description précise en est faite dans *The Rietveld Method* de R. A. Young [75]. L'affinement proposé dans ce travail a été réalisé grâce au logiciel Fullprof [76], les paramètres ajustés étant : les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs de déplacement atomique, les facteurs d'échelle, le fond continu et enfin les paramètres de profil de raies.

Nous allons ici préciser brièvement la méthode utilisée pour l'évaluation de la taille des nanoparticules. Celle-ci repose sur la mesure de l'élargissement des raies de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Scherrer (l'élargissement est inversement proportionnel à la taille des cristallites) [73]. L'élargissement des raies incluant également des effets de microdéformations réticulaires, les effets de taille et de microdéformations doivent être séparés. Avec le logiciel Fullprof, cette séparation est effectuée selon une méthode équivalente à celle de la fonction de Voigt (convolution exacte d'une fonction gaussienne et d'une fonction Lorentzienne) de Langford [77]. Le profil de raie n'est pas une fonction de Voigt exacte mais son approximation courante, *i.e.* une pseudo-Voigt (profil n°7 dans Fullprof), combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction Lorentzienne :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta)$$

avec,

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right)^{-1}$$

et

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln(2)}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right)$$

où 2θ et $2\theta_h$ sont respectivement l'angle de diffusion mesuré et la position de la raie de diffraction. La largeur H de la raie dépend des contributions gaussienne et lorentzienne H_G et H_L définies par :

$$H_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

Les paramètres U , V , W , Z , X et Y sont des paramètres pouvant être affinés. Z et Y correspondent aux paramètres d'élargissement Gaussien et Lorentzien dus à l'effet de la taille. U et X , quant à eux, sont caractéristiques des microdéformations. Les paramètres V et W n'ont pas de signification microstructurale et représentent plutôt les effets de la résolution instrumentale du montage. Celle-ci étant de l'ordre de quelques centièmes de

degré 2θ , elle est complètement négligeable par rapport à l'élargissement induit par l'échantillon et n'a donc pas été prise en compte. Par conséquent les paramètres V et W ont été fixés à 0 et seuls les paramètres U , Z , X et Y ont été affinés. Les valeurs affinées de Z et Y permettent d'obtenir l'élargissement des raies induit par l'effet de taille et d'obtenir finalement, via la loi de Scherrer, la taille des particules.

3. Diffusion totale des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X (ou des neutrons d'ailleurs) que nous venons de présenter est principalement focalisée sur la mesure précise des positions et des intensités des pics de Bragg et donc sur la structure moyenne de l'échantillon (la position des pics dépend de la métrique du réseau cristallin alors que les intensités fournissent des informations sur les positions moyennes des atomes dans la maille). En revanche, aucune attention n'est portée sur le fond continu du diagramme de poudre. Ce fond continu contient pourtant le signal de diffusion diffuse provenant de l'échantillon et caractérisé par une structuration (oscillations de faibles amplitudes par exemple). Ce signal étant caractéristique des écarts de la structure réelle par rapport à la structure moyenne, il nous livre ainsi également des informations structurales pertinentes, notamment sur la nature du désordre présent dans la structure [6, 73, 78]. Dans le cas des nanomatériaux, l'ordre local ne pouvant pas être décrit correctement par sa structure moyenne (*cf.* Chapitre I), il est donc indispensable de prendre en compte le signal de diffusion diffuse dans la mesure. C'est ce que l'on fait avec la diffusion totale des rayons X dont le principe consiste à mesurer précisément l'ensemble du signal de diffusion, *i.e.* les pics de Bragg (diffusion de Bragg) et la diffusion diffuse. Ces mesures permettent notamment d'accéder à la fonction de distribution de paires (PDF) du matériau étudié.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, cette technique a pendant longtemps été le seul moyen d'obtenir des informations structurales à courte et moyenne distances dans les verres et les liquides et ce n'est qu'assez récemment, dans les années 80, qu'elle a été appliquée aux solides cristallins sous l'impulsion des travaux d'Egami et Billinge [6]. Cette évolution a été favorisée par la disponibilité de sources de rayonnement synchrotron intenses de courtes longueurs d'ondes qui ont permis d'obtenir des PDF de bonne qualité, et par l'amélioration des méthodes de simulations structurales

permettant de dépouiller ces fonctions. Une revue complète de la diffusion totale est donnée dans le livre de Egami et Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials* [6]. Nous allons préciser ici le cadre théorique de la diffusion totale des rayons X en soulignant les grandeurs auxquelles elle permet d'accéder, puis présenter la manière dont nous avons fait les mesures au SPCTS pour obtenir les PDF des échantillons décrits dans le chapitre III.

a) *Éléments de théorie*

i. *Diffusion de Bragg et diffusion diffuse*

Lors d'une expérience de diffusion totale, nous cherchons à mesurer la section efficace différentielle de diffusion élastique $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ de l'échantillon dans les directions définies par le vecteur de diffusion \vec{Q} . Cette section efficace représente le nombre de photons diffusés élastiquement par unité de temps sous un angle solide $d\Omega$. Le vecteur \vec{Q} est défini par $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$ où $\vec{k}_{initial}$ et \vec{k}_{final} représentent respectivement les vecteurs d'ondes des ondes diffusées et incidentes (Figure 13).

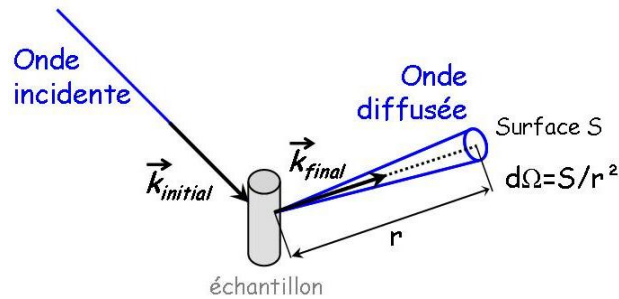


Figure 13 : Grandeurs associées au phénomène de diffusion des rayons X.

Ce vecteur a pour norme $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident, et θ la moitié de l'angle de diffusion 2θ . L'expression (5) donne l'amplitude de l'onde diffusée dans une direction \vec{Q} , où N représente le nombre d'atomes dans l'échantillon, f_j le facteur de diffusion de l'atome j et \vec{r}_j le vecteur position de cet atome.

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{Q}\vec{r}_j} \quad (5)$$

La section efficace différentielle de diffusion élastique mesurée dans une direction \vec{Q} est donnée alors par la moyenne du carré de l'amplitude diffusée [79, 80] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \langle A(\vec{Q})A^*(\vec{Q}) \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k^* \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \rangle \quad (6)$$

Nous pouvons noter que l'intensité ainsi définie, ne fournit pas d'informations directes sur les positions atomiques mais nous renseigne sur les vecteurs interatomiques $\vec{r}_j - \vec{r}_k$.

Lorsqu'une structure cristalline moyenne (un réseau cristallin) peut être définie et que seul le désordre de déplacement est considéré, il est pratique de décomposer le vecteur position de l'atome j selon :

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\delta}_j$$

où \vec{R}_j représente la position moyenne de l'atome j dans la structure (c'est-à-dire la position idéale) et $\vec{\delta}_j$ l'écart par rapport à cette position moyenne. L'expression (6) peut alors s'écrire différemment :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k)} \rangle \quad (7)$$

Soit u_j la projection du vecteur $\vec{\delta}_j$ sur le vecteur de diffusion, cette expression devient alors :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle$$

Elle peut se réécrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = I_B(\vec{Q}) + I_D(\vec{Q}) \quad (8)$$

où $I_B(\vec{Q})$ et $I_D(\vec{Q})$ représentent respectivement la diffusion de Bragg et la diffusion diffuse, d'expressions :

$$I_B(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_k} \rangle$$

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} (\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_k} \rangle)$$

Les différents termes de cette expression sont illustrés par la Figure 14 dans le cas d'une expérience sur échantillon polycristallin. La diffusion de Bragg peut s'écrire sous sa forme habituelle en cristallographie :

$$I_B(\vec{Q}) = (2\pi)^3 \frac{N_m}{V_m} \sum_{hkl} |F_{hkl}(Q)|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl})$$

V_m et N_m représentent respectivement le volume de la maille cristalline et le nombre de mailles dans le cristal. \vec{G}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque. La fonction de Dirac δ caractérise la condition de diffraction, *i.e.* la diffusion a uniquement lieu dans des directions discrètes de l'espace, définies par $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$. $F_{hkl}(Q)$ est le facteur de structure cristallographique. Il est défini par l'expression (9). Les termes x_j , y_j et z_j sont les coordonnées réduites de l'atome dans la maille, la somme s'effectuant sur tous les atomes de la maille. Le terme $\langle e^{iQu_j} \rangle$, appelé facteur de déplacement généralisé, est responsable de la diminution de l'intensité des raies de diffraction avec l'augmentation de Q .

$$F_{hkl}(Q) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \langle e^{iQu_j} \rangle \quad (9)$$

Le second terme de l'expression (8) donne lieu à une distribution continue de l'intensité diffusée dans le réseau réciproque ; il correspond à la diffusion diffuse. Il peut être séparé en deux termes ($j = k$ et $j \neq k$) :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j |f_j|^2 (1 - \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_j} \rangle) + \sum_j \sum_{k \neq j} f_j f_k^* e^{i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} (\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_k} \rangle)$$

Le premier terme de cette nouvelle expression engendre un fond diffus croissant avec Q . Il est le pendant du facteur de déplacement généralisé, c'est-à-dire que l'intensité perdue par les pics de Bragg se retrouve dans ce terme. Il tend vers $\sum_i |f_j|^2$ pour les grandes valeurs de Q (alors que les raies de Bragg ne sont plus observables). Le deuxième terme, qui contient les informations sur les corrélations des déplacements (à travers le terme $e^{iQ(u_j - u_k)}$), entraîne des modulations du fond diffus. Il est nul dans le cas où les déplacements ne sont pas corrélés (lorsque $\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle = \langle e^{iQu_j} \rangle \langle e^{-iQu_k} \rangle$).

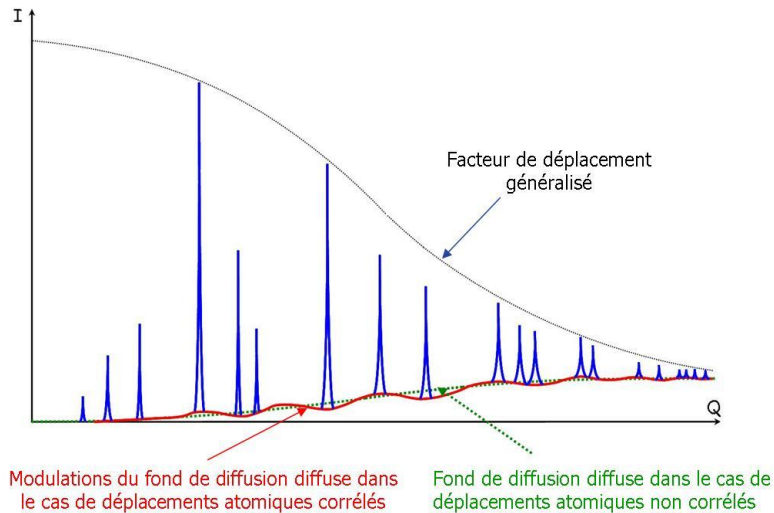


Figure 14 : Exemple d'un diagramme de diffusion totale incluant la diffusion de Bragg et la diffusion diffuse.

Nous comprenons ici aisément l'importance de mesurer l'ensemble du signal diffusé et pas seulement la diffusion de Bragg sous peine de perdre une partie de l'information sur le désordre structural présent dans l'échantillon.

ii. Fonctions de distribution de paires

Dans le cas d'échantillons isotropes, comme c'est le cas dans ce type d'étude, le signal de diffusion ne dépend que du module de \vec{Q} et non de sa direction. La relation (7) de l'intensité diffusée peut alors se mettre sous la forme simple (formule de Debye) :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k f_j f_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}}$$

qui à son tour peut être exprimée par rapport à la fonction de distribution de paires $G(r)$ du matériau à l'aide d'une transformée de Fourier en sinus :

$$Q(S(Q) - 1) = \int_0^\infty 4\pi r \rho_0 (G(r) - 1) \sin(Qr) dr$$

où ρ_0 représente la densité atomique (en atome/Å³) et $S(Q)$ est le facteur de structure ou fonction de structure (statique total) défini par :

$$S(Q) - 1 = \frac{I(Q) - \sum_j |f_j|^2}{|\sum_j f_j^2|} = \frac{I(Q)/N - \langle |f|^2 \rangle}{\langle |f|^2 \rangle}$$

Notons que $S(Q)$ ne doit pas être confondu avec le facteur de structure cristallographique $F_{hkl}(Q)$ qui représente l'amplitude diffusée par une maille cristalline.

La fonction de distribution de paire est donc obtenue expérimentalement par transformée de Fourier inverse du facteur de structure (mesuré par diffusion totale) :

$$4\pi r \rho_0 (G(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q(S(Q) - 1) \sin(Qr) dQ$$

La fonction de distribution de paires $G(r)$ représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance r . C'est une fonction monodimensionnelle qui présente des pics pour les valeurs de r égales aux distances interatomiques. La Figure 15 illustre la construction d'une telle fonction, chaque atome étant pris pour origine et la moyenne réalisée sur l'ensemble des atomes de l'échantillon.

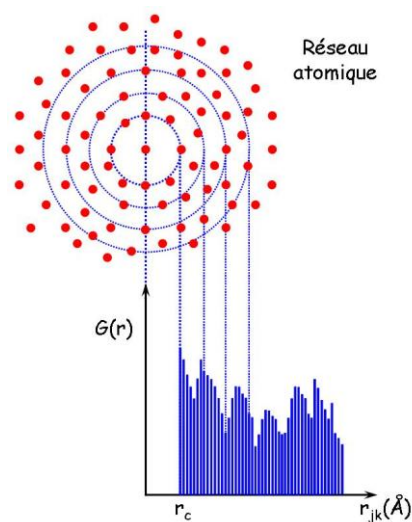


Figure 15 : Schéma représentant la construction de fonction de distribution de paires $G(r)$.

Notons que pour une distance inférieure à r_c , la fonction est nulle. Cette distance est caractéristique des plus courtes distances interatomiques présentes dans la structure. Nous pouvons également préciser que $G(r)$ converge vers 1 (en oscillant autour de cette valeur) pour les grandes valeurs de r . Chaque pic présent sur une PDF est donc directement relié à des paires d'atomes présentes dans le matériau, l'aire du pic étant proportionnelle à la probabilité de présence de la paire. La PDF est très intuitive et permet de décrire simplement l'ordre à courte et moyenne distances du matériau étudié.

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé la forme réduite de la PDF, noté $g(r)$, et définie par :

$$g(r) = 4\pi r \rho_0 (G(r) - 1)$$

Cette fonction est nulle pour $r = 0$, suit une pente négative jusqu'à $r = r_c$ et oscille autour de 0 quand $r \rightarrow \infty$. Cette fonction a pour principal avantage de bien révéler les pics de corrélation aux distances intermédiaires.

iii. Cas des systèmes polyatomiques

Dans le cas où l'échantillon contient plusieurs types d'atomes, c'est le cas dans notre étude, le facteur de structure et la fonction de distribution de paire s'expriment en fonction des grandeurs partielles $S_{\alpha\beta}(Q)$ et $G_{\alpha\beta}(r)$ représentant respectivement les facteurs de structure partiels et les fonctions de distribution de paires partielles pour les paires d'atomes de type α et β . La relation entre le facteur de structure et les fonctions partielles est alors la suivante :

$$S(Q) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

avec $\gamma_{\alpha\beta}$, coefficient de Faber-Ziman, défini par :

$$\gamma_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha f_\beta^*}{|\langle f \rangle|^2}$$

où c_α et c_β représentent les concentrations atomiques des espèce α et β et f_α et f_β leur facteurs de diffusion atomique respectifs.

De façon analogue, nous pouvons exprimer la fonction de distribution de paires totales en fonction des fonctions de distribution de paires partielles :

$$g(r) \approx \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$$

Cependant, cette dernière expression n'est qu'une approximation (approximation de Warren, Krutter et Morningstar) qui considère les facteurs de Faber-Ziman comme constants. L'expression exacte a été obtenue récemment [81]. Les fonction $g(r)$ et

$g_{\alpha\beta}(r)$ sont construites de façon analogue, en particulier elles tendent vers 0 pour les grandes distances. On peut noter également ici que les fonctions partielles ne dépendent que de la structure atomique du matériau alors que la fonction $G(r)$ dépend en outre de la technique expérimentale en raison de la présence de $\gamma_{\alpha\beta}$.

b) Analyse des fonctions de distribution de paires

L'analyse quantitative des fonctions de distribution de paires a été effectuée en partie avec le logiciel PDFFIT [82]. Son principe est similaire à celui de la méthode de Rietveld et permet d'affiner un modèle structural décrit par un groupe d'espace, les positions des atomes dans la maille, les facteurs de déplacement atomiques, etc... La différence entre les deux méthodes d'affinement réside dans le fait qu'avec PDFFIT nous n'effectuons pas d'ajustement des moindres carrés du diagramme de diffraction mais plutôt de la PDF, *i.e.* dans l'espace réel. Un avantage majeur de ce type d'approche est de pouvoir affiner le modèle structural sur des zones particulières de la PDF. Par exemple un affinement fait sur les faibles valeurs de r de la PDF permet d'obtenir l'ordre local et ainsi de mettre en évidence des différences entre l'ordre local et la structure moyenne (obtenue par affinement de la PDF sur l'ensemble des distances). Cette démarche n'a aucun équivalent lorsqu'on effectue des affinements de Rietveld, *i.e.* dans l'espace réciproque.

Par contre, ce type d'affinement nécessite évidemment d'avoir un modèle structural pertinent permettant d'obtenir un bon accord entre PDF calculée et expérimentale. Comme nous le verrons dans le dernier chapitre, le désordre présent dans la structure des nanocristaux rend les modèles simples, décrits par une maille relativement petite et symétrique, peu pertinents. En outre, l'usage d'une super-maille de symétrie plus basse est difficilement envisageable car le nombre de paramètres à affiner devient trop grand par rapport à l'information contenue dans les PDF expérimentales. Un dernier inconvénient du logiciel PDFFIT est qu'il calcule les PDF en utilisant l'approximation de Warren, Krutter et Morningstar qui est relativement médiocre pour des systèmes contenant des éléments de numéros atomiques assez différents, comme c'est le cas pour ZrO_2 . Ceci est illustré sur la Figure 16 présentant une PDF calculée en considérant cette approximation, et deux PDF calculées en considérant cette fois-ci l'expression exacte de la fonction de distribution de paires [81], avec ou sans correction des effets d'instrument.

Ces deux dernières présentent des différences notables comparées à la PDF calculée en utilisant l'approximation de Warren, Krutter et Morningstar. Notamment, nous pouvons noter des hauteurs de pics différentes et l'apparition d'un creux important à 3 Å sous l'effet des facteurs de Faber-Ziman non constants. Les effets d'instrumentation par contre (en vert) induisent peu de différences comparées à la PDF ne les prenant pas en compte (en rouge) et sont presque négligeables.

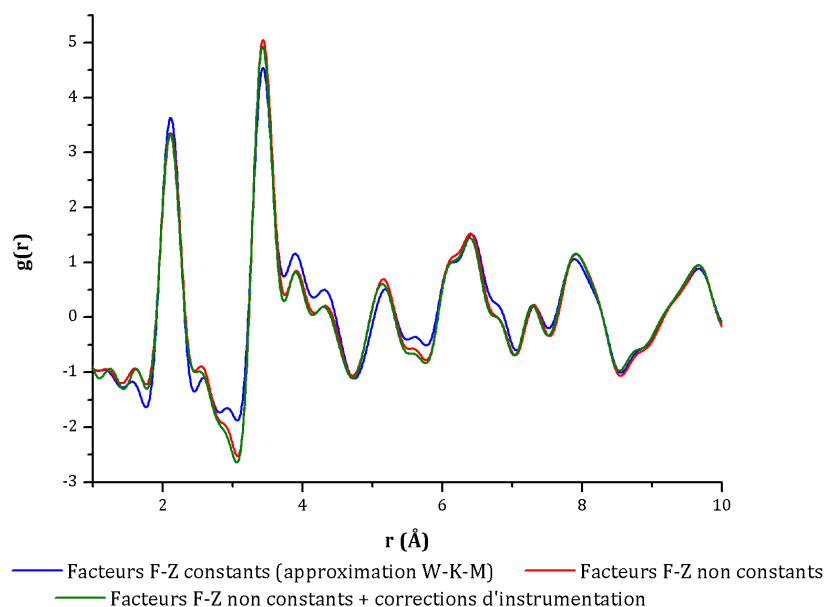


Figure 16 : PDF calculées en considérant l'approximation de Warren, Krutter et Morningstar (en bleu), en utilisant des facteurs de Faber-Ziman non constants (en rouge) et en prenant en compte les facteurs de Faber-Ziman non constants et les effets d'instrumentation (en vert).

Pour ces raisons nous avons également utilisé un logiciel développé au laboratoire [83] qui permet d'effectuer un affinement pic par pic d'une zone relativement étroite (5-6 Å) de la PDF (de façon similaire aux programmes de décomposition pic par pic des diagrammes de diffraction) en calculant de façon exacte le profil des pics des PDF partielles selon la référence [81]. Les positions et intensités des pics sont libres lors de l'affinement. Par contre, les largeurs présentent une dépendance affine avec r .

c) Présentation du montage, acquisition et traitement des données

Le diffractomètre utilisé pour cette étude a été développé il y a 6 ans au laboratoire SPCTS en collaboration avec Pierre Lecante du CEMES à Toulouse. Une description détaillée est donnée dans la thèse de Richard Mayet [22]. Il est constitué des éléments suivants (Figure 17) : un tube RX scellé 1 à anode en molybdène ; un monochromateur

[2] de graphite plan taillé suivant les plans (002) qui permet de sélectionner le doublet ($K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$) du molybdène (longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha_1}} = 0.7093 \text{ \AA}$) ; une tête goniométrique [3] qui sert de support au capillaire contenant la poudre et qui doit être réglée de manière à ce que l'axe du capillaire coïncide avec l'axe de rotation du goniomètre ; deux collimateurs constitués de fentes de 1 et 2 mm (le collimateur avant [4] permet de définir un faisceau incident quasi-parallèle tandis que le collimateur arrière [5] définit la direction de mesure 2θ) ; un détecteur à scintillation [6] permettant de compter les photons diffusés par l'échantillon.

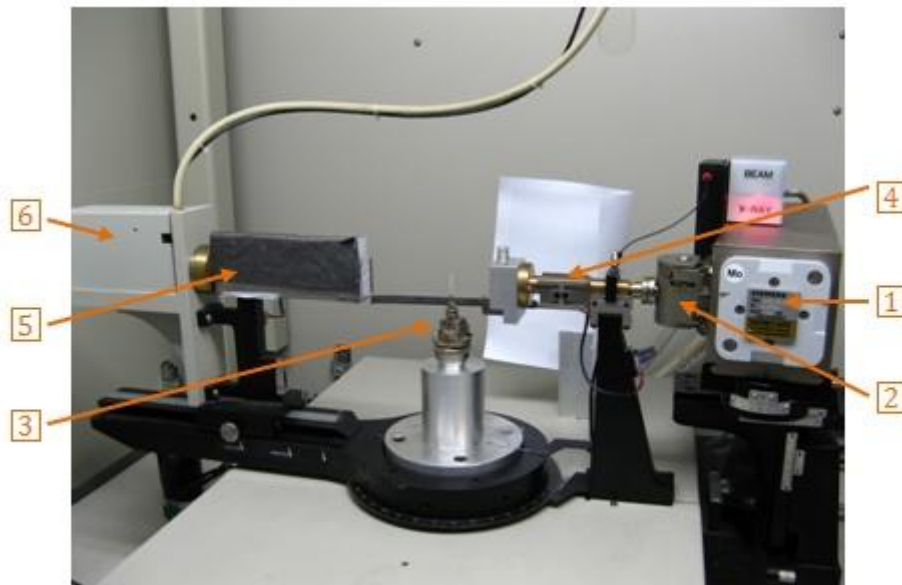


Figure 17 : Montage du diffractomètre utilisé en diffusion totale des rayons X.

Afin de limiter l'absorption du faisceau de rayons X incident par la poudre et donc minimiser les corrections d'absorption, il est nécessaire de déterminer les coefficients d'absorption linéaire μ de chaque composé et de prévoir un diamètre de capillaire adéquat. Nous calculons pour cela les coefficients d'absorption massique μ/ρ pour chacune des compositions étudiées, d'après l'équation (10). X_i représente la fraction massique et $(\mu/\rho)_i$ le coefficient d'absorption massique de chaque élément i . Celui-ci est directement disponible dans les tables internationales de cristallographie. La masse volumique ρ , quant à elle, est calculée en considérant que la compacité de la poudre à l'intérieur du capillaire est de l'ordre de 40%.

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{total} = \sum_i X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (10)$$

Il suffit alors de déterminer un rayon de capillaire, r , de telle sorte que $\mu \cdot r \approx 1$. Cette valeur n'est cependant généralement pas obtenue et nous choisissons un diamètre supérieur à celui calculé pour ne pas avoir de difficulté lors du remplissage du capillaire qui pourrait entraîner une baisse locale de la compacité. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé des capillaires avec un diamètre de 0,7 mm pour les échantillons de nanocristaux de ZrO_2 et TiO_2 .

Le capillaire rempli de poudre est placé sur la tête goniométrique et réglé de manière à rester immobile et au centre du faisceau incident lors de sa rotation. Pour cela, nous ajustons les berceaux et translations de la tête goniométrique à l'aide d'une lunette de visée type « microscope ». L'acquisition des diagrammes s'effectue ensuite directement sur un ordinateur relié au diffractomètre, à l'aide du logiciel XTSScan développé au laboratoire [84]. L'intensité diffusée par l'échantillon est collectée par le détecteur monté sur le bras 2θ . Les paramètres d'acquisitions sont les suivants :

- $Q_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (ou $2\theta = 0^\circ$)
- $Q_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$ (ou $2\theta \approx 147,29^\circ$)
- pas $\Delta Q = 0,02 \text{ \AA}^{-1}$
- temps de pause $t = 240 \text{ s}$

Pour chaque échantillon, nous avons effectué plusieurs mesures pour améliorer la statistique de comptage, en particulier aux grands angles. L'obtention du facteur de structure nécessite d'apporter un certain nombre de corrections aux données brutes, en particulier d'éliminer les signaux non diffusés par l'échantillon, et de ne garder que la diffusion élastique, $I(Q)$. Les différentes corrections sont estimées soit par le calcul soit par des mesures complémentaires. Nous allons brièvement rappeler le type de correction à effectuer ici. L'intensité diffusée mesurée expérimentalement en provenance de l'échantillon, $I_{ech}(Q)$, est reliée à $I(Q)$ par:

$$I(Q) = \frac{1}{P(Q)} \frac{1}{A(Q)} [I_{ech}(Q) - \alpha A'(Q) I_{Fluo} - Y(Q) A''(Q) I_{Comp}(Q) - I_{Mul}(Q)]$$

où,

- $P(Q)$ est le facteur de polarisation,
- $A(Q)$, le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement incident de longueur d'onde λ ,
- I_{Fluo} , l'intensité du rayonnement de fluorescence,

- $A'(Q)$, le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence de longueur d'onde λ' ($\lambda' > \lambda$),
- α , la fraction de l'intensité du rayonnement de fluorescence effectivement mesurée par le détecteur,
- $I_{\text{Comp}}(Q)$, l'intensité de diffusion de Compton,
- $A''(Q)$, le facteur d'absorption de l'échantillon pour la diffusion de Compton de longueur d'onde λ'' ($\lambda'' > \lambda$),
- $Y(Q)$, la fraction de la diffusion de Compton effectivement mesurée par le détecteur,
- $I_{\text{Mul}}(Q)$, l'intensité provenant d'une diffusion multiple dans l'échantillon.

L'intensité totale diffusée par l'échantillon $I_{\text{ech}}(Q)$ est elle-même obtenue à partir de l'intensité expérimentale $I_{\text{exp}}(Q)$ à l'aide de la relation suivante :

$$I_{\text{ech}}(Q) = I_{\text{exp}}(Q) - \beta(Q)I_{\text{EV}}(Q) - A_{\text{C,CE}}(Q)I_{\text{C}}(Q)$$

où,

- $I_{\text{EV}}(Q)$ est la diffusion de l'enceinte vide
- $\beta(Q)$, la fraction de la diffusion de l'enceinte vide mesurée en présence de l'échantillon
- $I_{\text{C}}(Q)$, la diffusion propre au capillaire
- $A_{\text{C,CE}}(Q)$, l'absorption de la diffusion du capillaire par le capillaire et l'échantillon.

Les procédures de correction, de normalisation et d'obtention de la fonction de distribution de paires concernant la diffusion totale des rayons X sont décrites dans la thèse de Richard Mayet [22] et ne sont pas présentées ici.

II. Méthodes de simulation numérique

Nous allons présenter dans cette partie les outils de simulation numérique des systèmes atomiques utilisés dans le chapitre IV pour la construction des modèles structuraux nanocristallins. Nous avons utilisé la dynamique moléculaire (classique et *ab initio*) et une méthode basée sur l'algorithme génétique. Ces méthodes requièrent le calcul préalable des énergies internes des systèmes simulés (traduisant la cohésion

entre les atomes). Les calculs d'énergie peuvent généralement être effectués soit à l'aide de méthodes atomistiques soit à l'aide de méthodes *ab initio*. Nous présentons également ces méthodes.

1. Méthodes atomistiques

Dans les méthodes atomistiques, ou méthodes à l'échelle atomique, on modélise le système en ne considérant que les interactions entre atomes dont l'énergie potentielle d'interaction, ou encore le potentiel interatomique, est décrit par des fonctions paramétrisées dont les paramètres ont été établis de manière empirique, *i.e.* de sorte à reproduire des données expérimentales. La détermination de ces potentiels est une étape clé et délicate pour ces méthodes et des résultats de simulation médiocres sont souvent le signe de potentiels inadaptés. Dans notre travail nous avons utilisé le logiciel GULP (General Utility Lattice Package) [85] qui permet d'effectuer des simulations à l'échelle atomique sur des systèmes de dimensionnalités variées (clusters, surfaces, solides périodiques). Nous allons dans ce qui suit présenter une revue bibliographique sur les potentiels interatomiques utilisables pour la zircone afin de justifier notre choix. Puis nous présenterons l'algorithme génétique et la dynamique moléculaire utilisés dans notre travail.

a) Choix des potentiels interatomiques

De nombreuses études ont été menées afin de définir des potentiels interatomiques propres à chaque matériau étudié et aujourd'hui, beaucoup de formes de potentiels différentes existent. Les modèles les plus simples sont les potentiels à 2 corps, décrivant comme leur nom l'indique les interactions entre deux particules (généralement 2 atomes), mais il existe également des potentiels à N-corps prenant en compte les interactions entre un atome et ses voisins. Seuls des potentiels de paires ont été utilisés dans notre étude et seront donc décrits dans cette partie.

Des potentiels correctement paramétrés doivent permettre de décrire l'énergie potentielle d'interaction de paires, résultant d'un terme de répulsion et d'un terme d'attraction, dans une zone autour d'une distance d'équilibre r_0 (Figure 18). Optimiser ces potentiels interatomiques consiste à les faire évoluer de manière à minimiser la différence entre les données calculées à l'aide de ceux-ci et les données expérimentales

telles que la structure, les constantes élastiques, diélectriques, etc. Pour cela, des connaissances préalables sur la structure du matériau telles que les positions atomiques et les paramètres de maille sont nécessaires. Un indice supplémentaire de la qualité d'un potentiel interatomique est sa transférabilité, *i.e.* son aptitude à modéliser correctement le matériau dans des conditions éloignées de celles utilisées pour optimiser les potentiels.

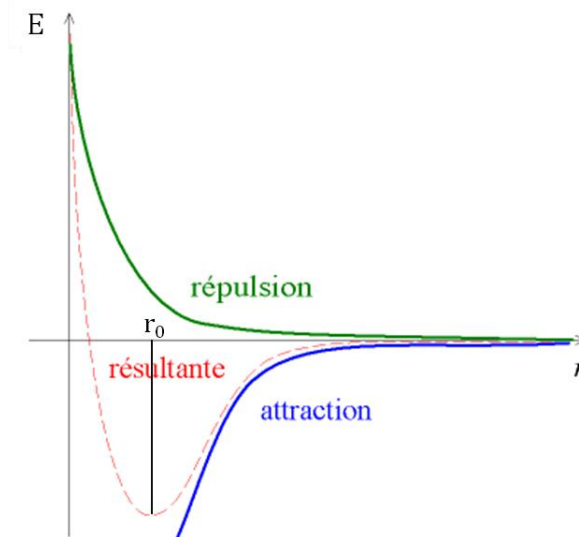


Figure 18 : Energie potentielle d'interaction de paires résultant d'un terme de répulsion et d'un terme d'attraction.

Pour un solide ionique, le potentiel de paire très souvent utilisé est de la forme :

$$E_{pot}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A e^{-r_{ij}/\rho} - \frac{C}{r_{ij}^6}$$

où r_{ij} est la distance entre deux ions i et j , q_i et q_j leurs charges, ϵ_0 la permittivité du vide et A , ρ et C les paramètres empiriques à définir.

Ce potentiel interatomique est la somme de deux termes :

- L'énergie coulombienne (interaction à longue distance) d'interaction entre deux charges q_i et q_j : $E_{Coul}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$.

- Le potentiel de Buckingham (interaction à courte distance) : $E_{Buckingham} = A e^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}$. Ce terme est lui-même constitué d'un terme répulsif (Born-Mayer), induit par le chevauchement des nuages électroniques des deux ions lorsque

ceux-ci sont proches et d'un terme attractif de Van der Waals correspondant aux forces de dispersion de London. Le potentiel de Buckingham est globalement répulsif pour les faibles valeurs de r_{ij} .

Notons que dans ce modèle, les charges q_i et q_j sont généralement considérées comme des charges entières correspondant aux degrés d'oxydation des atomes considérés mais qu'elles peuvent également être fractionnaires.

Dans le cas de la zirconite, le choix des potentiels est très délicat. En effet, il n'existe actuellement aucun potentiel permettant de reproduire l'ensemble des polymorphes de ZrO_2 existant à pression atmosphérique (cubique, tétragonal et monoclinique) et d'expliquer leur stabilité relative. Pendant les années 80, plusieurs études ont été effectuées afin de définir des potentiels adéquats pour la zirconite [86-88], mais aucune n'a donné de résultat satisfaisant. Il faut attendre 1990 pour qu'une avancée soit faite. Cette année-là, Dwivedi et Cormack [89] déterminent des potentiels qui, pour une température de 0 K, permettent de reproduire la stabilité relative des polymorphes de la zirconite, à savoir la variété monoclinique plus stable que la variété tétragonale, elle-même plus stable que la variété cubique. Quelques années plus tard [90], il est montré que ces potentiels ne permettent pas d'obtenir la phase monoclinique stable, laquelle se transforme en une phase orthorhombique de type $\alpha-PbO_2$ qui, lors de simulation en dynamique moléculaire à haute température, se transforme directement en phase cubique sans même passer par la phase tétragonale. D'autres études, utilisant des potentiels plus complexes [91] ou mettant en évidence l'importance de la covalence et du transfert de charge entre les ions zirconium et oxygène [92] peuvent également être citées, mais aucune d'entre elles n'a jusqu'à présent réussi à reproduire correctement la stabilité relative des trois polymorphes de la zirconite à pression atmosphérique. En 2000, Zacate *et al.* [93] proposent un modèle plus fin qui ne considère plus des ions rigides mais qui prend en compte la polarisation électronique au sein d'un atome. Il s'agit du modèle cœur-coquille qui est en quelque sorte un affinement du modèle ionique habituellement utilisé. Basé sur le modèle Dick-Overhauser [94], l'atome est divisé en deux parties : un cœur de charge positive qui concentre la masse de l'atome (noyau) et une coquille de charge négative et de masse nulle qui correspond aux électrons. Ces deux parties sont connectées l'une à l'autre par un ressort (Figure 19). La polarisation d'un ion est décrite comme le déplacement de sa coquille par rapport au

cœur et peut donc varier avec l'environnement. Le potentiel de Zacate *et al.* permet de reproduire la phase cubique de la zirconne, mais n'améliore pas les résultats pour les variétés tétragonale et monoclinique.

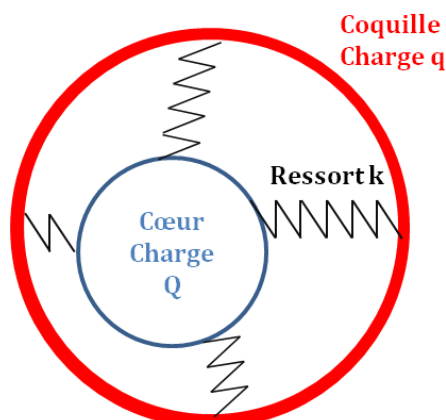


Figure 19 : Schéma d'un atome tel qu'il est considéré dans un modèle cœur-coquille.

En 2001, Schelling *et al.* [95], qui s'intéressent alors à la transition tétragonale-cubique et qui n'ont donc pas besoin de potentiels adaptés à une phase monoclinique, décident de reprendre les travaux de Zacate *et al.*. Ils se rendent compte que le modèle cœur-coquille n'apporte que peu d'amélioration et s'en affranchissent. Ils modifient alors très légèrement les paramètres des potentiels obtenus par l'équipe de Zacate de manière à ce qu'ils s'adaptent également à une phase tétragonale (Tableau 1).

Tableau 1 : Paramètres pour les potentiels interatomiques développés par Schelling *et al.* [95] et ceux utilisés par Zacate *et al.* [93].

Paramètres	Potentiels de Schelling <i>et al.</i> [95]	Potentiels de Zacate <i>et al.</i> [93]
Interactions O - O		
ρ_{O-O} (Å)	0,224	0,21916
A_{O-O} (eV)	9547,96	9547,96
C_{O-O} (eV.Å ⁶)	32,0	32,0
Interactions Zr - O		
ρ_{Zr-O} (Å)	0,345	0,3477
A_{Zr-O} (eV)	1502,11	1502,11
C_{Zr-O} (eV.Å ⁶)	5,1	5,1

Par rapport aux données expérimentales [96, 97] estimées à 0 K par une extrapolation des données expérimentales de la zirconne tétragonale à haute température, les potentiels de Schelling *et al.* donnent des résultats satisfaisants avec des différences sur les paramètres de maille inférieures à 2% (Tableau 2). Par contre le

rapport c/a est un peu plus éloigné, traduisant une tétragonalité un peu plus faible, mais reste néanmoins raisonnable. La position z des atomes d'oxygène est quant à elle plus élevée d'environ 4%. Cependant il faut noter que contrairement aux autres valeurs expérimentales qui dérivent d'une extrapolation à 0 K, la valeur expérimentale de cette position est relevée à 1520 K, ce qui peut expliquer la différence entre les deux résultats. Malgré quelques différences de température lors d'une étude sur les transitions tétragonale-cubique (2000 K au lieu de 2650 K expérimentalement [24]), Schelling *et al.* [95] ont montré que les potentiels utilisés restaient tout de même adéquats pour effectuer une étude sur la transition tétragonale-cubique de la zircone.

Tableau 2 : Comparaison entre les résultats trouvés par Schelling *et al.* [95] et les valeurs expérimentales [96, 97] pour la phase tétragonale.

	Valeurs obtenues avec les potentiels de Schelling <i>et al.</i>	Valeurs expérimentales
a (Å)	5,082	5,050
c (Å)	5,126	5,182
c/a	1,0086	1,0261
Position z des atomes O	0,715	0,685
$E_{\text{tétragonale}} - E_{\text{cubique}}$ (eV)	-0,004	-0,057

Après cette étude bibliographique, notre choix s'est finalement porté sur les potentiels de Schelling *et al.* [95]. Ceux-ci ont l'avantage de décrire les variétés tétragonale et cubique correctement et nous savons que les nanocristaux ont justement une structure moyenne proche de la variété tétragonale. Par contre, ces potentiels sont limités par le fait qu'ils ne décrivent pas la variété monoclinique. Pourtant nous pouvons imaginer que le désordre présent dans la structure des nanocristaux amène à des environnements moins symétriques que les structures cubique et tétragonale. Or les interactions atomiques ont un rôle important sur la structure obtenue, et d'autant plus lorsque nous travaillons avec un système désordonné, sans contraintes de périodicité [98].

Notons que ces potentiels ont été utilisés par Woodley *et al.* [99] pour la prédiction de structure de petits nanoclusters de zircone (de $(\text{ZrO}_2)_1$ à $(\text{ZrO}_2)_{12}$).

b) L'algorithme génétique

L'algorithme génétique fait partie de la famille des algorithmes évolutionnaires se basant, comme leur nom l'indique, sur la théorie de l'évolution proposée par Darwin. Celui-ci publie en 1860 *On the origin of species by means of natural selection, or the preservation of favoured races in the struggle for life*, livre dans lequel il explique que sous l'influence de contraintes extérieures les êtres vivants s'adaptent à leur milieu naturel en faisant peu à peu disparaître les éléments les plus faibles, donc les moins adaptés, afin qu'il ne reste que le « meilleur » de la population. Cette vision est reprise au XX^{ème} siècle dans un domaine tout à fait différent : l'informatique. En effet, des chercheurs étudient des méthodes qui permettraient une évolution spontanée des systèmes en fonction de nouvelles contraintes. Il faut attendre 1975 pour que John Holland développe, dans son livre *Adaptation in Natural and Artificial Systems* [100], le premier modèle formel d'algorithme génétique qui deviendra la base des recherches ultérieures dans ce domaine. Depuis, les algorithmes génétiques ont été utilisés dans divers domaines tels que la physique, la biologie, l'économie ou encore la sociologie et ont prouvé à maintes reprises leur efficacité.

Cette méthode de simulation a attisé notre curiosité et nous nous sommes demandé si elle était adaptée à la problématique de la prédiction de structure de nanocristaux. Relativement peu de monde l'a utilisée dans cette optique là, mais nous pouvons citer les travaux de Woodley *et al.* [99]. Ils ont en effet utilisé un algorithme génétique pour échantillonner l'espace des configurations possibles pour des clusters de ZrO₂ contenant relativement peu d'atomes (de (ZrO₂)₁ à (ZrO₂)₁₂). Cette équipe ayant obtenu des résultats satisfaisants, nous avons souhaité essayer également cette méthode pour les mêmes tailles de clusters et pour des tailles supérieures. Cependant, le programme que nous avons à notre disposition pour réaliser ces simulations, GULP [85], traitait seulement le cas de systèmes périodiques et non pas le cas des clusters, de dimension 0D. De plus, l'algorithme génétique existant dans ce programme était un algorithme simple, non hybride et avec peu d'options. Nous avons donc modifié ce programme afin d'une part de lui faire prendre en compte les clusters et d'autre part d'en optimiser les résultats, notamment en ajoutant des critères supplémentaires. Nous expliquons dans la partie qui suit le fonctionnement général de l'algorithme génétique.

i. Principe général

La Figure 20 présente le principe général de l'algorithme génétique ainsi que des options souvent utilisées. Nous décrivons ensuite sous ce schéma toutes les étapes, les options ainsi que les termes employés. Le point de départ de l'algorithme génétique est une population initiale constituée de solutions potentielles (dans le cas de l'évolution de l'espèce proposée par Darwin, ces solutions sont les chromosomes). Cette population est évaluée grâce à un critère de qualité et une sélection des candidats répondant au mieux à ce critère, est alors effectuée. Ces candidats subissent un processus de reproduction puis sont réévalués et une nouvelle population est à nouveau créée, normalement plus performante que la première. Au fur et à mesure de la progression des cycles, la population évolue et s'améliore selon le critère de qualité (ou fonction coût), en minimisant celui-ci. L'algorithme génétique est donc une méthode d'optimisation globale de la fonction coût qui dans notre cas correspond à l'énergie du système. Par contre, nous arrêtons généralement la simulation de façon arbitraire lorsque nous jugeons les configurations trouvées satisfaisantes. L'algorithme génétique ne garantit donc pas de converger vers le minimum global.

Ici, l'algorithme génétique a été adapté à notre étude en considérant les configurations de nano-objets comme les membres d'une population et en choisissant comme critère de qualité la minimisation de l'énergie totale du système.

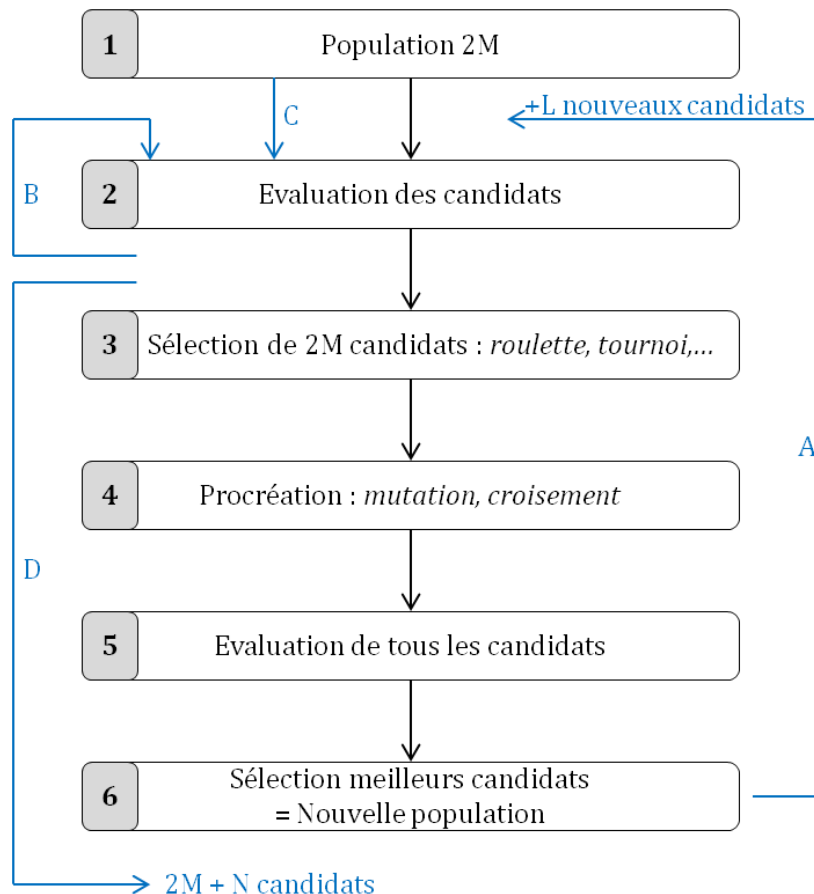


Figure 20 : Schéma représentatif d'un algorithme génétique. En bleu figurent des options facultatives.

Étapes :

1 → On crée une population aléatoire constituée de $2M$ candidats. Il ne faut ni choisir une population trop petite (<10) pour ne pas limiter le choix de solutions ni une population trop grande (>100) qui allongerait le temps de calcul sans pour autant améliorer la solution finale.

2 → La qualité des candidats est évaluée à l'aide d'une fonction coût. Dans notre étude, cette fonction est l'énergie du système. L'algorithme va alors chercher à minimiser cette énergie.

3 → Les meilleurs candidats sont sélectionnés (*cf.* la description des termes *roulette* et *tournoi* ci-après). Ce cycle de sélection est reproduit autant de fois que nécessaire pour choisir $2M$ candidats. Cette sélection n'est pas restrictive et un même candidat peut être sélectionné plusieurs fois.

4 → Il s'agit de l'étape de reproduction durant laquelle, deux à deux, les membres de la nouvelle population, considérés comme des « parents » donnent deux « enfants » (cf. la description des termes *mutation* et *croisement* ci-après).

5 → La totalité des candidats (parents et enfants) est évaluée par la fonction coût.

6 → De la même manière qu'à l'étape 3, les 2M meilleurs candidats sont sélectionnés. Le cycle de l'algorithme génétique reprend alors à l'étape 2.

Options :

Les options décrites ici sont ajoutées à l'algorithme génétique dans le but d'améliorer les résultats soit en privilégiant les meilleurs candidats, soit au contraire en augmentant la diversité de la population.

A → Entre le moment où la nouvelle population est créée (étape 6) et le moment où elle est réévaluée (étape 2), la population est augmentée de L nouveaux individus. Cela favorise la diversité des candidats.

B → Après l'évaluation des candidats (étape 3), ceux qui sont identiques sont écartés et remplacés par de nouveaux candidats aléatoires. L'étape 2 est alors recommencée. Cette option est plus souvent utilisée dans le cas d'algorithmes génétiques hybrides (voir l'option C).

C → Dès la création d'un nouveau candidat (étape 1), il est immédiatement relaxé (principe de l'algorithme hybride) avant que sa fonction coût ne soit évaluée (étape 2). Il y a alors une plus forte probabilité que des configurations identiques apparaissent. Dans ce cas, nous pouvons nous servir de l'option B afin d'éliminer les clones.

D → Cette option est appelée l'élitisme. Après l'évaluation effectuée à l'étape 2, les meilleurs candidats sont isolés puis réintroduits dans la nouvelle population obtenue à l'étape 6. Le nombre de ces candidats est choisi arbitrairement mais ne doit pas être excessif pour ne pas empêcher la diversité de la population.

Les options sont utilisées pour accélérer la convergence vers le résultat final ou pour améliorer ce résultat, mais il faut tout de même garder un regard critique sur celles-ci. L'élitisme, notamment, est une option qui permet certes de conserver des candidats répondant le mieux à nos critères de qualité, mais elle peut également provoquer une chute de la diversité de la population. Sans cette diversité, certains

résultats peuvent ne pas être remarqués alors qu'ils pourraient contenir de bons éléments pouvant servir à améliorer une autre solution possible.

Termes particuliers :

Lors de la sélection des meilleurs candidats (étapes 3 et 6), deux méthodes ont été citées :

- *Roulette* : imaginons une roue divisée en différentes parts de taille proportionnelle à la qualité de la fonction coût de chaque candidat. De la même manière que dans un jeu de casino, cette roulette est « actionnée » et le résultat obtenu correspond au candidat choisi. Il suffit de répéter cette action autant de fois que nécessaire. Les candidats ayant la meilleure fonction coût ont donc plus de chance d'être sélectionnés. L'inconvénient de cette méthode est que de mauvais candidats, donc avec une petite part sur la roulette, peuvent se retrouver complètement éliminés alors qu'ils auraient pu apporter quelque chose dans la recherche de la solution finale.

- *Tournoi* : organisé de la même manière que des duels, le tournoi consiste en la rencontre entre deux individus à l'issue de laquelle le meilleur est sélectionné pour faire partie de la nouvelle population. L'avantage de cette méthode est que même des candidats de mauvaise qualité peuvent être choisis, s'ils tombent en duel avec un candidat encore moins bon. L'algorithme n'est donc pas restreint aux meilleurs individus.

Après l'évaluation et la sélection de la nouvelle population (étapes 2 et 3), nous passons à l'étape de reproduction basée sur le croisement et/ou la mutation (étape 4) :

- *Croisement* : imaginons deux parents P_1 et P_2 , représentant des clusters constitués de 3 atomes chacun. Les 9 coordonnées atomiques de chaque parent correspondent à leurs « gènes » (Figure 21). Le croisement consiste à former deux enfants E_1 et E_2 à partir des gènes de P_1 et P_2 . Il peut s'effectuer en un point (single-point crossover) ou en plusieurs tel que le « double-point » ou « multiple-point crossover » (Figure 22). On fixe la probabilité avec laquelle le croisement peut se produire ($P_c = 1$ tous les individus sont croisés, $P_c = 0$ aucun individu ne subit de croisement).

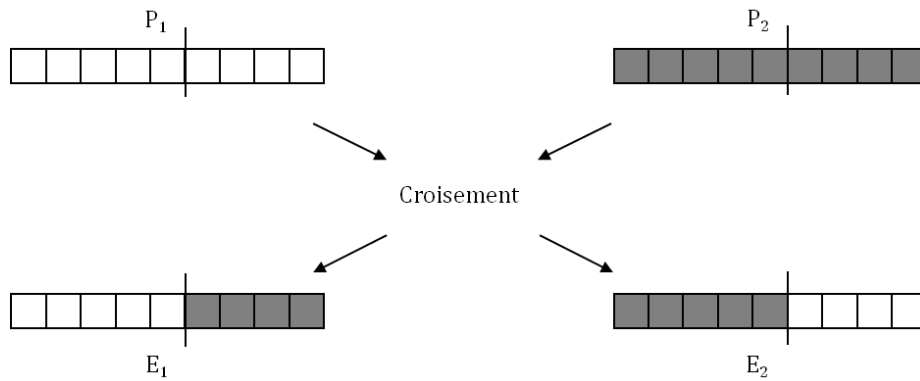


Figure 21 : Principe du croisement en algorithme génétique.

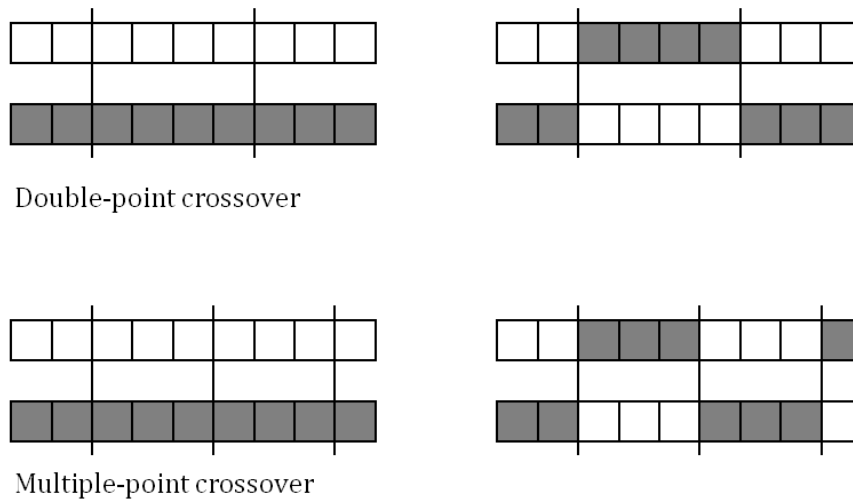


Figure 22 : Principe du croisement en deux ou plusieurs points en algorithme génétique.

- *Mutation* : les individus mutés subissent une transformation de l'un de leurs gènes. Dans certains algorithmes, y compris celui que nous avons utilisé, les gènes des candidats sont codés en langage binaire. La chaîne représentant chaque candidat est alors une chaîne de caractères 0 ou 1 et la mutation consiste à changer un 0 en 1 ou l'inverse. Ce principe est illustré sur la Figure 23. De la même manière qu'il y avait une probabilité de croisement, il y a une probabilité de mutation ($P_m = 1$ tous les individus subissent une mutation, $P_m = 0$ aucun individu n'en subit).

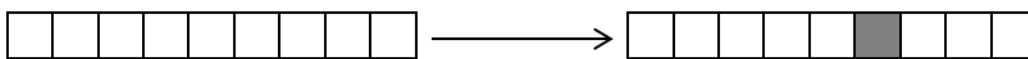


Figure 23 : Principe de la mutation en algorithme génétique.

Il existe donc un grand nombre de paramètres et options possibles, faisant de chaque algorithme génétique, un algorithme unique. Donnons maintenant quelques précisions sur les paramètres utilisés dans le cadre de notre étude.

ii. Précision sur notre algorithme génétique

Le programme GULP [85] propose un algorithme génétique de base permettant d'effectuer les étapes simples comme la « roulette », le « tournoi », etc... Nous avons modifié cet algorithme en ajoutant les options suivantes :

- Optimisation des configurations de départ
- Relaxation géométrique d'un nombre défini de structures après un nombre de cycles choisi. La relaxation peut porter sur différents nombres de configurations :
 - Toutes les configurations
 - Le premier quart des configurations
 - Un quart des configurations choisi aléatoirement
 - Le premier tiers des configurations
 - Un tiers des configurations choisi aléatoirement
- Critère géométrique : ce paramètre permet de comparer les configurations non plus sur un critère énergétique mais sur un critère géométrique et ainsi supprimer des configurations totalement ou quasiment identiques.

Concernant les paramètres plus généraux habituellement rencontrés dans un algorithme génétique, nous les avons configurés comme ceci :

- Fonction coût : l'énergie du système a été choisie
- Critère de la fonction coût : nous l'avons fixée à 0,01 eV. Cela signifie que deux configurations avec des fonctions coûts présentant un écart inférieur à cette valeur, sont considérées comme identiques et l'une d'elles est écartée.
- Nombre de cycles maximal : 500
- Nombre de configurations retenues après chaque cycle : 30
- Nombre de configurations finales (meilleurs candidats) : 10

Les paramètres comme la valeur initiale du générateur de nombre pseudo-aléatoire qui permet de démarrer l'algorithme génétique ou encore les valeurs de probabilité de tournoi et mutation font quant à eux l'objet d'une série d'essais présentée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

c) Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire, introduite à la fin des années 50 par Alder et Wainwright [101, 102] et dont la première simulation sur un système réaliste a été effectuée en 1974 par Stillinger et Rahman [103], repose sur l'étude de la trajectoire d'un ensemble d'atomes en appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Dans le cas de la dynamique moléculaire classique, des potentiels interatomiques tels qu'ils ont été définis précédemment sont nécessaires afin de décrire les interactions entre les différents atomes.

Les équations classiques de Newton sont résolues en considérant les atomes comme des masses ponctuelles m_i , les forces qui s'exercent sur eux provenant des autres atomes. A un temps donné, chaque atome i subit une accélération \vec{a}_i donnée par la relation fondamentale de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$$

La force \vec{F}_i est obtenue par dérivation de l'énergie potentielle totale E provenant des potentiels interatomiques :

$$\vec{F}_i = \overrightarrow{\text{grad}}_i E$$

Connaissant la relation entre l'accélération \vec{a}_i , la vitesse \vec{v}_i et la position d'un atome \vec{r}_i , il est alors possible de déterminer le mouvement de celui-ci :

$$\frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

L'intégration des équations de mouvement nécessaire à la résolution du problème se fait par approximation des différences finies. Le pas de temps utilisé ne doit pas être trop faible pour que les atomes se déplacent suffisamment et au contraire, ne doit pas être trop élevé pour que la simulation ne devienne pas instable à cause d'une augmentation trop importante de l'énergie du système. Dans le logiciel GULP [85] nous avons utilisé l'algorithme de Verlet. Il repose sur un développement de Taylor à l'ordre 3 des positions $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ et $\vec{r}_i(t - \Delta t)$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i}{m_i} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3\vec{r}_i}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t)^4$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i}{m_i} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t)^4$$

où $O(\Delta t)^4$ représente la précision du calcul.

En sommant ces deux relations, nous obtenons alors :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{r}_i(t - \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t)^4 \quad (11)$$

Pour effectuer un calcul en dynamique moléculaire, il est nécessaire de définir le système initial (la position des atomes), l'ensemble thermodynamique, la température et des paramètres de simulation (pas d'intégration, temps de simulation).

Le nombre d'atomes ainsi que leurs positions proviennent directement du modèle de nanoparticules que nous souhaitons relaxer en dynamique moléculaire (*cf.* Chapitre IV). Il faut ensuite choisir un ensemble thermodynamique, c'est-à-dire un ensemble de contraintes que nous considérons comme imposé par le milieu extérieur. En dynamique moléculaire, plusieurs ensembles existent tels que le NVT (nombre d'atomes, volume et température constants), le NPT (nombre d'atomes, pression et température constants) ou encore l'ensemble microcanonique NVE (nombre d'atomes, volume et énergie constants). Pour nos simulations, nous avons utilisé ce dernier.

Au temps initial $t = 0$, une vitesse aléatoire v , liée à l'énergie cinétique E_c et la température T , est attribuée aux atomes selon la loi de distribution des vitesses de Maxwell. La simulation en dynamique moléculaire se fait en deux étapes : une phase d'équilibration et une phase de production.

Pendant la période d'équilibration, les vitesses sont régulièrement remises à l'échelle de sorte à ce que la température du système soit constante. Ceci permet notamment au système d'évacuer un excès d'énergie cinétique induit par la diminution de l'énergie potentielle.

Dans le cadre de notre étude, nous utilisons la dynamique moléculaire principalement comme méthode d'obtention d'une configuration de basse énergie. Nous avons donc choisi une période d'équilibration relativement longue (10 ps) de manière à ce que l'énergie potentielle puisse être minimisée convenablement, et une période de production plus courte (1 ps). Le pas d'intégration est quant à lui de 0,0005 ps. La Figure

24 illustre dans le cas d'un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$ la minimisation de l'énergie potentielle pendant une telle simulation à 300 K. L'énergie du cluster seulement optimisé géométriquement et celle du cluster optimisé après dynamique moléculaire sont également indiquées sur la Figure 24. L'énergie du cluster initial est de -4538,11 eV. Nous voyons que l'énergie diminue jusqu'à égaler, à 1 ps, celle de l'optimisation géométrique. Après 1 ps, elle subit un premier saut, puis un second à 2 ps, avant de se stabiliser. Une optimisation géométrique après ce cycle de simulation permet d'abaisser à nouveau l'énergie, celle-ci passant ainsi de -4698,55 eV à -4703,13 eV.

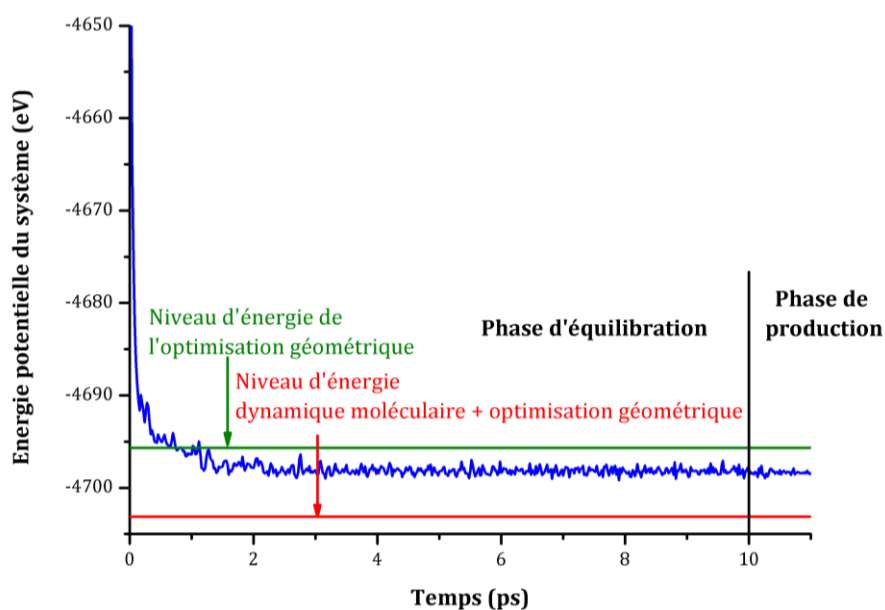


Figure 24 : Evolution de l'énergie potentielle d'un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$ lors de la simulation utilisée dans ce travail. En vert, l'énergie du cluster optimisé géométriquement et en rouge, l'énergie finale du cluster après un cycle de dynamique moléculaire suivi d'une optimisation géométrique.

2. Méthodes *ab initio*

Les méthodes atomistiques que nous avons présentées dans le paragraphe précédent ne rendent pas compte du rôle joué par les électrons et restent conditionnées par les paramètres empiriques nécessaires à leur ajustement. Or, comme nous l'avons vu, le choix des potentiels pour ZrO_2 n'est pas complètement satisfaisant.

Afin de s'affranchir des paramètres empiriques qui conditionnent la précision des résultats, il est nécessaire de ne plus considérer l'atome comme une entité insécable mais d'avoir une description à une échelle plus fine. L'architecture atomique étant décrite comme un assemblage d'un noyau atomique et d'un cortège électronique, les lois de la mécanique newtonienne ne sont plus adaptées à sa description. À cette échelle plus

élémentaire, seul le formalisme complexe de la mécanique quantique est utilisable. Les interactions entre les différentes particules constituant le système sont théoriquement bien connues et reposent sur la nature même de ces particules. Celles-ci sont des particules chargées (noyau, électron), par conséquent le système est le siège d'interactions mutuelles de type coulombien.

À ce stade l'application des lois de la mécanique quantique ainsi que la seule connaissance de l'espèce chimique des atomes composant le système permettent de calculer, en principe, toute observable physique. Les approches quantiques sont de ce fait qualifiées d'*ab initio*, du latin « ab » (à partir) et « initium » (début), puisqu'elles ne font intervenir que des constantes fondamentales de la physique et ne requièrent pas la connaissance expérimentale *a priori* du système considéré.

Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, la détermination des propriétés physico-chimiques du système étudié repose sur la résolution d'un problème bien particulier : la détermination de l'état fondamental, c'est-à-dire de l'état de plus basse énergie. La recherche de l'état fondamental se trouve être le problème standard de la mécanique quantique. L'ensemble des modèles quantiques connus dérive directement de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles qui décrit l'évolution au cours du temps de la fonction d'onde Ψ décrivant le système physique. Elle prend la forme suivante :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$$

où Ψ représente la fonction d'onde donnant la description complète de l'état du système de particules. Elle dépend des variables d'espace et de temps. H est l'opérateur hamiltonien (associé à l'énergie totale) du système considéré. Celui-ci est la somme des opérateurs d'énergie cinétique T et potentielle $V(t)$:

$$H(t) = T + V(t)$$

L'opérateur hamiltonien dépend donc du temps t si les potentiels qui entrent en jeu dépendent eux-mêmes explicitement du temps. Lorsque l'opérateur H ne dépend pas du temps, *i.e.* l'énergie potentielle est indépendante du temps, cela rend possible la séparation des variables de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde du système est remplacée par le produit de deux fonctions, une dépendant de la variable de l'espace et

l'autre du paramètre temps. Le problème est donc ramené à une équation aux valeurs propres, appelée équation de Schrödinger stationnaire.

$$H\Psi = E\Psi$$

où E représente l'énergie de l'état stationnaire.

La recherche des états propres de l'hamiltonien demeure une tâche complexe. En général, dans le cas des systèmes polyélectroniques, il faut faire appel aux diverses approximations permettant d'amoindrir la complexité du problème et rendre ainsi son traitement analytique possible.

La majorité des codes *ab initio* développés ces dernières décennies sont basés sur une théorie ayant fait ses preuves de par sa puissance analytique et prédictive, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory). Cette méthode permet la résolution approchée de l'équation de Schrödinger de façon efficace pour des systèmes relativement gros. En s'adossant aux fondements de la théorie quantique, elle a permis de s'attaquer directement et avec succès à une multitude de problèmes faisant le sujet d'interrogations dans divers domaines tels que la physique, la chimie ou la biologie. Le développement incessant des moyens de calcul a rendu possible dans un temps raisonnable l'accès à une multitude d'informations.

Dans le cadre de ce travail nous essayerons de donner une description succincte de la DFT, en particulier des approximations simplificatrices (mais rigoureuses) utilisées pour la mise en place de cette théorie tout en respectant la chronologie des différents stades de son développement. Néanmoins, tout lecteur désirant trouver de plus amples détails peut se tourner vers le livre de Parr et Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* [104].

Avant de s'attaquer aux principes fondateurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il est important de décrire une approximation commune aux différentes approches *ab initio*. Dans la majeure partie des calculs de chimie quantique, la recherche de l'état fondamental s'effectue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

a) Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

En 1927, un an après la publication de l'équation de Schrödinger, Max Born et J. Robert Oppenheimer ont publié un travail remarquable [105] sur la mécanique quantique des molécules. L'essentiel des informations connues sur la structure des états liés dans les molécules découle de l'approximation proposée par Born et Oppenheimer dans ce travail.

En exploitant le large rapport entre les masses des noyaux et des électrons, les deux scientifiques ont eu l'intuition physique suivante : compte tenu de leur très petite masse, les électrons sont capables de se mouvoir avec une vitesse très grande comparés aux noyaux beaucoup plus lourds. De ce fait, la relaxation électronique est instantanée par rapport aux mouvements nucléaires et les positions des noyaux peuvent être considérées comme fixes.

L'équation de Schrödinger pour un système tel qu'une molécule implique des fonctions d'onde dépendant des coordonnées nucléaires et électroniques. En se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer les équations dynamiques en deux parties : électronique d'une part, nucléaire (rotation et vibration) d'autre part. Ceci revient à négliger les termes de couplage des mouvements. Les électrons sont ainsi sujets à un mouvement dans un champ moyen créé par l'ensemble des noyaux immobiles.

b) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Contrairement aux méthodes *ab initio* Hartree-Fock et post-Hartree-Fock que nous n'avons pas développées ici et qui s'appuient sur la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ des N électrons du système pour accéder à l'énergie et les propriétés de l'état fondamental, la théorie de la fonctionnelle de la densité exploite le fait qu'il est nécessaire de connaître uniquement la densité électronique $\rho(r)$ du système. Cette reformulation du problème réduit de manière significative sa complexité en diminuant le nombre de degrés de liberté.

La théorie de la DFT a été développée par Hohenberg et Kohn [106] en 1964 sur la base de deux théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe des noyaux comme une fonctionnelle unique de la densité de charge $\rho(r)$.

i. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Bien que la DFT trouve ses racines conceptuelles dans le modèle de Thomas et Fermi, elle n'eut droit à des fondations théoriques solides qu'avec l'apparition de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (H-K) qui relient des systèmes de N électrons sans interaction à la densité électronique du système réel (N électrons interagissant). Le premier théorème peut s'énoncer de la manière suivante :

« Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V(r)$, le potentiel $V(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental. »

Un système et toutes ses propriétés observables sont donc entièrement déterminés par la densité électronique totale. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho(x, y, z)]$$

Une fonctionnelle est une fonction de fonction, *i.e.* elle est à la fonction ce que la fonction $y = f(x)$ est au scalaire x .

Le second théorème quant à lui nous dit que la densité électronique est telle qu'elle minimise l'énergie. Il faut cependant noter que cette énergie minimale, obtenue par ces théorèmes, est toujours légèrement supérieure à l'énergie du système réel.

ii. Le modèle de Kohn-Sham

Le modèle de Kohn-Sham [107] permet de décomposer l'énergie du système en plusieurs termes. Il y a d'une part les termes d'expression connus à savoir l'énergie cinétique (des noyaux et des électrons) et les énergies potentielles noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons. Tous ces termes sont des fonctionnelles de la densité et une partie de ceux-ci est connue et facilement calculable de manière exacte. Pour cela, il suffit d'utiliser un système de référence possédant la même densité de spin que le système réel et composé d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. D'autre part, il y a les termes inconnus, regroupés dans un terme appelé « énergie d'échange corrélation E_{xc} ». Il contient en particulier les termes cinétiques et électrostatiques non classiques, provenant des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique (problème de spin). La corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux

électrons d'état de spin différents sont séparés. La partie échange quant à elle correspond au gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin).

L'avantage de ce modèle de Kohn-Sham est que les plus grosses contributions en énergie sont définies le plus précisément possible. L'approximation est donc faite sur la plus petite contribution, à savoir l'énergie d'échange corrélation. Les erreurs sont par conséquent concentrées dans E_{xc} .

iii. Le cycle autocohérent

Afin de définir le plus précisément possible l'énergie d'échange corrélation, il est nécessaire d'utiliser un calcul de type itératif. Il s'agit du cycle autocohérent (SCF pour Self-Consistent Field). Dans un premier temps l'énergie potentielle correspondant à un arrangement structural donné et possédant une densité électronique initiale est générée. Cette énergie est ensuite sommée avec le terme d'échange corrélation, ce qui donne un potentiel effectif. Les équations de Kohn-Sham sont alors résolues à l'aide de ce potentiel et de la densité électronique et nous obtenons ainsi l'énergie et la fonction d'onde du système. Une nouvelle densité électronique est générée via cette nouvelle fonction d'onde puis remplace la densité électronique initiale. Ce schéma est reproduit jusqu'à obtenir une densité autocohérente. La différence d'énergie entre deux cycles est le critère de convergence. L'énergie finalement obtenue, normalement plus basse que l'énergie initiale, est considérée comme étant l'énergie de Kohn-Sham et utilisée pour calculer l'énergie totale du système.

iv. Les fonctionnelles

Pour déterminer le plus précisément possible E_{xc} , il faut utiliser des fonctionnelles dites d'échange et de corrélation les plus efficaces possibles. Mais elles ne peuvent pas être exactes, à l'exception de celles pour un gaz d'électrons libres. En effet, cela découle de la complexité de l'équation de Schrödinger pour des éléments différents de l'hydrogène.

La première fonctionnelle apparue utilise l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) où les équations ne dépendent que de la densité aux coordonnées où celle-ci est évaluée. Cette méthode fonctionne bien pour les métaux.

Ensuite, des améliorations sont apparues comme l'approximation des gradients généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA). Elle prend en compte le gradient de la densité aux mêmes coordonnées. Cette dernière donne de très bons résultats sur l'énergie et les géométries et a grandement aidé à la popularité de la DFT.

Dans notre travail, les calculs en DFT ont été effectués avec les codes SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [108] et CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) [109] décrits dans le paragraphe II.2.d).

c) Dynamique moléculaire ab initio

La mise en place de la dynamique moléculaire *ab initio* permet de décrire les mouvements des atomes en résolvant les équations de Newton à l'aide d'un calcul de chimie quantique (DFT), dans le but de déterminer les forces agissant sur les atomes. C'est une méthode de simulation utilisant de façon complémentaire la DFT et la dynamique moléculaire classique. Comme l'explique Pasquarello [98], les interactions atomiques ont un rôle important sur la structure obtenue, et d'autant plus lorsque nous travaillons avec un système désordonné, sans contraintes de périodicité. Dans le cas de la dynamique moléculaire *ab initio*, elles proviennent d'une description quantique de la structure électronique cohérente à tout moment avec les positions atomiques. Cet avantage permet de décrire des systèmes moléculaires complexes. La dynamique moléculaire *ab initio* est notamment capable de fournir des informations qui ne sont pas disponibles à partir des méthodes empiriques telles que certaines propriétés électroniques. L'étude des réactions impliquant la rupture ou la formation de liaisons covalentes devient également possible. Cependant, ces avantages sont tempérés par le coût en temps de calcul qui devient relativement important. Il est donc nécessaire de se limiter à de petits systèmes sur des périodes courtes.

Bien qu'il existe différents types de dynamique moléculaire *ab initio* (Ehrenfest, Born-Oppenheimer,...), l'approche la plus utilisée ces dernières années est la méthode Car-Parrinello [110]. Elle consiste à associer une dynamique classique aux degrés de liberté électroniques. Ceux-ci et les degrés de libertés nucléaires sont traités sur un même pied d'égalité par l'introduction d'un lagrangien :

$$\mathcal{L}(\{\psi_i\}, \{\psi_i^*\}, \{R_I\}) = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} M_I R_I^2 - E_{tot}(\{\psi_i\}, \{\psi_i^*\}, \{R_I\})$$

où $\{\psi_i\}$ et $\{R_I\}$ correspondent respectivement aux degrés de liberté électroniques et nucléaires. Les paramètres M_I et μ correspondent quant à eux à la masse du noyau et à la masse fictive des électrons.

Cette expression est composée de la somme de trois termes :

- un terme d'énergie cinétique des degrés de liberté électroniques,
- un terme qui correspond à l'énergie cinétique habituelle des noyaux,
- un terme d'énergie totale.

L'une des conditions importantes à respecter est que μ soit petite afin que le premier terme reste négligeable par rapport à l'énergie cinétique des noyaux. Après une minimisation électronique standard initiale, chaque nouvelle configuration est maintenue à l'état fondamental grâce à la dynamique fictive des électrons.

d) *Présentation des programmes utilisés pour les calculs ab initio*

Dans le cadre de notre travail, deux codes *ab initio* ont été utilisés. Nous revenons dans cette section, de manière succincte, sur l'approche théorique et les concepts de base de ces deux codes. Pour chacun de ces derniers, des calculs préliminaires sont également effectués.

i. *SIESTA*

Le code SIESTA (acronyme de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [108] désigne à la fois une méthode et son implémentation numérique pour réaliser des calculs de structure électronique et de dynamique moléculaire *ab initio*. Les calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur le calculateur CALI (CALcul en LIMousin) de l'Université de Limoges.

À l'instar de la majeure partie des méthodes de simulation basées sur la DFT, SIESTA utilise les deux approximations basiques : le traitement des effets d'échange et de corrélation électroniques (*cf.* l'approche de Kohn-Sham au paragraphe II.2.b)ii.) et l'approximation du pseudopotentiel qui consiste à alléger et réduire le temps de calculs en remplaçant les électrons de cœur qui n'interviennent pas dans la liaison chimique par

un potentiel correspondant à l'un des états stationnaires de ces électrons. Ces pseudopotentiels sont à norme conservée [111, 112] et traités dans leur forme non-locale proposée par Kleinman et Bylander [113].

L'utilisation des pseudopotentiels impose le choix d'une base afin de décrire les orbitales pseudo-atomiques. Dans le formalisme de SIESTA, contrairement à de nombreux codes *ab initio* développés sur une base d'ondes planes ou de fonctions gaussiennes, les fonctions d'onde du système sont développées sur une base localisée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques. Cette base est construite en utilisant les solutions des équations de la DFT associées à l'atome isolé dans la description des pseudopotentiels. Les orbitales correspondent au produit de fonctions radiales numériques et d'harmoniques sphériques. Les orbitales pseudo-atomiques sont strictement confinées et par conséquent nulles au-delà d'un certain rayon, nommé rayon de coupure (r_c), généralement différent pour chaque orbitale. La force de cette méthode réside dans le choix d'orbitales atomiques localisées. Ceci la rend adaptée à la description de systèmes de dimensions arbitraires (molécules, clusters ou systèmes périodiques) vu que la présence de lacunes n'engendre pas un coût supplémentaire tel que c'est le cas dans les approches d'ondes planes.

Calculs préliminaires :

Les calculs présentés dans cette partie constituent une étape préliminaire visant à la fois la prise en main des outils de simulation et le réglage des derniers détails techniques (tels que le choix des pseudopotentiels) qui conditionnent, dans ce type de simulation, la précision des résultats. Comme le travail présent s'inscrit dans les perspectives et la continuité d'une thèse effectuée au sein de notre laboratoire et dans laquelle le code SIESTA a été utilisé [22], nous serons donc amenés à établir une étude comparative reprenant ces résultats.

Lors de nos simulations, nous avons choisi d'utiliser les bases et pseudopotentiels fournis par l'équipe de SIESTA. Dans le cas des pseudopotentiels, ils ont été déterminés par la méthode de Troullier-Martins [114]. Ils servent, comme nous l'avons dit, à représenter les électrons de cœur afin d'alléger les calculs. Les électrons de valence sont donc les seuls à être décrits par la collection de bases. Dans le cas de la zircone, la configuration électronique de l'atome de zirconium est $[\text{Kr}]5s^24d^2$ et celle de l'atome

d'oxygène, $[\text{He}]2s^22p^4$. En ce qui concerne les fonctionnelles d'échange corrélation utilisées, elles entrent dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA. La fonctionnelle ayant donné les meilleurs résultats est celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [97].

Pour la partie d'optimisation de géométrie, lors de nos calculs, nous avons échantillonné la zone de Brillouin avec un seul k-point selon la procédure de Monkhorst et Pack [115]. Des essais avec un plus grand nombre de k-points (256) ont été effectués mais ont conduit à des résultats d'énergie similaire pour un temps de calcul beaucoup plus long, ce qui nous a confortés dans l'idée de ne pas conserver un nombre de k-points élevé.

Pour le bon fonctionnement du programme SIESTA, un autre paramètre est à définir. Il s'agit de la « grille de coupure », également nommée mesh cutoff. Il est indépendant des fonctions de base atomique contrairement au mesh cutoff employé dans les méthodes utilisant des ondes planes. Ce paramètre permet de minimiser certaines fluctuations numériques issues de la transformée de Fourier de la densité électronique et améliore donc directement la qualité de la description de cette dernière. Choisir une valeur de mesh cutoff adéquate consiste à faire un compromis entre les valeurs d'énergie minimale et le temps de calcul qui s'allonge lorsque le mesh cutoff augmente. Pour faire notre choix, nous avons effectué divers calculs sur un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$ cubique, avec des valeurs de mesh cutoff variant de 100 à 1100 Ry. La courbe représentant l'énergie totale du système en fonction de ces valeurs est présentée sur la figure suivante :

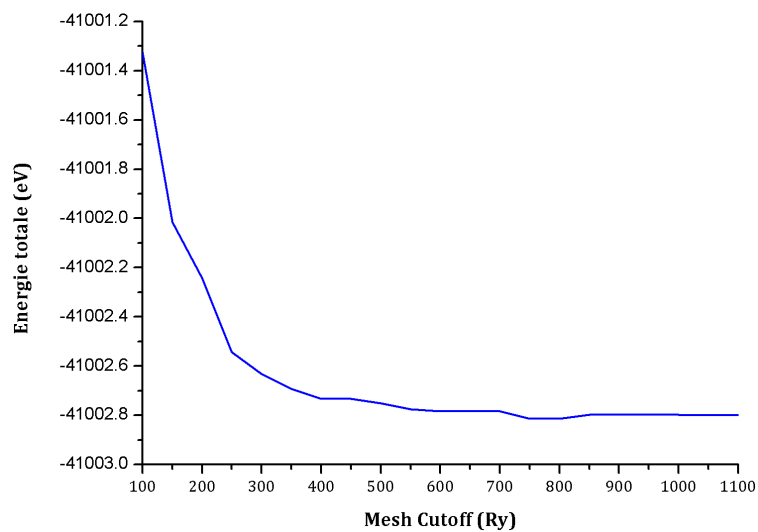


Figure 25 : Evolution de l'énergie d'un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$ en fonction du mesh cutoff.

Nous constatons sur cette figure que l'énergie diminue fortement avant de se stabiliser à partir de 600 Ry. Nous avons donc choisi une valeur légèrement plus élevée (800 Ry) afin d'obtenir des résultats d'énergie satisfaisants tout en gardant des temps de calcul raisonnables.

Une fois les paramètres définis, nous pouvons procéder au calcul d'optimisation de géométrie en autorisant les atomes à bouger jusqu'à ce que les forces atomiques soient suffisamment faibles (inférieures à $0,002 \text{ eV.Å}^{-1}$ dans notre cas). Des tests préliminaires sur les structures des différents polymorphes de ZrO_2 ont été effectués pour valider le choix de nos paramètres.

Une étude de la stabilité des différents polymorphes de la zircone pure représente un point de départ particulièrement rassurant compte tenu du nombre important de travaux expérimentaux et théoriques (sous haute pression et/ou à haute température) qui lui ont été dédiés ces dernières décennies [116–127]. Les polymorphes de la zircone feront l'objet d'une description détaillée dans le chapitre V mais notons dès à présent qu'il existe trois polymorphes à pression ambiante, dont deux à haute température : Monoclinique \rightarrow Tétragonal \rightarrow Cubique. Lors de l'augmentation de la pression à température ambiante, deux autres polymorphes apparaissent selon la séquence suivante : Monoclinique \rightarrow Orthorhombique I \rightarrow Orthorhombique II [116, 119].

Nous avons déterminé l'énergie du système en fonction du volume de maille après optimisation de chaque polymorphes de la zircone. Avant de nous intéresser aux résultats obtenus, notons qu'une étude similaire a déjà fait l'objet d'un travail précédent dans le cadre de la thèse de Richard Mayet [22]. Cependant, celui-ci avait utilisé des pseudopotentiels et des paramètres de calculs différents des nôtres. Les paramètres propres à chaque travail sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres utilisés lors des optimisations réalisées avec le code SIESTA dans le cadre de la thèse de Richard Mayet [22] et dans le cadre de notre travail.

		Paramètres utilisés dans [22]		Paramètres de notre étude	
		Zr	O	Zr	O
Configuration de référence		4d ²	2s ²	4d ²	2s ²
		5s ²	2p ⁴	5s ²	2p ⁴
		5p ⁰	3d ⁰	5p ⁰	3d ⁰
		4f ⁰	4f ⁰	4f ⁰	4f ⁰
Rayon de coupure (u. a.)	<i>s</i>	1,35	1,14	3,04	1,47
	<i>p</i>	1,43	1,14	3,19	1,47
	<i>d</i>	1,55	1,14	2,68	1,47
	<i>f</i>	1,65	1,14	2,65	1,47
Fonctionnelle		GGA-PBE		GGA-PBE	
Nombre de kpoints		1		1	
Mesh Cutoff		100 Ry		800 Ry	
Critère d'arrêt pour les forces atomiques		0.003 Ry.Å ⁻¹		0.002 Ry.Å ⁻¹	

Comme nous pouvons le constater, les principales différences entre nos paramètres et ceux utilisés précédemment [22] proviennent des rayons de coupure de chaque orbitale, *i.e.* la distance après laquelle les orbitales pseudo-atomiques sont nulles, et du mesh cutoff utilisé, faible dans le cas des précédents travaux. La légère différence au niveau de la valeur en-dessous de laquelle les forces atomiques sont considérées comme suffisamment faibles ne doit pas modifier de manière significative les résultats.

Nous avons déterminé l'énergie du système des polymorphes de la zircone en fonction du volume de maille après optimisation de chaque structure (Figure 26). Le Tableau 4 présente les énergies minimales obtenues, les volumes de maille correspondants ainsi que les volumes expérimentaux.

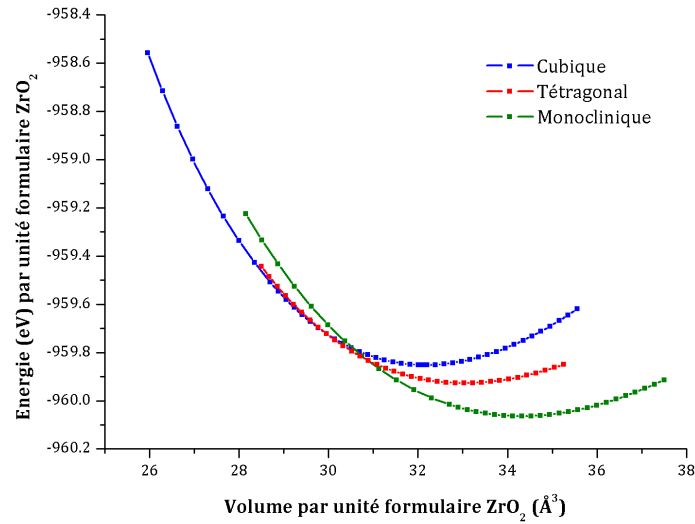


Figure 26 : Energie totale (eV) de chacune des trois structures de la zirconne en fonction du volume par unité formulaire (\AA^3) déterminée avec SIESTA.

Tableau 4 : Volumes expérimentaux et optimisés (\AA^3) et énergies minimales par unité formulaire (eV) pour les trois structures de la zirconne.

Structure	Volume de maille expérimental (\AA^3)	Volume de maille calculé (\AA^3)	Volume par unité formulaire calculé (\AA^3)	Energie par unité formulaire calculée (eV)
Cubique	132,6510 [128]	128,6348	32,1587	-959,8518
Tétragonal	139,6508 [129]	132,1024	33,0256	-959,9271
Monoclinique	140,8954 [124]	137,2909	34,3227	-960,0638

D'un point de vue énergétique, les résultats obtenus avec nos paramètres de calculs sont cohérents avec l'expérience puisqu'ils reproduisent l'ordre des stabilités relatives des polymorphes de la zirconne : $E_{\text{monoclinique}} < E_{\text{tétragonal}} < E_{\text{cubique}}$. Nous remarquons cependant que les volumes calculés sont inférieurs aux volumes expérimentaux (de 2,5 à 5,5% inférieurs). Nous comparons maintenant ces résultats à ceux obtenus avec des paramètres de calculs différents [22]. Ces derniers sont représentés sur les Figure 27 et Tableau 5.

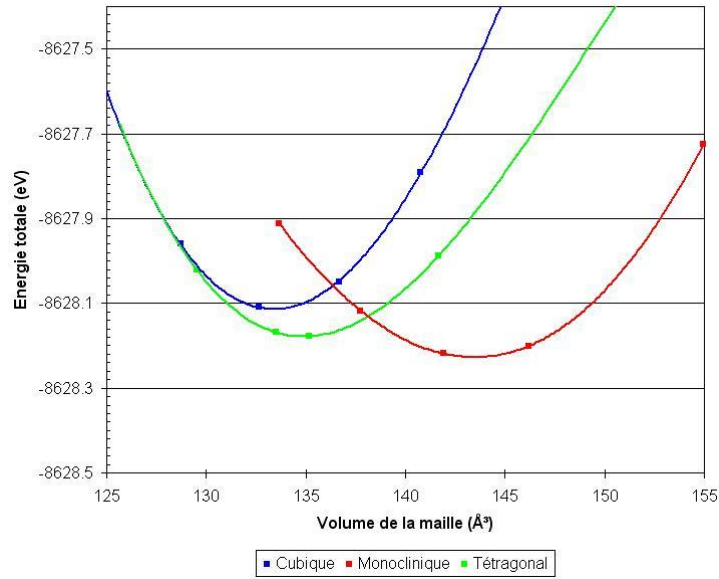


Figure 27 : Energie totale (eV) de chacune des trois structures de la zirconie en fonction du volume de maille (\AA^3) déterminée avec SIESTA et les paramètres d'après [22].

Tableau 5 : Volumes expérimentaux et optimisés (\AA^3) et énergies minimales (eV) pour les trois structures de la zirconie, d'après [22].

Structure	Volume de maille expérimental (\AA^3)	Volume de maille calculé (\AA^3)	Energie calculée (eV)
Cubique	132,6510 [128]	132,6510	-8628,1118
Tétragonal	139,6508 [129]	143,5688	-8628,2314
Monoclinique	140,8954 [124]	133,4880	-8628,1686

L'évolution de la stabilité des polymorphes est la même que précédemment, *i.e.* monoclinique \rightarrow tétragonal \rightarrow cubique. Nous pouvons également noter que les volumes calculés sont plus proches des volumes expérimentaux que dans le cas de nos calculs. Cependant, les différences d'énergie entre les polymorphes sont plus faibles.

Quels que soient les paramètres utilisés, les calculs n'ont pas été effectués sur la phase orthorhombique I et il n'est donc pas possible de déterminer la pression de transition entre les phases monoclinique et orthorhombique I qui est un gage de qualité des calculs effectués. Ne pouvant juger de la qualité des paramètres choisis et déterminer quels sont les meilleurs pour effectuer nos simulations, nous avons décidé d'effectuer les relaxations de nos clusters (*cf.* Chapitre IV) avec les paramètres que nous avons définis au Tableau 3. En effet, l'allure des courbes d'énergie en fonction du volume avec nos nouveaux paramètres (Figure 26) nous semble plus satisfaisante que celle de la

Figure 27. En outre, elle est similaire à l'allure obtenue dans le cadre d'une étude réalisée avec le code VASP [130]. Notons toutefois que les volumes de maille calculés sont sous-estimés par rapport aux volumes expérimentaux (de 2,5 à 5,5 %). Ceci explique que les optimisations réalisées sur les clusters de ZrO_2 conduisent à des distances interatomiques légèrement trop faibles (2-3%) par rapport aux valeurs expérimentales. Pour cette raison, il a été nécessaire de légèrement dilater les fonctions de distribution de paires (PDF) des clusters relaxés de 2-3% afin de les comparer aux PDF expérimentales (*cf.* Chapitre V). Une comparaison de nos résultats avec les résultats de relaxation structurale obtenus en utilisant les paramètres de la thèse de Richard Mayet [22] sera également effectuée.

Enfin, les clusters sont des systèmes isolés alors que les programmes utilisés sont des programmes *ab initio* de systèmes périodiques. Nous traitons cela en mettant le cluster dans une boîte. Il est donc nécessaire de choisir la taille de cette boîte pas trop petite pour ne pas induire d'interactions entre deux clusters trop proches. Le programme SIESTA choisi par défaut une taille de boîte correspondant à la taille du système étudié majorée de 10%. En augmentant cette taille de boîte, les résultats ne sont pas meilleurs, nous avons donc conservé la valeur par défaut.

ii. CPMD

Le code CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics) est un programme qui utilise l'approche DFT pour effectuer des calculs de dynamique moléculaire en se basant sur la méthode de Car-Parrinello [109]. Les électrons de cœur sont habituellement décrits par des pseudopotentiels et les fonctions d'onde des électrons de valence sont approximées par l'utilisation d'ondes planes. De la même manière que dans le programme SIESTA, l'état fondamental de la densité électronique (pour des noyaux fixés) est calculé par un cycle autocohérent utilisant la DFT. Les forces exercées sur les noyaux peuvent alors être calculées afin de déterminer les trajectoires des atomes. Pour cela, un algorithme de Verlet est utilisé.

L'ensemble des calculs effectués dans notre travail avec le code CPMD ont été réalisés par Roberto Grena, chercheur à l'institut *Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente* (ENEA), Italie.

Calculs préliminaires :

De la même manière que pour le code SIESTA, des paramètres de calculs sont choisis puis validés grâce à l'étude de la stabilité des polymorphes de la zirconne. Deux fonctionnelles de type GGA ont été utilisées : la fonctionnelle BLYP qui est plus particulièrement adaptée aux systèmes moléculaires et la fonctionnelle PBE désignée pour les systèmes périodiques. Dans notre cas nous travaillons sur des clusters qui sont des éléments intermédiaires entre ces deux échelles, d'où l'idée d'utiliser les deux fonctionnelles. Les pseudopotentiels utilisés sont soit de type Goedecker (Go), *i.e.* des pseudopotentiels « durs » (le rayon de coupure est petit), soit de type Martins-Troullier (MT) avec 12 électrons de valence pour Zr et 6 électrons de valence pour O. Trois alternatives ont été essayées : BLYP-Go, PBE-Go et PBE-MT.

L'énergie des polymorphes en fonction du volume de la maille, selon la fonctionnelle utilisée, est montrée sur la Figure 28. Les valeurs d'énergie et de volume calculées sont quant à elles notées dans le Tableau 6.

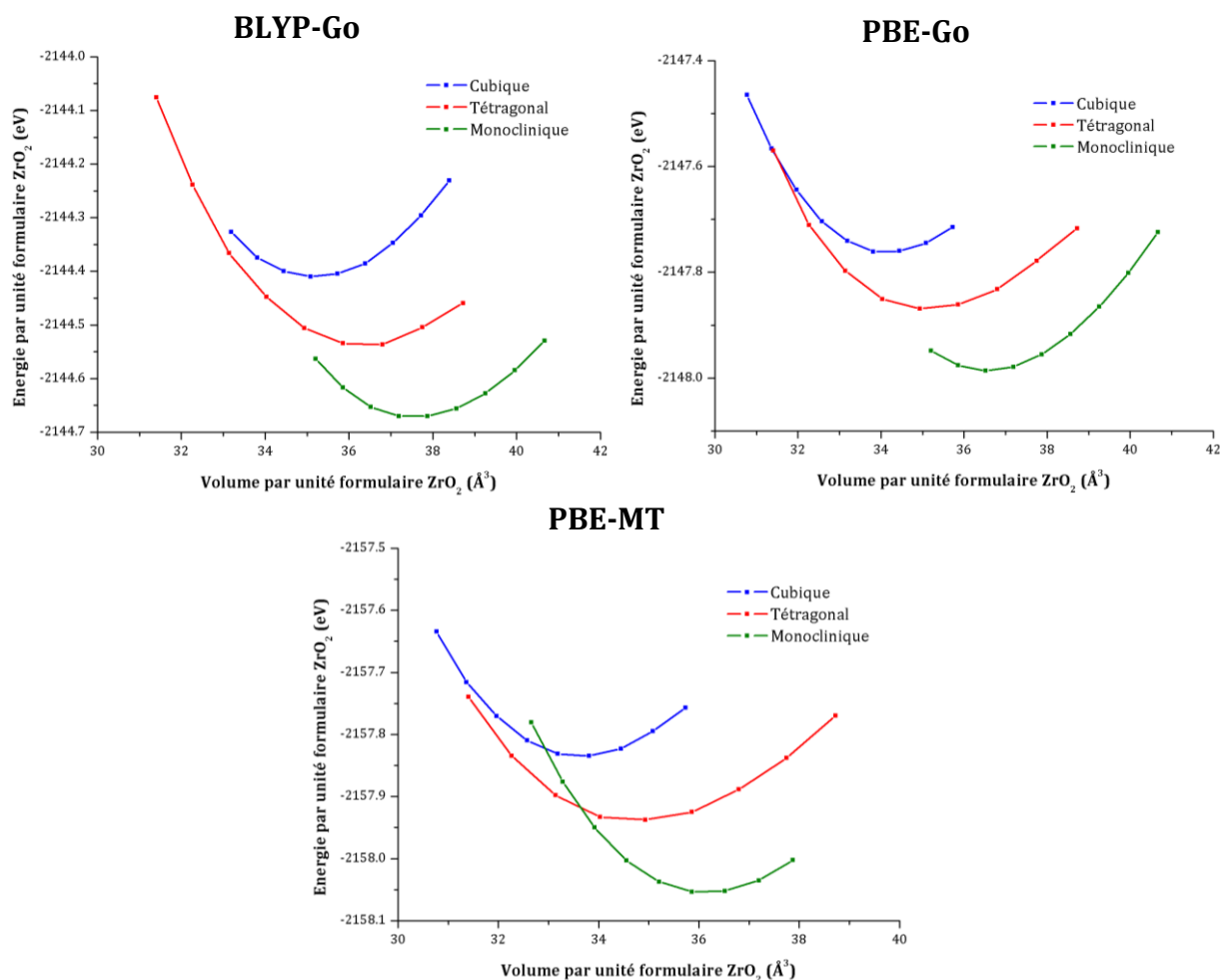


Figure 28 : Energie totale (eV) de chacune des trois structures de la zircone en fonction du volume par unité formulaire (\AA^3).

Tableau 6 : Volumes par unité formulaire (\AA^3) et énergies minimales (eV) calculés avec CPMD pour les trois structures de la zircone.

Structure	BLYP-Go	PBE-Go	PBE-MT	Volume exp (\AA^3)
Cubique	$V_{\text{ZrO}_2} = 141,02 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2144,41 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 136,83 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2147,77 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 135,02 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2157,84 \text{ eV}$	132,6510 [128]
Tétragonal	$V_{\text{ZrO}_2} = 145,59 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2144,55 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 141,99 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2147,88 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 140,39 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2157,94 \text{ eV}$	139,6508 [129]
Monoclinique	$V_{\text{ZrO}_2} = 150,80 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2144,67 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 146,24 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2147,98 \text{ eV}$	$V_{\text{ZrO}_2} = 144,79 \text{\AA}^3$ $E_{\text{ZrO}_2} = -2158,06 \text{ eV}$	140,8954 [124]

Les résultats qualitatifs sont corrects quelle que soit la fonctionnelle utilisée : la phase monoclinique est plus stable que la phase tétragonale, elle-même plus stable que la phase cubique. Le volume d'équilibre est surestimé entre 0,5 et 7%. Nous remarquons que les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales sont obtenues avec la fonctionnelle PBE-MT. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, quelques

optimisations de clusters seront réalisées avec les autres fonctionnelles mais la fonctionnelle PBE-MT restera la fonctionnelle principalement utilisée.

Afin de choisir une taille de boîte optimale pour les calculs sur les clusters, une étude consistant à calculer l'énergie d'un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$ d'environ 15 Å de diamètre en fonction de la taille de la boîte a été menée. Sur la Figure 29 est tracée la différence entre « l'énergie de référence » pour une taille de boîte de 40 Å et celle obtenue pour une taille donnée. Pour des valeurs inférieures à 30 Å, des oscillations sont visibles et il est intéressant de noter que les deux calculs avec les potentiels de Goedecker montrent un comportement similaire au-delà de 18 Å. Les trois calculs effectués se stabilisent tous à partir de 30 Å et nous avons donc choisi une taille de boîte légèrement supérieure, à savoir 40 Å. Dans le cas de simulation de clusters hydratés ou possédant plus d'entités ZrO_2 , une taille de 50 Å est choisie.

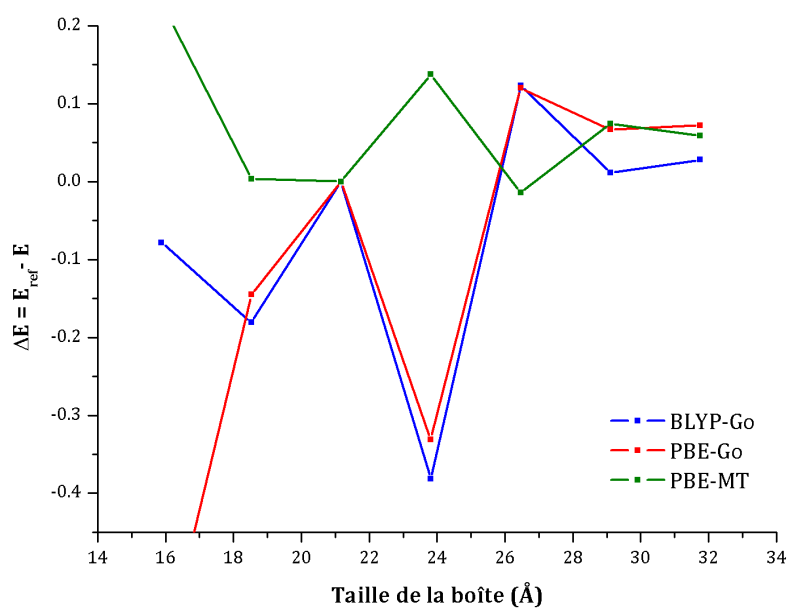


Figure 29 : Différence d'énergie $E_{\text{ref}} - E$ en fonction de la taille de la boîte calculée avec CPMD pour trois pseudopotentiels (BLYP-Go, PBE-Go et PBE-MT). E_{ref} correspond à l'énergie de référence associée à une boîte de 40 Å et E l'énergie associée à une boîte de x Å.

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation de nanocristaux d'oxydes métalliques

Dans ce chapitre, nous présentons nos travaux sur la synthèse de nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 répondant au cahier des charges suivant : échantillons monophasés, présentant des particules cristallisées, de faibles tailles ($< 5 \text{ nm}$) et de distribution en taille étroite. Leur étude structurale fera l'objet du chapitre V.

L'obtention d'objets de petites tailles nécessite un contrôle important sur la réactivité des précurseurs et sur le grossissement du cristal à chaque étape de la synthèse, ce qui n'est pas trivial à cette échelle. De ce fait, l'essentiel de l'étude présentée ici a porté sur l'optimisation des protocoles de synthèse. Nous ferons donc, dans une première partie, une rapide description des connaissances actuelles sur les différentes voies de synthèse envisagées telles que la chimie en solution aqueuse et la voie sol-gel sous forme hydrolytique ou non et des mécanismes réactionnels sur lesquelles elles se fondent.

Pour notre étude sur TiO_2 , deux voies de synthèses ont été étudiées : la synthèse par voie solvothermale non-hydrolytique entre un alcoxyde de titane et l'alcool benzylique, et une synthèse basse température basée sur la réaction entre le tétrachlorure de titane TiCl_4 et l'éther diisopropylique $\text{O}(\text{iPr})_2$. L'objectif de ces synthèses est de fournir des nanoparticules possédant une enveloppe structurale proche de la variété anatase, *i.e.* la phase habituellement rencontrée à l'échelle nanométrique. Concernant ZrO_2 , la voie sol-gel non-hydrolytique basée sur la réaction de l'alcool benzylique et d'un alcoxyde de zirconium a été privilégiée vu les inconvénients présentés dans les autres types de synthèse mais également les bons résultats obtenus par Garweitner *et al.* [131].

I. Etat de l'art

1. Présentation des deux oxydes métalliques

Bien que les caractéristiques cristallographiques des oxydes de titane et de zirconium soient présentées dans le chapitre V de ce manuscrit, nous donnons dès à présent quelques informations sur ces matériaux.

a) Oxyde de zirconium

La zircone fait partie des matériaux céramiques les plus étudiés et également utilisés. Cela se justifie par ses propriétés physiques et chimiques très intéressantes : en plus d'être un bon matériau réfractaire ($T_{\text{fusion}} = 2715^{\circ}\text{C}$), la zircone possède un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique ainsi qu'une très bonne résistance mécanique. Cette dernière lui permet notamment d'être utilisée comme conteneur de déchets nucléaires.

Ce matériau présente trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique. Jusqu'à 1270°C , la zircone se décrit naturellement dans un système monoclinique. Il s'agit de la baddeleyite [124]. Elle est ensuite tétragonale entre 1270°C et 2370°C [129] et enfin, elle cristallise dans un système cubique pour les températures supérieures à 2370°C [128]. Bien que la variété monoclinique soit la plus stable à température ambiante, l'effet d'un dopage de la zircone a depuis longtemps prouvé son efficacité sur la stabilisation des autres variétés de ce matériau. Ce dopage repose sur la mise en solution solide d'oxydes contenant des ions de valence plus faible que celle du zirconium (Y_2O_3 , CaO , MgO ,...) permettant ainsi la création de lacunes dans le sous-réseau anionique. Si le cation de l'oxyde dopant est de faible taille (Ca^{2+} , Mg^{2+}), il y a formation d'une solution solide d'insertion dans le réseau de la zircone. Au contraire, les plus gros cations (Y^{3+}) induisent la formation de solutions solides de substitution. En augmentant le nombre de lacunes anioniques, le réseau cristallin est de moins en moins contraint et la zircone monoclinique peut se transformer en zircone tétragonale, voire cubique. Parmi les dopants cités, nous notons plus particulièrement l'oxyde d'yttrium qui a montré des résultats satisfaisants au cours d'études antérieures réalisées dans le laboratoire [7] et qui sera également utilisé dans le cadre de cette étude. Le diagramme de phase du système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [132] est présenté sur la Figure 30.

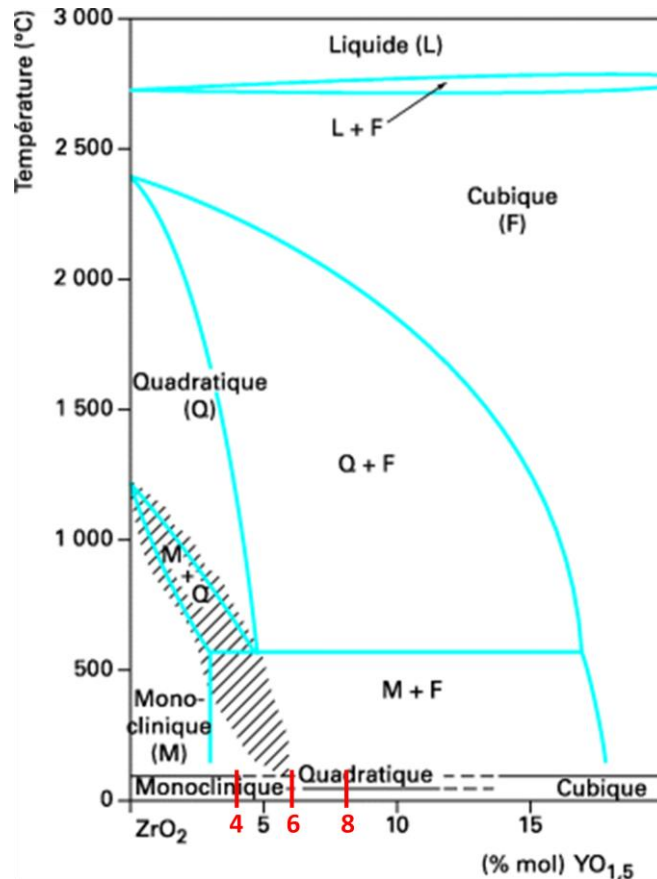


Figure 30 : Diagramme de phase binaire du système $ZrO_2 - Y_2O_3$ [132].

A température ambiante, la phase tétragonale est stable pour une teneur en $YO_{1,5}$ comprise entre 6 et 14% molaire. Au-delà de 14% mol. c'est la variété cubique qui est préférentiellement formée.

Notons également que la stabilisation d'une phase autre que monoclinique à température ambiante peut être induite par un effet de taille. En effet, en deçà d'une taille d'environ 10 nm, les phases tétragonale et cubique sont plus stables que la phase monoclinique [133].

b) Oxyde de titane

Tout comme la zircon, l'oxyde de titane présente trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique (rutile, anatase, brookite) [134–136]. Pour des tailles micrométriques, le rutile est la seule variété stable à pression atmosphérique, les deux autres variétés étant métastables et se transformant spontanément en rutile lorsque la température du système augmente. Cependant, des études ont montré que lorsque nous ne considérons plus l'échelle du solide macroscopique mais l'échelle nanométrique, c'est la variété anatase qui est thermodynamiquement la plus stable [20, 48]. Deux

explications ont été avancées : d'une part l'influence des précurseurs sur la nucléation et le grossissement de chaque phase [137–142] et d'autre part l'énergie de surface [143–146]. En effet, concernant cette dernière, il a été montré qu'elle était plus faible pour la variété anatase que pour le rutile ou la brookite. Or, plus la taille d'une particule est petite plus la contribution de l'énergie de surface joue un rôle prépondérant dans le calcul de l'énergie globale du système (*cf.* Chapitre I). La variété anatase est donc favorisée à une petite échelle car elle permet de minimiser l'énergie du système. L'oxyde de titane à l'échelle nanométrique est, entre autres, utilisé en photocatalyse, pour des systèmes de capteur ou encore dans des cellules à pigments photosensibles [147–150].

2. Mécanisme de formation de nanocristaux

a) Méthodologies de synthèse en chimie « douce »

Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être obtenues par différentes techniques. Celles-ci consistent soit à diviser mécaniquement (mécanosynthèse) ou thermoélectriquement (ablation laser) un solide massif, soit à condenser des ions ou des molécules. Plus précisément, la précipitation d'ions en solution est depuis longtemps utilisée dans de nombreux procédés industriels de production de poudres fines ou ultra-fines. Nous pouvons citer par exemple le procédé BAYER pour la fabrication d'alumine qui est basé sur la précipitation de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ à partir d'une solution alcaline d'ions tétrahydroxoaluminate (III) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Un autre exemple est la synthèse de pigments blancs d'oxyde de titane produits par hydrolyse contrôlée de solutions de dichlorotitanyle (IV) $[\text{TiOCl}_2]$ obtenues à partir de TiCl_4 . Quant à la zircone, elle peut être obtenue par précipitation d'une solution aqueuse d'oxychlorure de zirconium (IV) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La chimie en solution et notamment la chimie douce offre des possibilités expérimentales considérables permettant d'obtenir à des températures modérées allant de 20°C à 300°C des solides de structure, de composition et de morphologie très différentes. Le contrôle de la texture du solide, à savoir sa porosité (taille et distribution) et sa surface spécifique, est beaucoup plus aisé que dans les synthèses classiques de chimie du solide réalisées à très haute température. Dans des conditions hydrothermales, il n'est alors pas rare en prime d'obtenir des phases métastables.

Plus précisément, la maîtrise d'un procédé chimique en solution nécessite d'appréhender le processus de formation des particules de taille colloïdale, c'est-à-dire de comprendre comment se produit le passage des ions ou précurseurs de la solution au solide. La précipitation résulte d'un processus de polycondensation inorganique comparable à la polymérisation en chimie organique qui fait intervenir l'hydrolyse (ou l'hydroxylation) d'ions métalliques en solution et la condensation des espèces hydroxylées. Le produit de la condensation est de charge nulle et peut devenir le précurseur participant à l'apparition de la phase solide.

Deux points de vue sont à considérer et à conjuguer afin de mener à bien une synthèse de colloïdes :

- Comprendre les facteurs influençant la formation du solide,
- Comprendre la surface des particules colloïdales qui possède un grand effet sur la croissance et l'évolution ultérieure du solide.

Même si les réactions chimiques engagées dans ces processus ont déjà lieu à température ambiante, il n'est pas rare de procéder à un chauffage du réacteur afin d'accélérer la cinétique des diverses réactions. Cependant, la thermolyse de cations en solution ne permet pas de chauffer le mélange réactionnel au-delà des températures d'ébullition des solvants utilisés (eau, alcool, alcène, cétone,...) à la pression atmosphérique de 1 bar. Des conditions hydro- ou solvothermales permettent néanmoins de s'affranchir de ce genre de limitations et de travailler à des pressions supérieures à 1 bar et à des températures nettement plus élevées que les points d'ébullition des solvants. Au laboratoire, de telles conditions sont obtenues lors du chauffage d'une solution ou d'une suspension dans un réacteur en téflon® scellé dans une enceinte close appelée autoclave (Figure 31).



Figure 31 : Autoclave et réacteur en téflon® utilisés au laboratoire dans le cas des synthèses solvothermales.

Dans ces conditions particulières, les propriétés du solvant [151] sont fortement influencées par la pression et la température et jouent vraisemblablement un rôle fondamental. Pour l'eau, qui est le solvant le plus répandu et le plus étudié, une élévation de la température diminue la viscosité et la constante diélectrique, et dans ces conditions les ions sont sous forme de paires d'ions, sous forme complexée ou sous forme de cluster. Il a été également observé qu'une faible évolution de la pression jusqu'à quelques dizaines de bars n'a que peu d'effets sur la nature des produits obtenus. Par contre, les effets thermiques qui interviennent sur l'abaissement des barrières cinétiques (croissance granulaire sous contrôle cinétique), jouent surtout sur la modification des propriétés physico-chimiques du solvant en favorisant les interactions électrostatiques (phénomène de solvatation) et la formation de liaisons H.

Il est possible de présenter le processus d'hydroxylation (hydrolyse entre autres) et de condensation à l'aide des étapes typiques d'un mécanisme cinétique :

(1) **Initiation** : l'hydroxylation ou l'hydrolyse consiste à la formation d'un groupement hydroxylé réactif $-OH^-$ sur un métal électrophile M.

(2) **Propagation** : dès qu'un groupement hydroxylé apparaît en solution, la condensation peut débuter et entraîner la formation de ponts oxygénés entre les cations métalliques.

(3) **Terminaison** : la condensation s'arrête dès que le cation et les groupements hydroxylés perdent respectivement leur pouvoir électrophile et leur pouvoir nucléophile.

Enfin, le passage de l'ion en solution au solide recouvre des phénomènes complexes qui sont de véritables réactions de polymérisation (polycondensation) inorganique. Néanmoins, il n'existe pas de systématique comme en chimie organique à cause de la variété des propriétés physico-chimiques des éléments chimiques impliqués.

Un schéma reprenant les étapes d'une synthèse solvothermale est présenté sur la Figure 32.

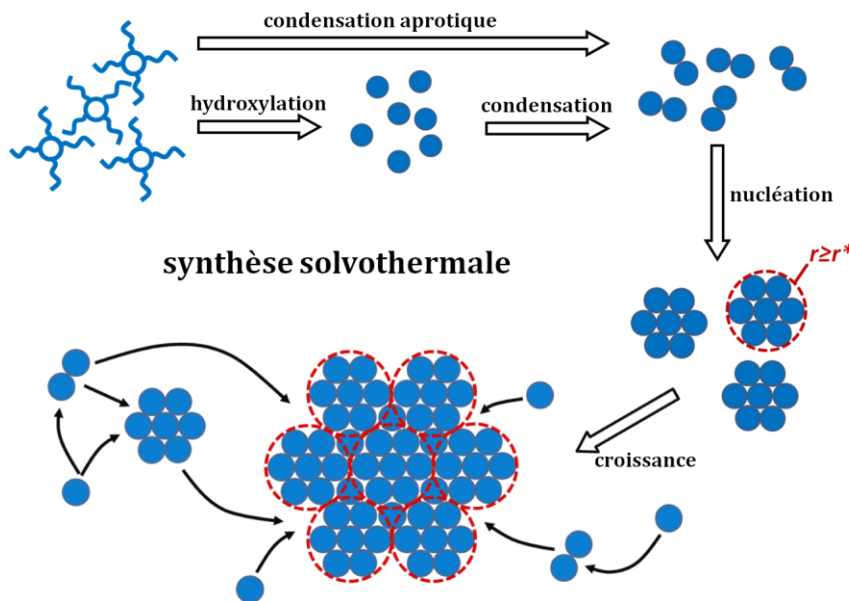


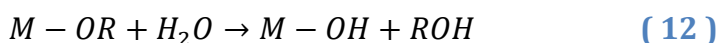
Figure 32 : Présentation schématique des étapes d'une synthèse solvothermale.

b) Hydroxylation

Dans les synthèses découlant de la chimie douce, les précurseurs métalliques sont souvent de la forme MX_n , où M représente le cation métallique de degré d'oxydation (+n) et n le nombre de ligands engagés, et peuvent être de deux natures :

- Soit un sel métallique avec X = chlorure, oxychlorure, nitrate, ...
- Soit un alcoxyde métallique (généralement un alcoolate métallique (ramifié ou non) mais on peut également partir de β -dicétonate ou d'amine métallique,...).

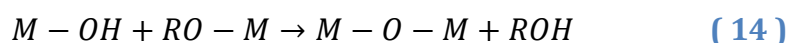
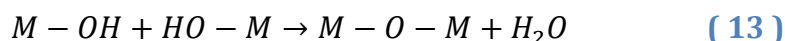
La première étape est l'**hydrolyse** du cation métallique, qui consiste à former des groupements hydroxo suivant le mécanisme de substitution nucléophile présenté ci-dessous (par souci de simplification le précurseur métallique n'est représenté qu'avec un seul de ses ligands) :



Cette hydrolyse peut être réalisée par ajout direct d'eau dans le mélange réactionnel, par l'effet d'une base retard libératrice d'eau ou à l'aide d'une réaction organique d'hydroxylation. Dans certains procédés non-hydrolytiques aprotiques, l'étape d'hydrolyse n'a pas lieu et on assiste à une polycondensation directe des espèces initiales.

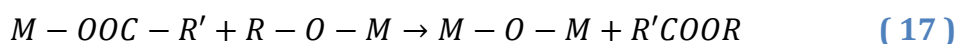
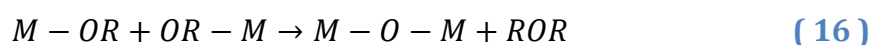
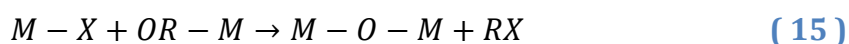
c) Condensation

Deux réactions de **condensation** peuvent intervenir (réactions (13) et (14)) : une réaction d'oxolation et/ou d'alcoxolation qui permet d'obtenir des ponts M-O-M [152]. L'oxolation correspond à la réaction entre deux hydroxydes avec libération d'eau, alors que l'alcoxolation est la réaction entre un hydroxyde et un alcoxyde avec libération d'un alcool.



Les trois réactions d'hydroxylation et de condensation peuvent intervenir simultanément une fois l'initiation déclenchée, formant ainsi une large variété d'espèces différentes qui sont difficilement identifiables.

Nous devons également citer d'autres mécanismes de condensation directe (sans hydroxylation préalable) qui peuvent avoir lieu en fonction du choix des réactifs de départ [153]. Ils se traduisent par le produit éliminé à la fin de la réaction. On assiste, par exemple, à l'élimination d'un halogénure d'alkyle lors de la réaction entre un alcoxyde et un halogénure métallique (réaction (15)). Dans le cas de l'élimination d'un éther (réaction (16)), les ponts M-O-M sont formés à partir de la réaction entre deux alcoxydes métalliques. Enfin, lors d'une réaction entre un carboxylate métallique et un alcoxyde métallique, un ester est éliminé (réaction (17)).



d) Précipitation d'une phase peu soluble

i. Génération du précurseur de la phase solide

Lorsque l'édifice est électriquement neutre, la condensation des précurseurs métalliques sur l'édifice polycondensé peut se poursuivre indéfiniment (au moyen des mêmes réactions (13) et (14)) jusqu'à ce que la précipitation intervienne et qu'un solide se forme. Le mécanisme de nucléation-croissance s'appuie sur le diagramme de La Mer présenté dans la Figure 33.

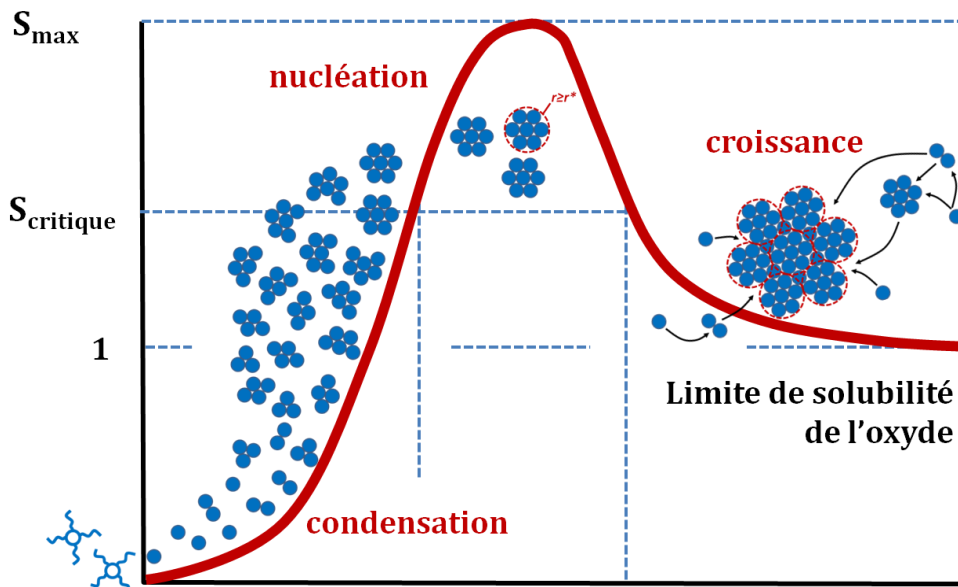


Figure 33 : Diagramme de La Mer expliquant le mécanisme de nucléation-croissance. La sursaturation correspond au rapport des concentrations $C_{\text{réelle}}/C_s$ où C_s est la limite de solubilité de la phase solide.

Ce mécanisme cinétique est basé sur le postulat, généralement vérifié, que la vitesse de génération du précurseur de la phase solide est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme devant les vitesses de condensation ou de croissance granulaire.

La vitesse de condensation du précurseur de la phase solide dépend généralement de la concentration en précurseur et tant que celle-ci est faible, notamment en début d'étape d'hydroxylation et/ou de condensation, aucun phénomène hétérogène de nucléation n'intervient.

ii. Nucléation explosive

A partir d'une certaine valeur de sursaturation dite critique, S_{critique} , la vitesse de condensation s'accroît subitement et l'on assiste à la formation de germes ou *nuclei* dans l'ensemble de la solution : c'est la **nucléation** dite « explosive ». Ces germes sont des entités dont la taille a atteint une valeur critique à la température et à la valeur de sursaturation données : ces germes critiques sont en équilibre instable si bien que les amas de précurseurs de taille inférieure se redissolvent instantanément et que les germes de taille supérieure croissent rapidement. Cela a pour effet de diminuer sensiblement la valeur de la sursaturation est donc d'affecter la vitesse de condensation.

iii. Croissance granulaire

La **croissance granulaire** est initiée dès que les germes apparaissent dans la solution et procède par diffusion. Cette croissance ainsi que l'apparition de nouveau germes dans la solution (nucléation homogène et/ou hétérogène effective tant que la sursaturation du milieu réactionnel est telle que $S \geq S_{\text{critique}}$), entraînent irrémédiablement une diminution de la sursaturation puisque la vitesse de génération du précurseur est telle que $V_{\text{génération}} < V_{\text{condensation}}$. Lorsque la sursaturation revient au voisinage de S_{critique} , la nucléation ne peut plus avoir lieu. La croissance est alors le seul phénomène consommateur de molécules précurseurs et ce dernier ne s'arrête qu'à partir du moment où la concentration en précurseur de la phase solide atteint la limite de solubilité de la phase solide à la température considérée.

Afin d'obtenir des particules monodisperses, il convient de découpler les étapes de nucléation et de croissance afin qu'une seule phase de formation de germes ait lieu et que leur croissance par apport de matière soit ensuite régulière.

iv. Vieillissement

Souvent obtenues dans le cadre d'un régime cinétique privilégiant le chemin réactionnel caractérisé par l'énergie d'activation la plus faible, les particules subissent une dernière étape dite de vieillissement qui leur permet de tendre vers un état stable. Ce retour à l'état d'équilibre thermodynamique s'accompagne de modifications physico-chimiques importantes et peut s'opérer parallèlement aux étapes précédentes.

Les effets les plus couramment observés sont :

- **Mûrissement d'Ostwald** : il se manifeste par un décalage de la distribution en taille des particules dû à la disparition des plus petites particules et la formation de plus grosses. Le processus met en jeu le transport de matière via la solution par des équilibres de dissolution-reprécipitation dont la force motrice est la diminution de l'aire de l'interface liquide-solide. Cette croissance secondaire procède par nucléation à la surface des particules. Quand il est seul en jeu, ce phénomène entraîne une augmentation de la taille moyenne des particules mais n'affecte pas la distribution en taille qui demeure stationnaire.
- **Agrégation** : lorsque la charge électrostatique de surface est minimisée, c'est-à-dire lorsque la double couche est réduite, les particules sont libres de s'attirer et de s'agréger. Ce phénomène peut intervenir à n'importe quel moment de la précipitation et conduit à la formation de dendrite ou de structures fractales.
- **Coalescence** : un phénomène de coalescence intervient également par dissolution-reprécipitation au point d'attachement orienté des particules primaires (partage de la même orientation cristallographique). Cette zone se comble progressivement jusqu'à obtenir des formes anisotropes telles que des whiskers ou des fibres. Cet effet est d'autant plus prononcé que la taille des particules primaires est petite.

e) *Limites du mécanisme*

Le modèle de nucléation-croissance de La Mer montre néanmoins un certain nombre de limites car il est basé sur une nucléation homogène et une croissance par diffusion du monomère précurseur et ce genre de croissance n'est en définitif pas le plus rencontré en synthèse. Par ailleurs, plusieurs modes de croissance peuvent avoir lieu simultanément ou même se succéder conduisant le produit final à adopter des textures particulières et une morphologie étonnante. En outre, le modèle ne prend pas en compte les espèces intermédiaires susceptibles de se former qu'elles soient de nature organique, hybride organo-inorganique ou inorganique, ni les molécules organiques produites *in situ* et présentant parfois des aptitudes à la fonctionnalisation des surfaces.

L'apparition d'un réseau inorganique dans les étapes intermédiaires peut modifier le mécanisme global car ces phases transitoires sont susceptibles d'induire une nucléation hétérogène et des modes de croissance granulaire différents.

En particulier, citons l'exemple de Ba *et al.* [154] qui ont constaté que la cristallisation d'un oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO) n'avait pas lieu au moyen d'un simple mécanisme de nucléation-croissance mais d'un mécanisme en deux étapes : dans un premier temps, une phase intermédiaire composée de nanocristaux de 3-6 nm stabilisés dans une matrice organique apparaît ; ce réseau hybride se dissipe ensuite en occasionnant la transformation des nanocristaux en particules d'ITO d'environ 10 à 12 nm.

3. Spécificités des méthodes de synthèses employées

a) Procédé sol-gel : généralités

En 1845, Ebelmen, ingénieur et chimiste français, est le premier à mettre en évidence un phénomène de polymérisation inorganique en décrivant « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Cependant ce n'est que bien plus tard que cette idée est reprise et développée. Dans les années 1930, une firme allemande, Schott Glasswerke, fabrique des récipients en verre grâce au procédé sol-gel et en 1939, le premier brevet concernant cette nouvelle méthode est déposé.

Le procédé sol-gel (Figure 34) présente de grands avantages en comparaison des méthodes de chimie classique notamment au niveau de la diversité des méthodes de mise en forme et des microstructures obtenues [155]. Grâce au mélange intime entre les différents précurseurs et la qualité de ceux-ci, il est possible d'obtenir des produits très purs et présentant une très bonne homogénéité. De plus, alors qu'une température supérieure à 700°C dans le cas d'une synthèse classique en chimie du solide est généralement requise, le procédé sol-gel permet de produire des matériaux inorganiques dans une gamme de température modérée (< 300°C). Nous avons décidé de mettre en évidence trois voies de synthèses sol-gel différentes. Tout d'abord la voie hydrolytique qui implique l'ajout d'eau volontairement lors du mélange des précurseurs. C'est la voie la plus classique et la plus utilisée des synthèses par voie sol-gel. Il existe également deux méthodes dites non-hydrolytiques : la synthèse par hydroxylation et la synthèse par condensation aprotique.

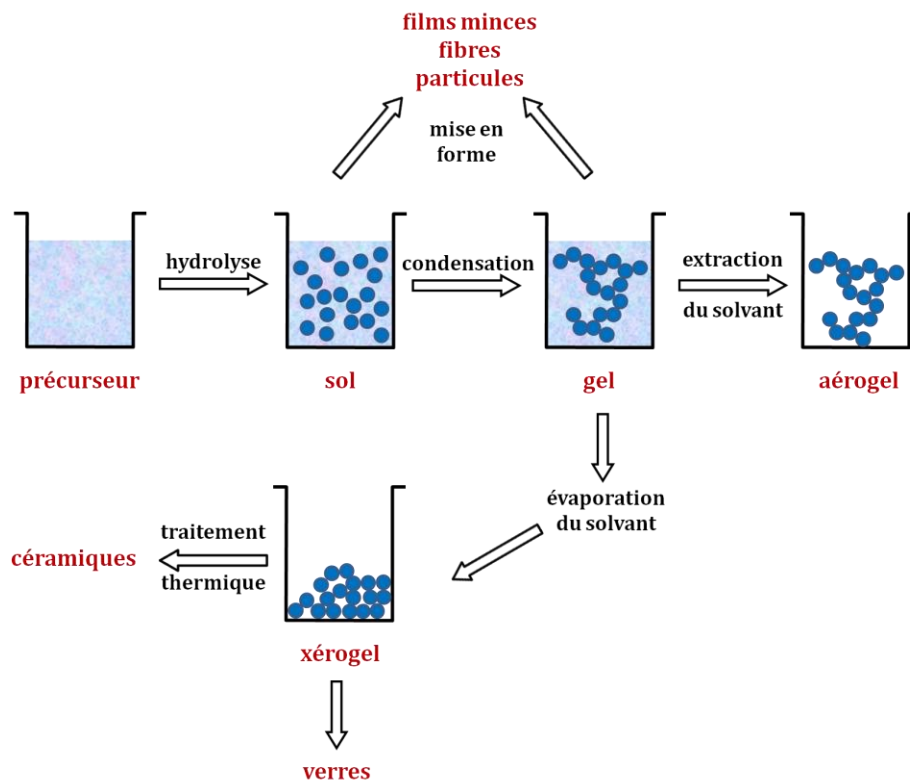


Figure 34 : Procédé sol-gel d'après Brinker *et al.* [155].

b) Procédé sol-gel : voie hydrolytique (H)

D'une manière générale, le procédé sol-gel peut se définir comme ceci : il s'agit de la formation d'un gel à partir d'une suspension colloïdale également appelée « sol ». Pour cela, deux principales réactions interviennent : l'hydrolyse et la condensation (*cf.* paragraphes I.2.b) et I.2.c)). Le sol se définit comme un ensemble de particules colloïdales, en suspension dans un liquide. Cette dispersion est stable et la taille des particules doit être suffisamment petite (1-100 nm) pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Un gel, quant à lui, définit un réseau solide tridimensionnel, stable, gorgé de solvant, et constitué de liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau. Il est donc rigide et non déformable. Nous distinguons ici l'obtention d'un gel, et plus précisément un xérogel ou un aérogel, de l'obtention d'une suspension colloïdale, qui sont deux méthodes de synthèse conduisant à des résultats différents [155].

i. Obtention d'un xérogel ou d'un aérogel par hydrolyse forcée

Les gels formés à la suite d'une hydrolyse forcée peuvent être de deux natures. Nous distinguons les gels colloïdaux, dont la formation est conditionnée par des interactions électrostatiques et la déstabilisation d'un sol colloïdal par la modification des charges de surface, des gels polymériques qui consistent en la polymérisation d'une solution organométallique. Dans tous les cas, le procédé est initié par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH (réaction (12)) puis intervient la condensation qui permet la formation de ponts M-O-M (réactions (13) et (14)). Nous obtenons ainsi un gel tridimensionnel gorgé de solvant. La dénomination xérogel ou aérogel dépend ensuite de la porosité du matériau directement induite par le type de séchage utilisé. Si ce dernier se fait lentement, c'est-à-dire à l'étuve ou à l'air libre, il conduit à la formation d'un xérogel très peu poreux. Cette étape doit être relativement lente afin que le réseau s'accommode aux contraintes engendrées par les forces capillaires qui apparaissent lorsque l'interface liquide-vapeur progresse à l'intérieur des pores du gel. Au contraire, si le séchage est hypercritique, la tension superficielle du solvant est nulle et permet l'expulsion du solvant sans dégrader la structure du gel. La densité de l'édifice est donc très faible et la surface spécifique décuplée. Nous obtenons alors un aérogel.

Des aérogels d'oxyde de titane ont été élaborés et étudiés au laboratoire [29]. L'isopropoxyde de titane ($Ti(O^iPr)_4$) a été hydrolysé dans de l'isopropanol et des gels transparents ont été obtenus. Une analyse du gel séché puis calciné à différentes températures a été réalisée. Des particules de TiO_2 de variété anatase, de forme parallélépipède rectangle et de dimension 25x14 nm ont ainsi été obtenues et étudiées.

De la même manière, des aérogels de zircone ont été obtenus par hydrolyse du n-propoxyde de zirconium préalablement modifié par du 2,4-pentanédione (acétylacétone acaH) [7]. L'aérogel en sortie d'autoclave est composé de particules cristallisées de taille inférieure à 2 nm. Le comportement thermique de ces aérogels a été étudié et les recuits effectués à des températures allant de 350°C à 1000°C ont permis d'obtenir, comme nous le voyons dans le Tableau 7, des jeux d'échantillons de taille comprise entre 2-3 nm et plus de 20 nm. La Figure 35 nous montre un exemple de nanoparticules recuites à 350°C observées en microscopie électronique en transmission.

Tableau 7 : Tailles obtenues après la synthèse d'un aérogel de zircon [7] recuit à différentes températures.

Echantillon	Taille moyenne de cristaux
Aérogel recuit 1000°C	> 20 nm
Aérogel recuit 600°C	5-6 nm
Aérogel recuit 350°C	2-3 nm
Aérogel en sortie d'autoclave (T = 270°C, P = 5,5 GPa)	< 2 nm

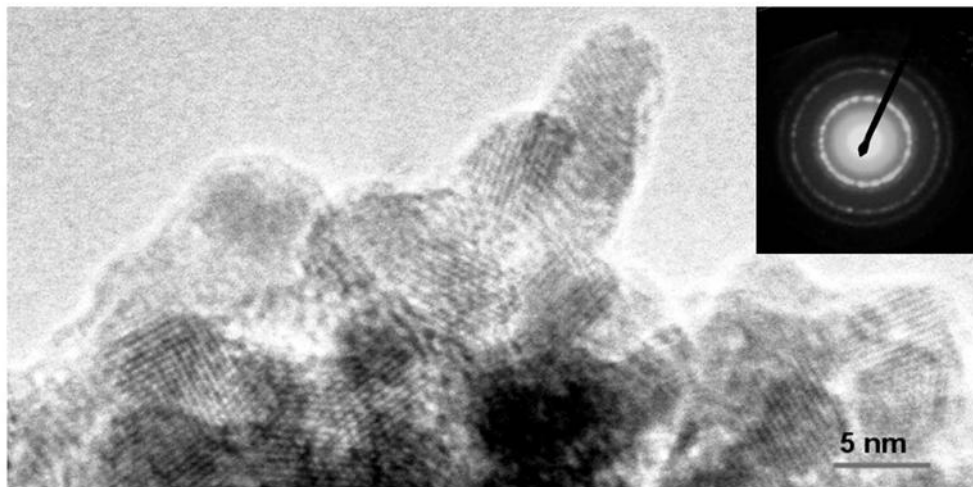


Figure 35 : Cliché MET d'un aérogel de zircon recuit à 350°C et cliché de diffraction en sélection d'aire correspondant [22].

Cette dernière étude est favorable au suivi de l'évolution de la structure en fonction de la taille des particules. Les fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) obtenues à partir des mesures de diffusion totale des rayons X des échantillons élaborés ici constitueront une partie des données étudiées dans le chapitre V de ce manuscrit. Notons néanmoins que ces échantillons présentent un inconvénient qui est leur distribution en taille large, qui suit une évolution de type log-normale. Cet effet sera à prendre en compte lors de l'étude de la structure des nanocristaux.

De plus, une analyse thermogravimétrique et une analyse thermique différentielle ont été réalisées sur l'aérogel non recuit et sont présentées sur la Figure 36. La courbe ATG a montré une perte de masse d'environ 4% en-dessous de 120°C, correspondant au départ d'eau puis une seconde d'environ 14%. Cette seconde perte de masse, associée à deux pics exothermiques au-dessus de 200°C est généralement attribuée aux départs de matières organiques résiduelles provenant des précurseurs utilisés [156].

Cela signifie que pour les aérogels recuits à 600 et 1000°C, l'ensemble des organiques est éliminé. En revanche, pour les échantillons non recuit et recuit à 350°C, il existe encore des traces de matières organiques.

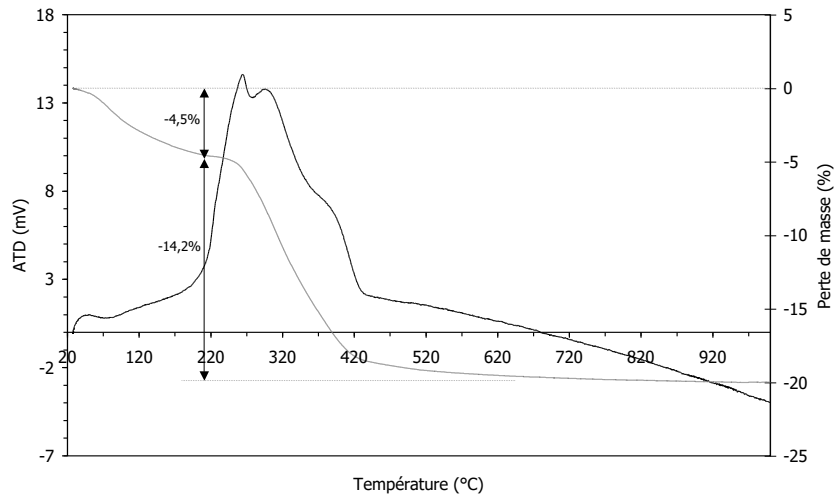


Figure 36 : Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle sur un aérogel de zircone en sortie d'autoclave [22].

ii. Obtention d'une suspension colloïdale de nanocristaux

Un autre type de synthèse, entraînant la formation d'une suspension colloïdale, a été notamment développé par Chatry *et al.* [157] pour la zircone. Elle permet de travailler à basse température (60°C) et consiste à diluer du n-propoxyde de zirconium dans un mélange de 2,4-pentanédione (ou acétylacétone acacH) et 2-propanol. L'hydrolyse est ensuite amorcée grâce à l'ajout d'acide para-toluène-sulfonique en présence d'eau (Figure 37). Des particules colloïdales amorphes sont ainsi obtenues et leur cristallisation intervient lors d'un chauffage de 24 heures à 60°C.

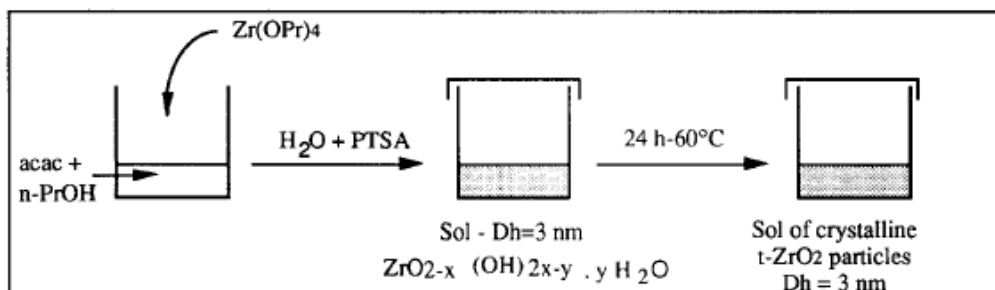


Figure 37 : Obtention d'une suspension colloïdale de zircone d'après une voie de synthèse développée par Chatry *et al.* [157].

Chatry *et al.* ont montré que le taux $[acacH]/[Zr]$ permet de gouverner la taille des particules formées lors de cette synthèse. D'après cette méthode, il serait possible de

synthétiser des nanoparticules d'environ 2 nm avec une distribution en taille étroite comme le montrent, Figure 38, les mesures effectuées par diffusion dynamique de la lumière [157].

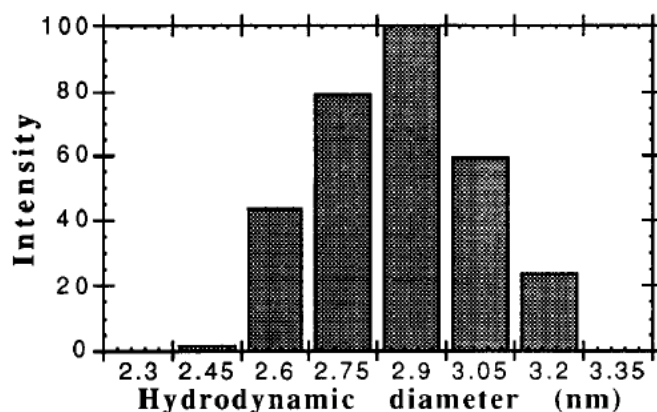


Figure 38 : Distribution en taille de nanoparticules de zircone par Chatry *et al.* [157].

En résumé, nous venons de décrire deux types de synthèse par voie sol-gel hydrolytique qui nous permettent d'obtenir des particules cristallisées et de petites tailles. Cependant, quelques inconvénients propres à ces méthodes sont apparus : tout d'abord, dans le cas de l'obtention d'un aérogel, une distribution en taille trop importante a été mise en évidence. De plus, la haute réactivité du précurseur métallique et le double rôle de l'eau comme ligand et solvant compliquent la synthèse de petites structures [158]. Notons également que les différents types de réactions habituellement rencontrés lors d'une synthèse par voie sol-gel (hydrolyse, condensation et agrégation) interviennent de manière simultanée ce qui rend le procédé plus difficile à contrôler. De ce fait, le respect des conditions expérimentales est très important et un léger changement altère fortement le résultat final et pose ici un problème de reproductibilité du protocole [159]. De plus, la synthèse nécessite parfois une étape de calcination supplémentaire à une température supérieure à 200°C pour assurer la cristallisation des particules amorphes ou mal cristallisées produites dans un mélange (eau/alcool) dont la faible température d'ébullition limite le processus.

Afin de répondre à ces problèmes, différentes alternatives peuvent être utilisées. L'utilisation de ligands chélatants par exemple (acides carboxyliques, β -dicétones,...) permet de modifier la réactivité des précurseurs [160-165]. L'hydrolyse nécessaire à l'initiation d'une synthèse par voie sol-gel peut également être induite par une production d'eau *in situ* (estérification, décomposition de l'urée,...) [159].

c) Procédé sol-gel : voie non-hydrolytique (NH)

L'alternative la plus intéressante et une des plus étudiées ces dernières années est de simplement éviter la présence d'eau dans le milieu réactionnel. Il s'agit de la voie sol-gel non-hydrolytique NH.

Les réactions d'hydroxylation et/ou condensation des procédés NH possède des barrières énergétiques plus hautes que celle de l'hydrolyse forcée/condensation des procédés H, ce qui rend leur cinétique plus facilement contrôlable du fait de la forte diminution des vitesses de réaction. Dans les synthèses multi-éléments, notamment, les procédés NH sont également une alternative aux procédés H au cours desquels la différence de réactivité des précurseurs métalliques est particulièrement marquée. Les récents résultats [166-169] ont permis de prouver la versatilité de ce type de stratégie de synthèse dans la préparation de nanoparticules colloïdales de taille et de forme contrôlées.

- L'oxygène nécessaire à la formation de ponts M-O-M est soit fourni par les solvants utilisés (éthers, alcools, diols, cétones, aldéhydes) ou soit par les ligands organiques oxygénés de certains précurseurs métalliques [168].
- Les réactions de condensation à l'œuvre dans les synthèses NH procèdent par élimination d'un halogénure d'alkyle, élimination d'un éther ou encore élimination d'un ester (*cf.* réactions (4), (5) et (6)).

Il est important de rappeler que les précurseurs métalliques de départ, les composés intermédiaires et même la surface des particules en cours de croissance peuvent démontrer des aptitudes à la catalyse de nombreuses autres réactions organiques de polymérisation, de décomposition ou d'oxydation.

Parallèlement à la formation de nanoparticules inorganiques, les espèces organiques initiales (solvant et/ou groupement organique du précurseur organométallique) subissent des transformations qui peuvent être corrélées à l'avancement des réactions d'hydroxylation et/ou de condensation inorganique.

Dans le panel des synthèses NH, il existe de multiples approches basées sur l'utilisation ou non d'un agent surfactant. Ce dernier a pour effet de disperser les particules et de bloquer leur grossissement [166] en se coordonnant à la surface des

particules et en occasionnant un encombrement d'ordre stérique. Dans le cas de synthèse de nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 , le TOPO (acronyme anglais du surfactant « trioctylphosphine oxide ») ou l'acide oléique sont fréquemment utilisés [170, 171], mais nous pouvons également citer l'oleyamine, le TOP (trioctylphosphine) ou encore la dodécylamine. Lors de l'utilisation d'un surfactant, il faut envisager des températures de synthèse plus hautes (250°C-350°C [166, 167, 172]) que celles utilisées dans le cas d'un simple mélange précurseur métallique/solvant organique, qui sont de l'ordre de 50-250°C [153, 173]. Cela est dû au pouvoir complexant du surfactant qui réagit également avec le précurseur métallique et peut bloquer l'initiation du procédé si le complexe formé est trop stable. L'augmentation de température envisagée permet de déstabiliser suffisamment le complexe métallique et de l'autoriser à réagir ou à se décomposer.

Pinna et Niederberger [174] dressent un tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de l'utilisation d'un surfactant (Tableau 8). La toxicité des nanoparticules [175], comme par exemple la cytotoxicité des boîtes quantiques qui dépend fortement des molécules présentes à la surface [176, 177], a conduit les recherches vers une autre approche évitant l'utilisation de surfactants. Des synthèses NH sans surfactant ont également été décrites dans la littérature et ces méthodes basées sur l'utilisation de solvants non toxiques sont également présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Avantages et inconvénients de l'utilisation d'un surfactant ou d'un solvant non aqueux dans la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques [174].

	Approche NH avec surfactant (contrôle par le surfactant)	Approche NH sans surfactant (contrôle par le solvant)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Excellent contrôle de la taille et de la morphologie des particules - Distribution en taille étroite - Faible tendance à l'agglomération - Bonne redispersion 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible taux d'impuretés - Solvants non toxiques - Simplicité du protocole - Bonne accessibilité à la surface
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de résidus organiques - Toxicité des surfactants - Faible accessibilité à la surface - Mélanges réactionnels complexes 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible contrôle sur la taille et la morphologie des particules - Formation d'amas de particules agrégées - Redispersion restreinte

La voie sol-gel NH en l'absence de surfactant est basée sur la transformation chimique d'un précurseur métallique moléculaire en un oxyde métallique dans un solvant organique susceptible de se coordonner faiblement au précurseur métallique ou à la surface des particules. Les précurseurs pour ce type d'approche peuvent être des halogénures, des alcoxydes, des acétates ou encore des acétylacétonates métalliques. Certains de ces précurseurs peuvent être hydratés, et une formation hydrolytique conjointe de l'oxyde métallique est donc à envisager. En ce qui concerne le choix du solvant organique nous retrouvons évidemment des alcools, mais également des amines, aldéhydes ou cétones. Ce choix varié dans les réactifs de départ donne accès à grand nombre de nanoparticules d'oxydes métalliques binaires ou ternaires, de forme et de taille variées [178]. Un grand nombre d'oxydes ternaires ont ainsi été obtenus grâce à une synthèse NH en l'absence de surfactant. Nous pouvons citer l'oxyde indium-étain formé à partir d'acétylacétonate d'indium et de *tert*-butoxyde d'étain dans l'alcool benzylique [179], le titanate de baryum (BaTiO_3) issu d'un mélange baryum métallique/alcool benzylique/isopropoxyde de titane [180], ZnGa_2O_4 formé à partir de zinc et d'acétylacétonate de gallium dans du benzylamine [181], ou encore YNbO_4 issu d'un mélange entre du chlorure de niobium et l'acétylacétonate d'yttrium [182]. Des exemples de clichés MET de particules obtenues avec ces méthodes de synthèse sans surfactant sont présentés sur la Figure 39.

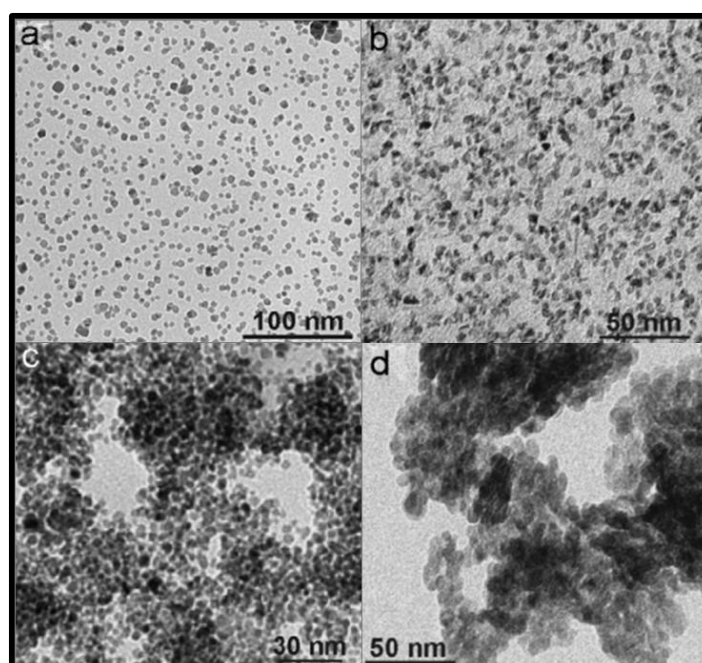


Figure 39 : Clichés obtenus par MET de nanoparticules de (a) oxyde indium-étain [179], (b) BaTiO_3 [180], (c) ZnGa_2O_4 [181] et (d) YNbO_4 [182].

i. Synthèse basée sur une hydroxylation et/ou une condensation haute température

(i) Décomposition thermique d'un composé organométallique

Dans ces synthèses, la présence de solvant, contrairement aux autres méthodes, n'est pas une obligation pour former l'oxyde final, mais ce dernier peut servir à diluer et à distribuer homogènement le précurseur métallique. La décomposition thermique a été employée avec succès depuis les années 90 [61, 62], notamment pour la synthèse d'oxyde de fer [185–189], ou encore de nanoparticules d'oxydes de titane [190–192], quelques fois en utilisant des mélanges complexes de solvants organiques et de surfactants (hydrocarbure, oleylamine, trioctylamine, complexes à base de ligands oléate,...) [193–196]. La méthode d'injection à chaud (« hot-injection ») (Figure 40) qui consiste à injecter rapidement le précurseur métallique dans un milieu chauffé (haut point d'ébullition) et surtout liquide, conduit à un phénomène de nucléation extrêmement rapide suivi du grossissement à une température légèrement plus faible. La séparation des étapes de nucléation et de grossissement est un facteur déterminant pour synthétiser des nanoparticules présentant un caractère monodisperse. Il faut également rappeler que les mécanismes réactionnels deviennent de plus en plus complexes et imbriqués lorsque la température du procédé augmente. De manière générale, le précurseur métallique se décompose de manière concertée et libère un alcène (du propène dans le cas d'un isopropoxyde métallique) et un groupement hydroxyde [169].

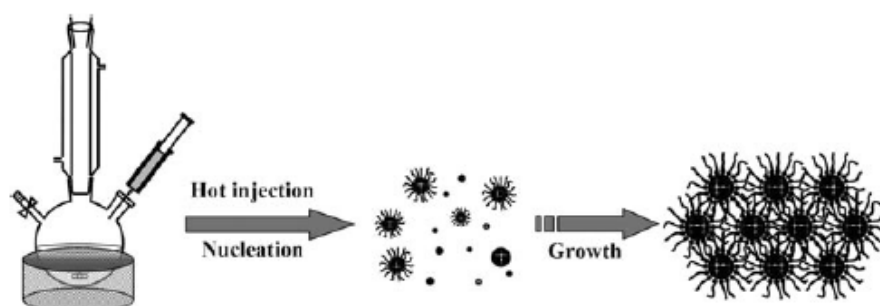


Figure 40 : Méthode d'injection à chaud « hot-injection » appliquée à la synthèse de nanoparticules d'après Hyeon *et al.* [167].

Joo *et al.* [171] ont notamment utilisé ce genre de synthèse pour obtenir des nanocristaux de zircone. Pour cela, ils ont fait réagir à 340°C de l'isopropoxyde de zirconium et du chlorure de zirconium dans un système contenant du TOPO dont le

point de fusion est entre 50 et 54°C. Ils ont ainsi obtenu des particules bien cristallisées et de distribution en taille étroite à environ 4 nm de diamètre. Avec un bromure de zirconium à la place du chlorure, ils ont réussi à descendre jusqu'à 2,9 nm de diamètre (Figure 41 (a)). Nous pouvons également citer les travaux de Trentler *et al.* [170] sur la synthèse de nanoparticules de TiO₂ à haute température et à l'aide du TOPO. Ils ont ainsi obtenu des particules très bien cristallisées et de taille inférieure à 10 nm. Néanmoins, ils ont également remarqué une distribution en taille élevée et des formes de particules irrégulières (Figure 41 (b)).

La décomposition thermique d'un organométallique permet un bon contrôle morphologique des particules en ajustant la nature et le taux de surfactant ou de solvant employés [197]. Cependant, le surfactant le plus souvent utilisé pour produire des nanoparticules de TiO₂ et ZrO₂, le TOPO, est un réactif toxique que nous avons choisi de ne pas utiliser.

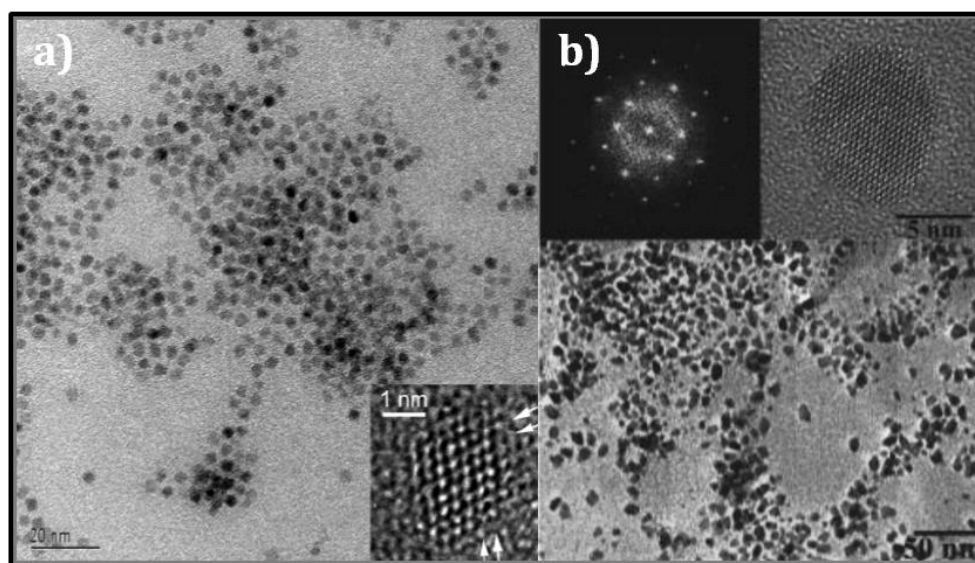


Figure 41 : (a) Clichés MET de nanoparticules de zircone de 2,9 nm de diamètre, par Joo *et al.* [171] et (b) de nanoparticules d'oxyde de titane de taille inférieure à 10 nm de diamètre, par Trentler *et al.* [170].

(ii) Réaction d'un alcool sur un halogénure métallique

La synthèse NH la plus simple implique la réaction d'un alcool sur un halogénure métallique [198]. Nous pouvons citer plus particulièrement les travaux de Niederberger *et al.* [199] sur la formation de nanocristaux de TiO₂ à partir de tétrachlorure de titane (IV) et d'alcool benzylique. Cette synthèse s'effectue à 40°C, ce qui est une température relativement basse. A l'issue de celle-ci, des nanoparticules cristallisées de TiO₂

correspondant à la variété cristallographique anatase ont été obtenues (Figure 42). L'état de dilution de l'halogénure par rapport au solvant est apparu comme un paramètre permettant de contrôler la taille moyenne des particules entre 4 et 8 nm de diamètre.

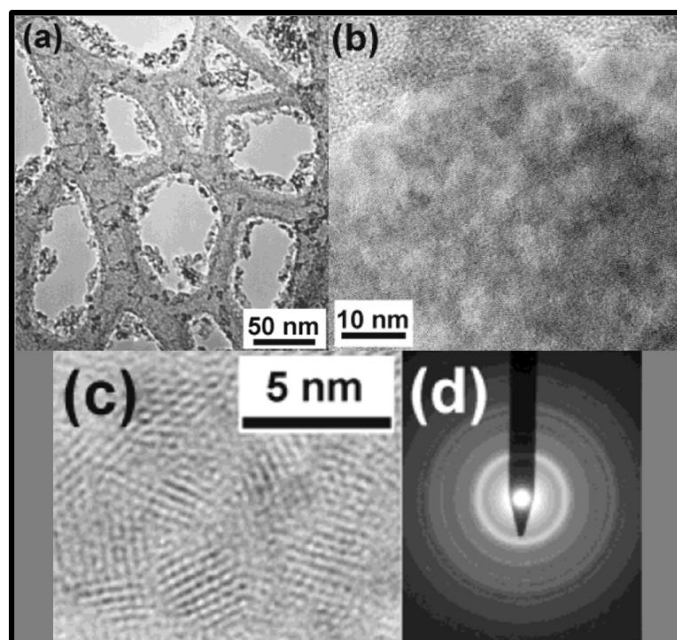


Figure 42 : Clichés MET de nanoparticules de TiO_2 obtenues à 40°C [199].

Cependant, bien que cette synthèse soit appréciée pour sa faible température de synthèse, permettant ainsi d'ajouter des ligands organiques pour fonctionnaliser la surface ou modifier la morphologie, certains inconvénients demeurent. En effet, les halogénures métalliques utilisés en tant que précurseur laissent des impuretés (ions chlorure) qui peuvent dégrader les propriétés exploitées dans des applications du type catalyseur ou capteur à gaz [153].

(iii) Réaction de l'alcool benzylique sur un alcoxyde métallique

Parmi les synthèses utilisant des précurseurs métalliques autres que les halogénures tels que des acétates, des acétylacétonates ou encore des alcoxydes, attardons-nous plus particulièrement sur la synthèse employant un alcoxyde métallique et l'alcool benzylique. Cette synthèse peut être appliquée à un large domaine d'oxydes métalliques comme nous pouvons le constater dans la littérature [153, 166]. Nous pouvons citer les exemples de V_2O_3 , Nb_2O_5 [200], Ta_2O_5 , HfO_2 [201], SnO_2 , In_2O_3 [202, 203], etc. Des particules sphériques de forme homogène avec une faible distribution en taille et une bonne dispersion ont souvent été obtenues.

Ce type de synthèse a été repris par Garnweitner *et al.* [131] pour produire des nanoparticules de ZrO_2 . Qualifié de synthèse « propre », son avantage réside dans la nature du solvant employé. En effet, l'alcool benzylique, non toxique, montre une aptitude à se lier à la surface des nanoparticules formées, limitant ainsi leur agrégation et surtout leur grossissement. Ces molécules d'alcool benzylique, faiblement liées, sont en grande partie éliminables de la surface en effectuant une simple étape de lavage des particules en suspension.

Le résumé des étapes du protocole est présenté dans la Figure 43 :

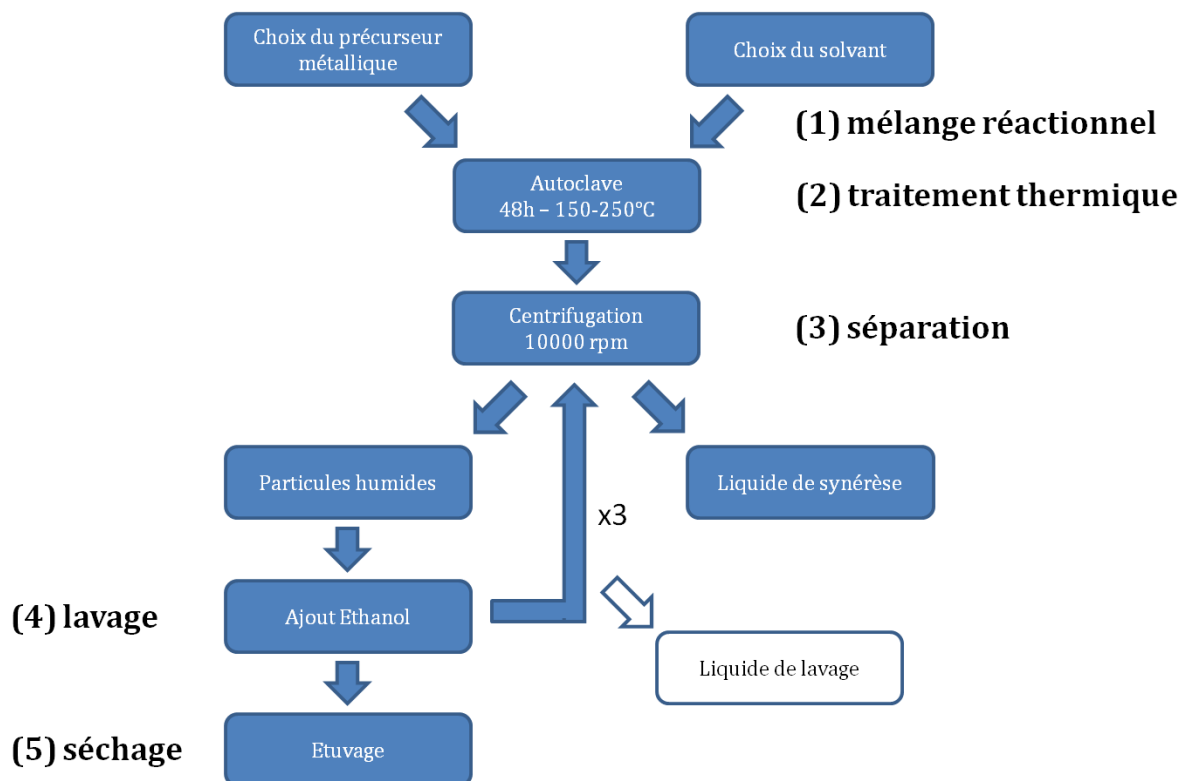


Figure 43 : Représentation du procédé sol-gel non-hydrolytique en présence d'alcool benzylique, développé par Garnweitner *et al.* [131].

Le précurseur métallique, ici un alcoxyde métallique, est introduit avec de l'alcool benzylique dans un réacteur en PTFE (Polytétrafluoroéthylène). Ce réacteur est lui-même placé dans une enceinte autoclavée et chauffé entre 150 et 250°C pendant 48 heures. Le mélange est ensuite refroidi naturellement et des nanoparticules en suspension sont obtenues. Une étape de centrifugation de l'échantillon permet d'éliminer le liquide de synérèse et de récupérer les particules physiquement agrégées. Il est ensuite nécessaire de procéder à plusieurs cycles de lavage avant de sécher la

poudre. Des particules de zircone cristallisées et d'environ 2,8 nm sont ainsi synthétisées.

Du point de vue mécanistique, les travaux de Garnweitner et Niederberger [153, 173, 203] ont mis en lumière que plusieurs possibilités d'hydroxylation et/ou de condensation nécessaires à la génération des oxydes métalliques pouvaient avoir lieu suivant la nature du métal de l'alcoxyde considéré :

(1) Dans le cas de l'isopropoxyde de zirconium, les auteurs proposent un processus NH, sans hydroxylation préalable, par condensation directe de deux groupements alcoolate et libération d'une molécule d'éther (éther dibenzilyque $O(-CH_2-\Phi)_2$, éther isopropylique $O(iPr)_2$, ou encore un éther mixte $\Phi-CH_2-O-iPr$) (réaction (15)) et montrent que cette réaction d'élimination d'une molécule d'éther est favorisée par la nature chimique de l'alcool benzylique (alcool primaire mais conjugué à une fonction phényle, groupement mésomère donneur),

(2) Dans le cas de l'isopropoxyde de titane en présence d'alcalino-terreux, le mécanisme principal n'est plus basé sur l'élimination d'une molécule d'éther mais sur la condensation organique d'un ligand isopropanolate et d'une molécule d'alcool benzylique, tous les deux liés à un même centre électrophile entraînant la formation d'une liaison C-C et la libération d'une molécule de 4-phenyl-butanol comme le montre le schéma réactionnel suivant :

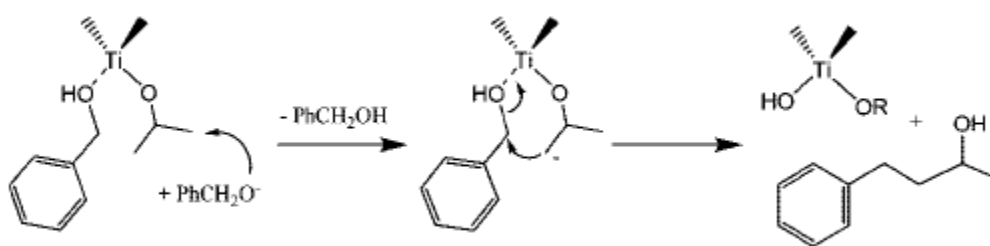


Figure 44 : Mécanisme de condensation organique d'un ligand isopropanolate et d'une molécule d'alcool benzylique.

Ce processus a été mis en évidence notamment au cours du traitement solvothermale de l'isopropoxyde de titane en présence de baryum, et débute par l'attaque de l'hydrogène en position β du groupement isopropanolate par l'ion benzylate (*cf.* Annexe 1).

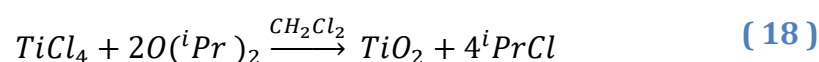
(3) Dans le cas de l'éthoxyde de niobium, le mécanisme principal est basé sur la condensation organique d'un ligand isopropanolate et d'un ligand benzylate tous les deux liés à un même centre électrophile entraînant également la formation d'une liaison C-C et la libération d'une molécule de 1,2-diphényléthanol (*cf.* Annexe 2).

ii. Synthèse basée sur la condensation aprotique (réaction d'un éther sur un halogénure métallique)

Bien que la voie sol-gel vue précédemment soit dite « non-hydrolytique », elle n'exclut pas totalement la présence d'eau dans le système. En effet, l'eau peut être produite par réaction de condensation entre deux groupements hydroxyde (réaction (13)). Afin d'éviter cette issue, une voie aprotique a été développée, et nous nous intéresserons plus particulièrement aux travaux de Mutin *et al.* sur l'oxyde de titane [204, 205].

Ce procédé se caractérise par un domaine de température n'excédant pas 150°C. Des nanoparticules de TiO₂ anatase ont été préparées à partir du tétrachlorure de titane TiCl₄, précurseur liquide, en présence d'un mélange d'éther diisopropylique O(iPr)₂ et de dichlorométhane.

La réaction a lieu dans un domaine de température compris entre 80 et 150°C :



Des nanoparticules cristallisées de tailles comprises entre 4 et 15 nm ont ainsi pu être synthétisées. Une dépendance de la taille moyenne a été montrée au travers du facteur température (Tableau 3). La présence de groupements Ti-Cl et Ti-OiPr à la surface des particules rend celle-ci organophile permettant d'éviter l'agrégation des particules. Cependant, les groupements Ti-Cl présentent l'inconvénient d'être difficilement éliminables. Cette voie de synthèse est relativement simple à mettre en œuvre et présente des avantages comme la dispersion des particules dans un milieu organique et le maintien de leur forte réactivité.

Tableau 9 : Surface spécifique des particules déterminée par mesure BET, taille des particules par BET et DRX et quantité de groupements Ti-Cl, pour chaque température de synthèse de TiO₂ étudiée [205].

T de synthèse	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille (nm) par BET	Taille (nm) par DRX	Quantité de groupements Ti-Cl (mmol.g ⁻¹)
80°C	430	3,6	3,8	3,4
110°C	170	9,1	9,5	2,2
150°C	105	14,7	16,3	1,0

La première partie de ce chapitre, consacrée à la présentation des différentes méthodes envisageables pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques, a mis en évidence une multitude de réactions possibles pour atteindre cet objectif. Parmi elles, la voie sol-gel H, déjà utilisée au laboratoire [7, 22], conduit à des échantillons nanocristallisés mais polydisperses. Leur structure sera tout de même étudiée dans le chapitre V de ce manuscrit. Cependant, afin d'obtenir de meilleurs échantillons, c'est-à-dire des particules de petites tailles, cristallisées et présentant surtout une distribution en taille étroite, nous nous sommes orientés également vers les voies de synthèse non-hydrolytique NH, plus particulièrement vers la voie à base d'alcool benzylique développée par Garnweitner [131] pour ZrO₂ et TiO₂ et vers la voie aprotique proposée par l'équipe de Mutin [205] pour TiO₂.

II. Synthèse et caractérisation de nanocristaux d'oxyde de titane

1. Par réaction de l'alcool benzylique sur un alcoxyde de titane

Des particules de TiO₂ ont été synthétisées en s'inspirant du protocole expliqué précédemment (Figure 43). La liste des précurseurs utilisés et des produits de nettoyage et de fonctionnalisation des particules est présentée dans le Tableau 10. L'isopropoxyde de titane $Ti(O^iPr)_4$ liquide a été dilué dans de l'alcool benzylique à hauteur de 0,34 mol.L⁻¹ avant d'être chauffé à 210°C pendant 48 heures.

Tableau 10 : Liste des produits chimiques utilisés dans l'obtention de nanoparticules de TiO₂.

Noms	Formule chimique	Fournisseur	Pureté	Fonction
isopropoxyde de titane	$Ti(O^iPr)_4$	Alfa Aesar	97%	précurseur métallique
alcool benzylique	$C_6H_5CH_2OH$	Aldrich	99,8%	solvant réactionnel
éthanol anhydre	C_2H_5OH	Alfa Aesar	96%	solvant de lavage
chloroforme	$CHCl_3$	Alfa Aesar	99,8%	solvant de lavage
acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldrich	90%	dispersant

Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) sont effectuées sur les particules ainsi obtenues avant le lavage de celles-ci. Deux grilles de microscopie sont ainsi préparées :

Grille 1	Grille 2
Préparation : - 30 mL de chloroforme - 3 gouttes d'acide oléique - 1 goutte de la suspension obtenue après une légère décantation	Préparation : -30 mL de chloroforme - 3 gouttes d'acide oléique - 1 goutte de la suspension correctement agitée

Les clichés obtenus sont rassemblés dans la Figure 45. Dans le cas de la suspension observée après décantation ((a) et (b)), les particules sont bien dispersées, formant un réseau périodique et présentant une distribution en taille resserrée autour de 2-4 nm. La deuxième grille, qui contient la suspension après agitation et qui est donc plus représentative de la population globale de particules est différente. Les particules sont moins bien dispersées mais surtout possèdent une distribution en taille plus large. En effet, des particules supérieures à 10 nm sont visibles (c). Nous pouvons supposer que les agrégats de particules de taille supérieure à 4 nm, plus lourdes, n'étaient pas visibles sur le premier échantillon car écartés par l'opération de décantation.

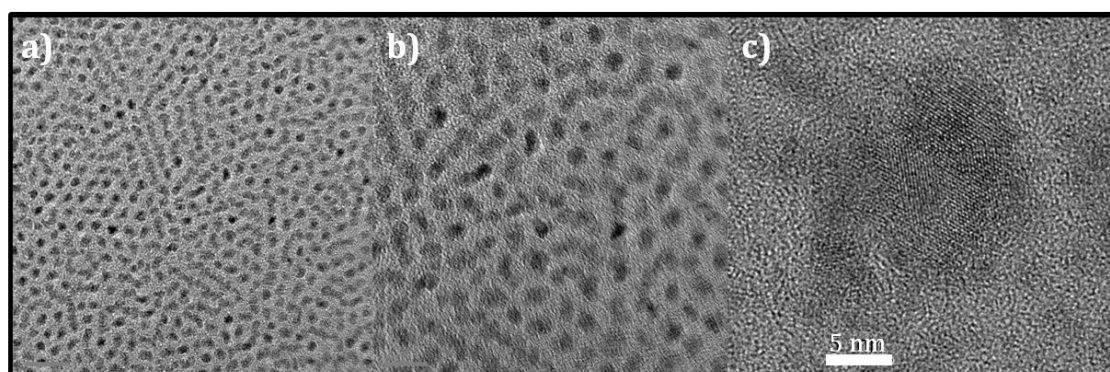


Figure 45 : Clichés obtenus par MET de nanoparticules de TiO₂ synthétisées par la voie benzylique et dispersées après décantation (a-b) et sans décantation (c).

L'existence de particules de plus grosse taille est confirmée par deux autres études : une analyse par diffraction des rayons X et une étude par MET sur la poudre séchée. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) obtenu est présenté dans la Figure 46. Les pics caractéristiques de la variété anatase de l'oxyde de titane sont les seuls visibles. Ce résultat confirme les études historiques [20, 48] ayant montré que l'anatase est la variété thermodynamiquement la plus stable à l'échelle nanométrique. Un résultat important attire également notre attention : les pics de diffraction sont relativement fins. Or, la finesse de ceux-ci est inversement proportionnelle à la taille des cristallites présentes dans l'échantillon. Cela signifie donc que nous avons obtenu des particules plus grosses que la taille désirée.

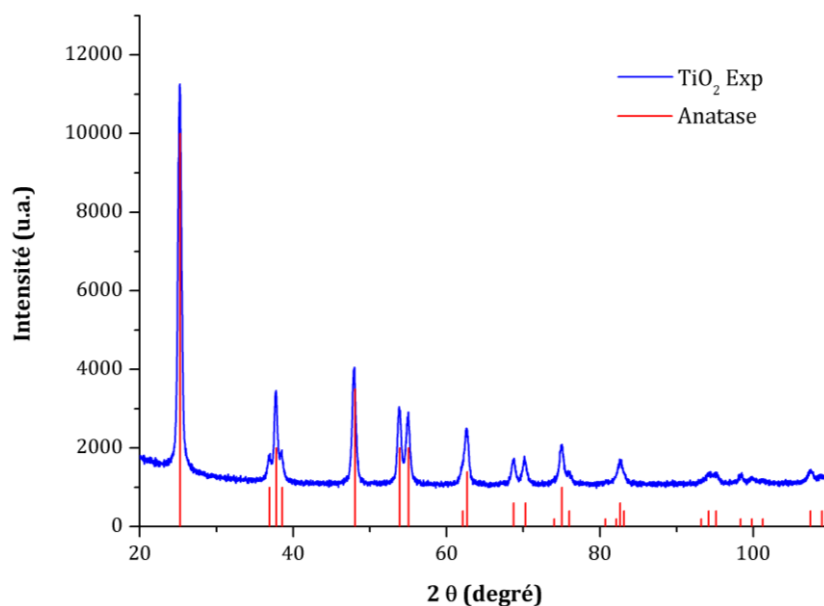


Figure 46 : Diagramme de DRX de nanoparticules de TiO₂ synthétisées par la voie benzylique (210°C/48h).

L'étude microscopique effectuée sur la poudre sèche vient confirmer la présence de particules ayant des tailles très variées pouvant aller jusqu'à 70 nm (Figure 47). De plus, nous remarquons que les particules de 2 nm visibles avant séchage ne sont plus présentes une fois la poudre sèche obtenue.

Il existe donc des particules de petites tailles (\approx 2-3 nm) qui sont présentes à la fin de la synthèse mais qui n'apparaissent plus après lavage et séchage. Nous proposons l'explication suivante : lors de la première centrifugation qui précède les cycles de lavage, les nanoparticules de plus faibles tailles sont éliminées avec le liquide de synérèse au lieu de rester agglomérées avec les particules de tailles plus importantes. Cela

expliquerait qu'elles soient visibles avant le lavage mais qu'elles disparaissent sur les observations des particules propres.

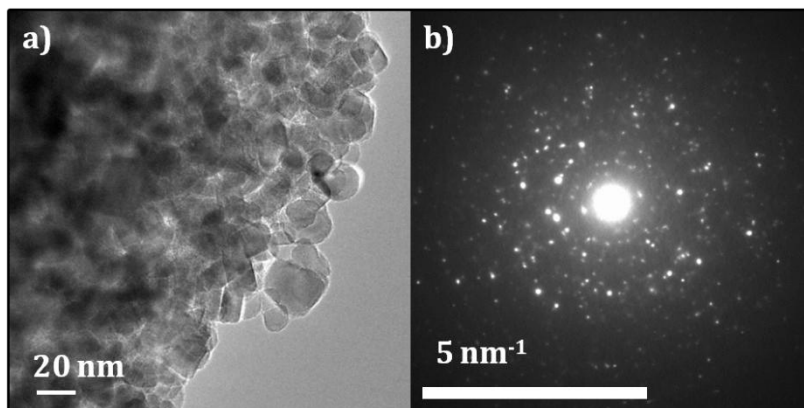


Figure 47 : Clichés obtenus par MET d'un échantillon de TiO_2 séché (a) et cliché de diffraction (b) correspondant à l'image (a).

Le problème qui se pose alors est de récupérer ces particules. En effet, il n'est pas possible d'effectuer des mesures de diffusion totale des rayons X sur le liquide de synérèse les contenant, le signal des composés organiques restants couvrant largement celui généré par les nanoparticules. Nous avons séché le liquide de synérèse à plus de 350°C afin de retirer les résidus organiques dont les températures d'ébullition sont élevées (205°C pour l'alcool benzylique). Cependant, chauffer à une telle température peut entraîner un départ des particules en même temps que les espèces organiques ainsi que des transformations chimiques (changement de phase, grossissement,...). Les résultats de cette expérience n'ont pas été concluants et il pourrait être envisagé dans l'avenir d'utiliser d'autres méthodes de séparation comme par exemple une centrifugation séquentielle avec différentes vitesses de rotation.

La synthèse par voie benzylique a permis d'obtenir des particules cristallisées, de type anatase mais présentant cependant une distribution en taille très large. De plus, les particules les plus intéressantes pour notre travail, à savoir celles de taille inférieure à 5 nm, ne sont pas exploitables, car « piégées » dans le liquide de synérèse. Nous nous sommes alors tournés vers la seconde méthode de synthèse que nous avons retenue : la condensation aprotique.

2. Par condensation aprotique

Ces synthèses ont été réalisées par l'équipe d'Hubert Mutin, à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR CNRS 5253). Elles sont basées sur la réaction entre le

tétrachlorure de titane TiCl_4 , et l'éther diisopropylique $\text{O}(\text{iPr})_2$ dans du dichlorométhane CH_2Cl_2 . Le schéma sur la Figure 48 résume les étapes du procédé utilisé. Le mélange est réparti dans quatre tubes scellés A, B, C et D, et mis à l'étuve à 80°C pendant des durées différentes (respectivement 1, 2, 3 et 7 jours). Les résidus organiques sont ensuite évaporés, faisant apparaître quatre phases solides. Celles-ci sont alors redispersées dans du tétrahydrofurane (THF), un éther cyclique de formule chimique $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Dans le cas de la synthèse A, la totalité de la phase solide s'est redispersée dans le THF. En ce qui concerne les trois autres échantillons, une fraction de la phase solide est restée insoluble. Cette phase non solubilisée est récupérée puis séchée (dénomination B1 à D1). Le mélange redispersé subit alors une étape d'évaporation afin d'éliminer le THF et récupérer une phase solide (dénomination A2 à D2). Les poudres A2, B2, C2 et D2 sont donc les résultats finaux de la synthèse. Vu le peu de quantité disponible pour les échantillons A2 et B2, il n'a pas été possible de les analyser en diffraction des rayons X.

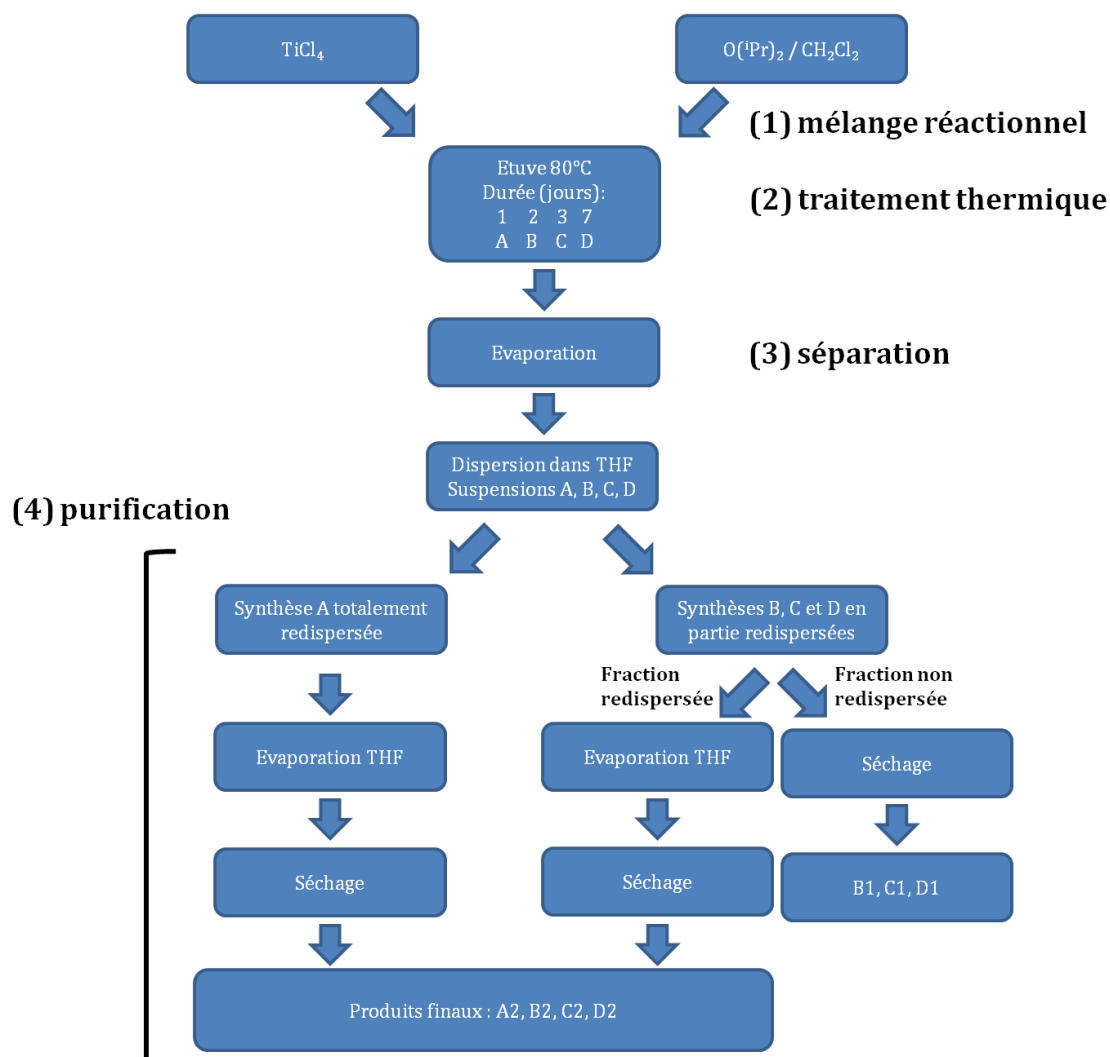


Figure 48 : Représentation de la méthode de synthèse utilisée par l'équipe de Mutin [204, 205] dans la synthèse de nanoparticules de TiO_2 sous la forme de poudre nanométrique.

Les diagrammes de DRX des échantillons C2 et D2 (Figure 49) sont semblables avec des raies larges caractéristiques de tailles de particules nanométriques. Le diagramme de l'échantillon D2 présente des pics clairement définis vers 38° et 55° qui ne sont pas visibles pour l'échantillon C2. En comparant le diagramme D2 aux fiches PDF (ICDD) des principales variétés cristallographiques de TiO_2 (anatase, rutile, brookite) nous n'avons pu trouver de correspondance parfaite. Cependant son enveloppe est plus proche de l'anatase (avec une différence notable concernant les intensités des trois raies autour de 38°). Nous pouvons donc penser que nous avons un matériau possédant une structure atypique ou mal cristallisée qui dérive de l'anatase. Notons que le même genre de diagramme de diffraction a été observé par Garnweitner *et al.* [206] lors de l'étude de l'influence de ligands sur la synthèse de nanoparticules de TiO_2 par la voie non-

hydrolytique benzylique et a été attribué à une mauvaise cristallinité induite par le ligand utilisé.

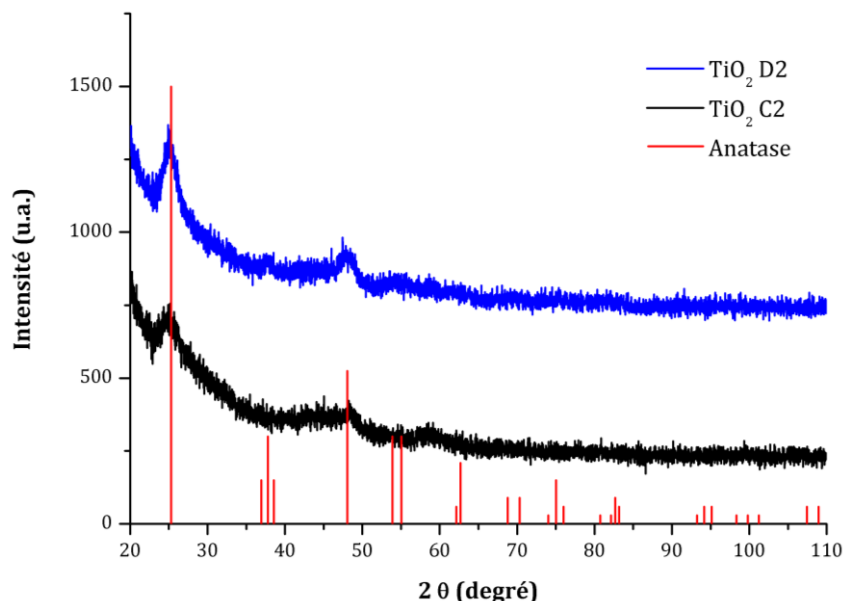


Figure 49 : Diagrammes de DRX des échantillons C2 et D2.

Une observation par MET a également été faite sur les suspensions C et D avant séchage (Figure 50). Quelle que soit la synthèse, nous observons des particules de taille inférieure à 5 nm présentant des colonnes atomiques et des plans cristallins, attestant d'une relativement bonne cristallinité malgré la qualité des diagrammes de DRX qui pourrait laisser penser le contraire. Cependant ces particules semblent entourées d'une matière amorphe comme le montre bien la Figure 50 (c). Nous imaginons trois raisons possibles à ce phénomène : la présence de TiO₂ amorphe, la présence de résidus organiques ou encore une mauvaise évaporation du THF. Cette dernière possibilité semble peu probable : le THF s'évaporant à 66°C à pression atmosphérique, il est aisé de l'éliminer lors du séchage de la grille de microscopie dans une étuve sous vide. En outre, une analyse chimique par EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) a montré qu'il n'y avait *a priori* pas de titane dans les zones apparaissant comme amorphes. Il s'agirait donc principalement de résidus organiques issus de la polycondensation ou polymérisation ayant lieu au cours de la synthèse. Les échantillons ne semblent donc pas complètement « propres ».

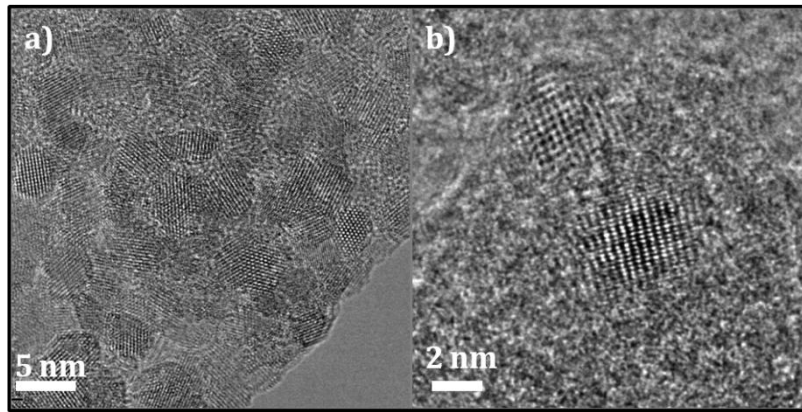


Figure 50 : Clichés obtenus par MET des nanoparticules de TiO_2 en suspension, provenant des synthèses C (a et b).

Une observation au MET de l'échantillon D après lavage et séchage, soit D2, a permis d'obtenir des clichés plus propres et a confirmé la présence de particules bien cristallisées de taille égale ou inférieure à 5 nm (Figure 51).

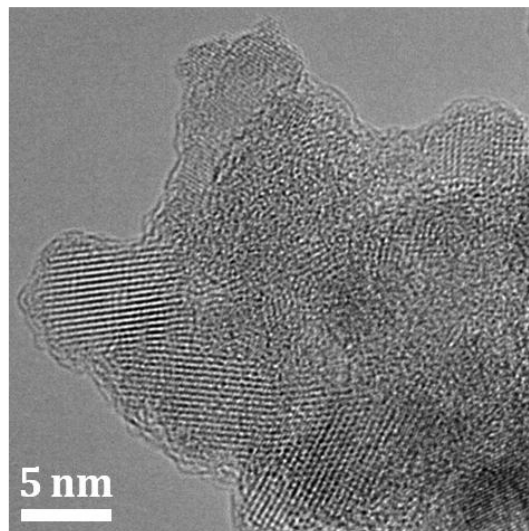


Figure 51 : Cliché obtenu par MET de nanoparticules de TiO_2 provenant de la poudre D2.

Des observations microscopiques des suspensions A et B ont également été réalisées mais avec difficulté du fait de la présence importante de matière amorphe autour des particules. L'échantillon A (Figure 52) ne présente que quelques particules cristallisées, d'environ 2 nm. Aucune particule n'a pu être observée pour l'échantillon B.

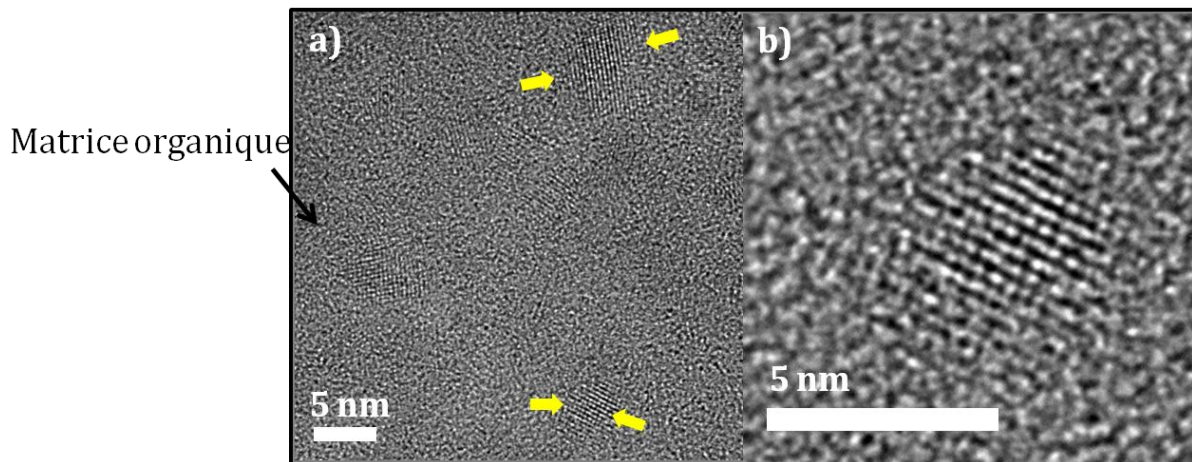


Figure 52 : Clichés obtenus par MET des nanoparticules de TiO_2 en suspension, provenant de la synthèse A : vue d'ensemble (a) et agrandissement (b).

En conclusion de cette étude nous pouvons dire qu'il a été possible de synthétiser des nanoparticules cristallisées de taille inférieure à 5 nm possédant une structure semble-t-il dérivée de l'anatase mais cependant clairement distincte de celle-ci. Les tailles étant sensiblement les mêmes quel que soit l'échantillon étudié, il semble que les différents temps de synthèse n'aient pas eu d'influence sur les tailles mais sur le rendement de la synthèse.

Cet ensemble de résultats sur des synthèses différentes de TiO_2 (voie sol-gel non hydrolytique avec hydroxylation et par condensation aprotique) nous a montré qu'il était possible de synthétiser des particules nanométriques par différents moyens. La synthèse par voie benzylique n'a pas permis de récupérer les particules de taille intéressante ($\approx 2-3$ nm). La voie de synthèse par condensation aprotique a été plus concluante, malgré une incertitude sur la structure moyenne observée en DRX.

III. Synthèse et caractérisation de nanocristaux de zircon

La voie de synthèse retenue pour l'élaboration de nanoparticules de ZrO_2 est la voie « benzylique » également testée pour TiO_2 . Nous verrons donc dans cette troisième partie les divers résultats obtenus : dans un premier temps, des essais de synthèse à relativement basse température (100 à 150°C), dans un second temps la synthèse autoclavée à 210°C dite « synthèse de référence » et enfin les stratégies que les résultats expérimentaux nous ont amenés à mettre en œuvre. Le Tableau 11 rassemble l'ensemble des réactifs utilisés lors de cette étude expérimentale :

Tableau 11 : Liste des produits chimiques utilisés dans l'obtention de nanoparticules de ZrO_2 .

Noms	Formule chimique	Fournisseur	Pureté	Fonction
isopropoxyde de zirconium	$[Zr(O^iPr)_4, HO^iPr]_2$	Strem	99,9%	précurseur métallique
acétylacétonate de zirconium	$Zr(acac)_4$	Strem	98%	précurseur métallique
oxychlorure de zirconium	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Alfa Aesar	99,9%	précurseur métallique
chlorure de zirconium	$ZrCl_4$	Alfa Aesar	99,5%	précurseur métallique
chlorure d'yttrium	YCl_3	Alfa Aesar	99,9%	précurseur métallique
alcool benzylique	$C_6H_5CH_2OH$	Aldrich	99,8%	solvant
benzaldéhyde	C_6H_5CHO	Alfa Aesar	99%	solvant
benzylamine	$C_6H_5CH_2NH_2$	Alfa Aesar	98%	solvant
anisole	$C_6H_5OCH_3$	Alfa Aesar	99%	solvant
acétophénone	$C_6H_5COCH_3$	Alfa Aesar	99%	solvant
2,4-pentanédione (acétylacétone acacH)	$CH_3(CO)CH_2(CO)CH_3$	Alfa Aesar	99%	modificateur
sodium métallique	Na	Alfa Aesar	99,95%	modificateur
ethanol anhydre	C_2H_5OH	Alfa Aesar	96%	lavage
chloroforme	$CHCl_3$	Alfa Aesar	99,8%	lavage
acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldrich	90%	dispersant

1. Etude préliminaire : synthèses à « basse » température

Il s'agit ici de synthèses sol-gel non-hydrolytiques NH réalisées à des températures inférieures à 125°C. Deux essais, l'un à base d'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) et l'autre de tétrachlorure de zirconium ($ZrCl_4$) ont été réalisés. Le protocole consiste à mélanger le précurseur de zirconium et de l'alcool benzylique, puis à chauffer le mélange

réactionnel dans un ballon équipé d'un montage à reflux, pendant 24 heures. Deux températures de chauffage ont été choisies : 100 et 125°C. Les diagrammes de DRX sur les poudres ainsi obtenues sont présentés sur les Figure 53 et Figure 54.

Dans le cas de l'oxychlorure de zirconium, les synthèses effectuées montrent qu'à 100°C l'échantillon ne semble pas cristallisé, alors que la synthèse effectuée à 125°C traduit la présence de particules cristallisées. Nous observons notamment à 24, 28 et 32° des pics caractéristiques de la variété monoclinique et à 30°C le pic le plus intense caractéristique de la variété tétragonale.

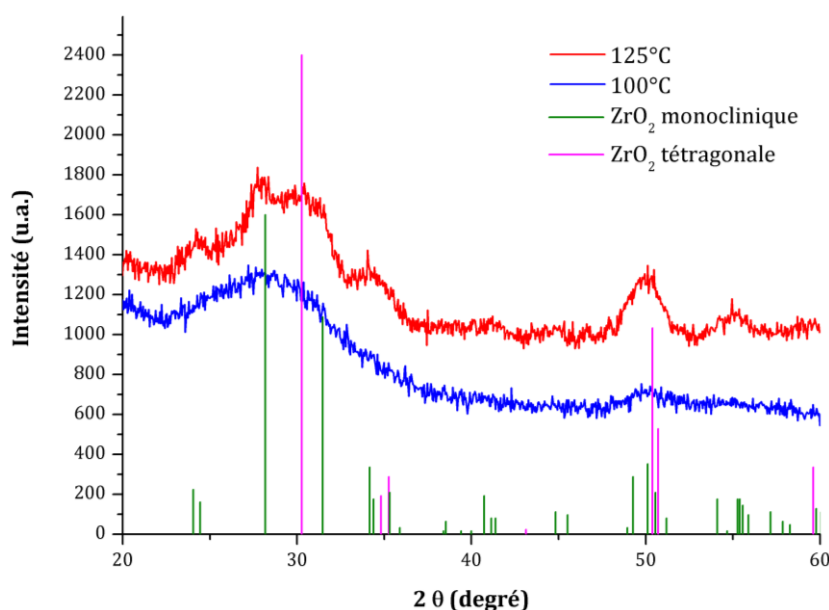


Figure 53 : Diagrammes de DRX des échantillons issus du mélange de l'alcool benzylique et de $(ZrOCl_2 \cdot 8H_2O)$ à 100°C et 125°C.

Dans le cas du tétrachlorure de zirconium, il n'a pas été possible d'effectuer de mesure de DRX sur l'échantillon synthétisé à 100°C, la quantité de poudre étant trop insuffisante. A 125°C, le matériau semble bien cristallisé et l'élargissement des pics de diffraction laisse penser que les particules sont de petite taille. Nous observons comme précédemment que les pics de diffraction sont caractéristiques de la présence de zircone monoclinique et de zircone tétragonale.

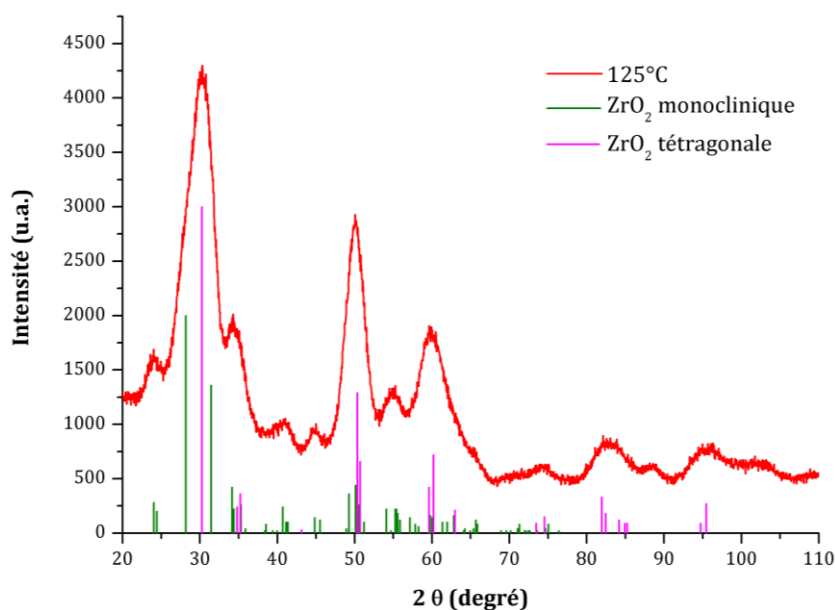


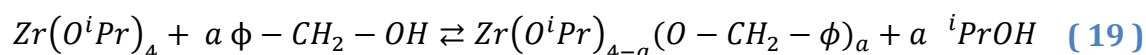
Figure 54 : Diagramme de DRX de la synthèse correspondant à un mélange d'alcool benzylique et de $(ZrCl_4)$.

Les synthèses que nous venons d'étudier n'ont pas permis de respecter le cahier des charges que nous nous imposons, à savoir pour rappel, l'élaboration de nanoparticules de taille inférieure à 5 nm, cristallisées et surtout monophasées (structure de type tétragonal). Nous nous sommes donc orientés vers une synthèse sol-gel non-hydrolytique NH dite « benzylique » inspirée des travaux de Garnweitner *et al.* [131, 153].

2. Synthèse de référence dite « benzylique »

a) Protocole de synthèse

Nous avons élaboré un protocole de base à partir des publications de Garnweitner [131, 153] qui est résumé sur la Figure 43. Il nous faut cependant préciser les quantités de réactifs et les méthodes employées pour chaque étape. Les précurseurs utilisés étant particulièrement hygroscopiques, nous avons travaillé en boîte à gants sous balayage d'air sec. Une masse de 1,665 g d'isopropoxyde de zirconium (IV) $[Zr(O^iPr)_4 \cdot HO^iPr]_2$ a été diluée dans 12,5 mL d'alcool benzylique anhydre, nous amenant à une concentration de 0,34 mol.L⁻¹. Au cours de cette opération, une partie des ligands isopropanolate subit une substitution par réaction avec un alcool, ici l'alcool benzylique [207] :



Ce mélange est introduit dans un réacteur en téflon® de 20 mL ; ce réacteur est placé dans une bombe autoclavée puis chauffé à 210°C pendant 48 heures. La température ne doit pas excéder 220°C afin d'éviter la dégradation du réacteur en téflon connu pour se décomposer à partir de 230°C. Afin de récupérer la phase solide, nous procédons à une étape de séparation des nanoparticules et du liquide de synérèse à l'aide d'une centrifugation effectuée à 10000 tr/min pendant 10 minutes. Les particules sont ensuite lavées dans de l'éthanol anhydre. Le cycle de centrifugation et de lavage est répété trois fois (le dernier lavage se faisant à base de chloroforme). Enfin, la phase solide est séchée sur une plaque chauffante à 70°C ou dans une étuve sous vide, à environ 40°C et environ 30 mbar.

b) Analyse des résultats

La Figure 55 nous présente le diagramme de DRX obtenu pour cette synthèse dite de référence. L'échantillon est parfaitement cristallisé et l'élargissement des pics de diffraction nous informe de l'obtention de particules de faible taille. Cependant, l'étude des pics de diffraction montre que nous avons obtenu un échantillon polyphasé, mélange de zircone tétragonale et de zircone monoclinique.

Afin de quantifier le pourcentage massique de phase monoclinique présente dans cet échantillon et d'obtenir une estimation de la taille moyenne des cristallites, nous avons effectué un affinement selon la méthode de Rietveld (*cf.* Chapitre II). Du fait de la finesse des particules présentes, nous observons un élargissement du profil de raies rendant difficile l'affinement de l'enveloppe globale, d'autant plus que les pics de diffraction des deux variétés tétragonale et monoclinique sont relativement proches. Dans ce contexte difficile, un compromis a été de contraindre la taille des particules de phase monoclinique, ou plus particulièrement les largeurs des raies de cette phase, à la même valeur que la taille des particules tétraogonales.

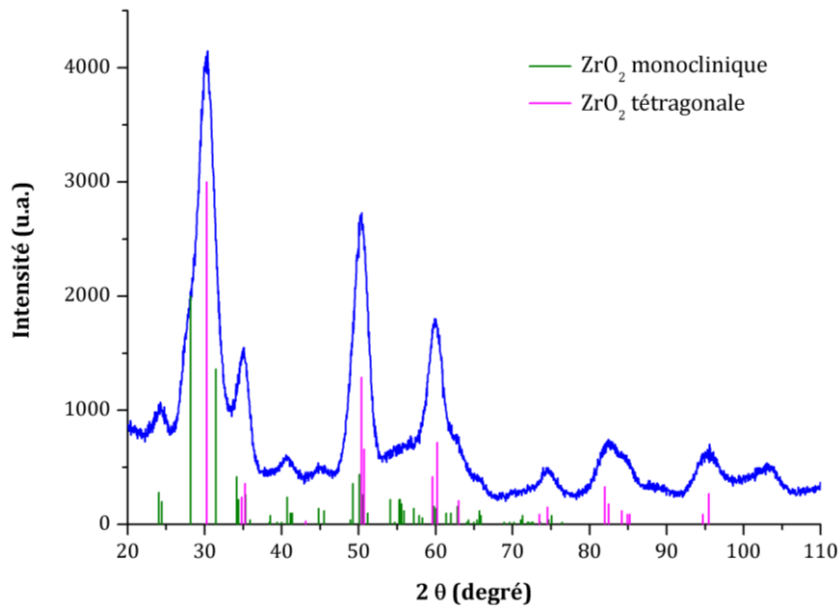


Figure 55 : Diagramme de DRX de nanoparticules de ZrO_2 suivant la synthèse classique développée par Garnweitner *et al.* [131].

Le résultat de l'affinement (de $\chi^2 = 3,05$) est présenté dans la Figure 56. Nous obtenons ainsi une taille moyenne de 3,72 nm. Le taux de phase monoclinique est quant à lui estimé à 44% en masse. Cette valeur est relativement élevée et a probablement pu être surestimée lors de l'affinement. Il n'en demeure pas moins qu'elle confirme que la phase monoclinique n'est absolument pas négligeable dans cet échantillon et cet indicateur nous servira à comparer qualitativement l'effet de certains paramètres liés à la synthèse.

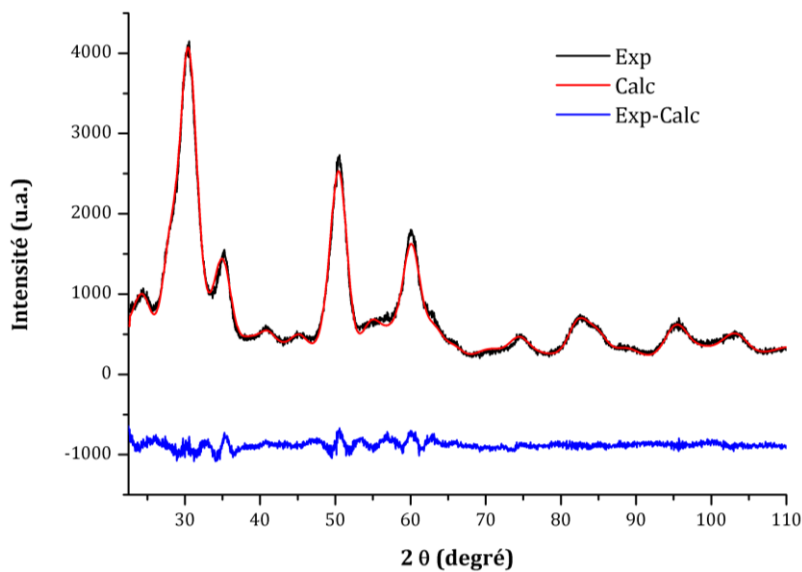


Figure 56 : Affinement de Rietveld du diagramme de DRX d'une synthèse de nanoparticules de ZrO_2 . En noir, la courbe expérimentale, en rouge la courbe théorique et en bleu, la différence.

Pour obtenir des informations sur la distribution en taille de l'échantillon et confirmer la taille moyenne des particules, une observation par MET a été envisagée. La Figure 57 nous montre les résultats de celle-ci.

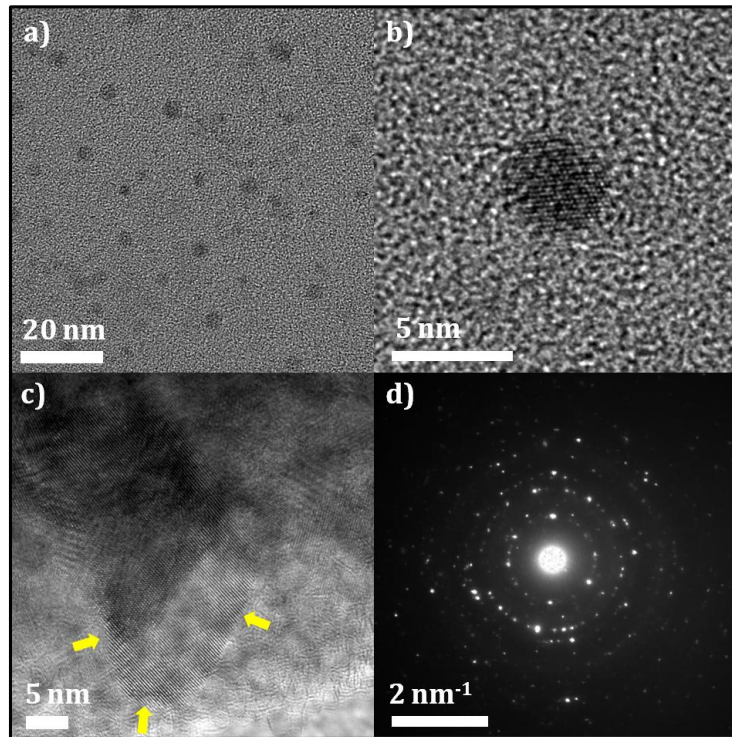


Figure 57 : Clichés obtenus par MET des nanoparticules de ZrO_2 en suspension (a-c) et (d) cliché de diffraction en sélection d'aire.

Sur l'image (a) est représentée une vue générale de l'échantillon obtenu par dispersion des nanoparticules à l'aide de chloroforme et d'acide oléique. La dispersion en taille des particules isotropes est comprise entre 2,5 et 4 nm. L'image (b) nous confirme la bonne cristallinité d'une particule sphérique d'environ 3,8 nm. Cependant, sur une autre zone de la grille de microscopie (image (c)), l'ordre de grandeur de la taille n'est plus le même. En effet il existe des amas composés de particules mal dispersées et de taille d'environ 25 nm. L'image (d) correspondant au cliché de diffraction électronique en sélection d'aire de la zone de l'image (c) nous permet d'affirmer la présence du mélange de phases. D'après les publications [133, 208], la phase tétragonale se stabilise en deçà d'une taille critique d'environ 10 à 15 nm et il est donc vraisemblable d'envisager que les grains de zirconie présentant des tailles d'environ 25 nm puissent être des cristaux de zirconie monoclinique, variété thermodynamiquement la plus stable pour des tailles importantes.

Une fois la formation des particules achevée dans le milieu réactionnel, il s'effectue une étape dite de vieillissement des particules en suspension entraînant certaines modifications de celles-ci juste après leur croissance. Nous assistons selon les milieux réactionnels à des phénomènes sujets au mûrissement d'Ostwald [209], c'est-à-dire à la dissolution des particules les plus petites et à leur recristallisation à la surface des particules les plus larges (produisant néanmoins une distribution en taille stationnaire), et/ou à des phénomènes d'attachement orienté de particules primaires sous l'effet d'un mécanisme de coalescence au point de contact, déjà observé par Banfield *et al.* [210] pour TiO_2 et par Pacholski *et al.* [211] pour ZnO . Nous pouvons donc supposer qu'au cours de cette étape de vieillissement, les particules initialement produites sous un régime de contrôle cinétique vont tendre à l'équilibre thermodynamique et les particules les plus grosses obtenues par mûrissement ou « attachement orienté » pourront être le siège d'un changement de structure cristalline.

Ces diverses observations conduisent donc aux conclusions suivantes : la synthèse développée par Garweitner *et al.* [131] telle qu'elle a été reproduite ici, ne nous a pas permis d'obtenir un échantillon monophasé. Cependant le caractère monophasé de l'échantillon de Garnweitner *et al.* est discutable comme l'illustre la Figure 58 issue de la publication [131]. Nous avons rajouté des flèches rouges afin de mettre en évidence les fluctuations dans le fond continu que nous attribuons à la présence de phase monoclinique, contrairement à ce que les auteurs annoncent dans leurs commentaires. Notons toutefois que la phase monoclinique semble être en bien moins grande quantité que dans nos échantillons.

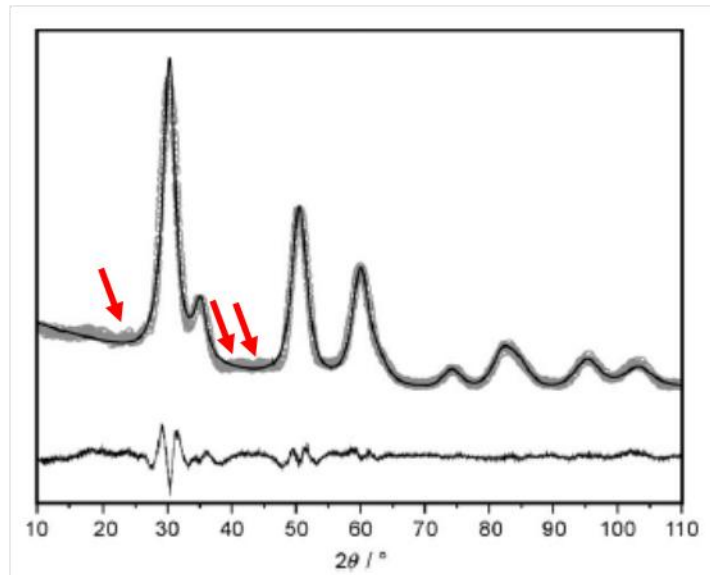


Figure 58 : Diagramme de DRX de nanoparticules de zircone d'après [131] : diagramme mesuré (cercles gris), diagramme calculé par la méthode de Rietveld (ligne noire), différence entre le diagramme calculé et observé (en bas). Les flèches rouges indiquent les pics caractéristiques de la phase monoclinique.

La présence de phase monoclinique est un problème majeur : en effet, la variété monoclinique se stabilisant à de plus grande taille que la phase tétragonale, elle entraîne un élargissement de la distribution en taille. De plus, le signal de diffusion totale d'un mélange biphasé est difficilement interprétable. Il est donc crucial de réduire voire supprimer la phase monoclinique afin d'avoir un échantillon monophasé. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de certains paramètres physico-chimiques liés à la synthèse et aux opérations de récupération des nanoparticules.

c) Influence des paramètres physico-chimiques de synthèse

Nous nous sommes concentrés aussi bien sur l'étude de l'effet de paramètres « physiques », *i.e.* propres aux étapes du protocole de synthèse tels que le broyage, le séchage, ou encore le lavage, que sur celle de l'effet de paramètres « chimiques » tels que l'atmosphère de travail, le choix du précurseur ou le choix du solvant. Un grand nombre de ces facteurs n'ayant pas eu d'effets significatifs, nous ne les décrivons que brièvement.

- **Opération de lavage** : cette étape est normalement constituée de deux lavages à l'éthanol anhydre et d'un lavage au chloroforme. Nous l'avons remplacée par quatre lavages à l'éthanol anhydre. La présence de phase monoclinique n'a pas été pour autant amoindrie. Cependant, nous pouvons, avec cette méthode de

lavage, espérer avoir des particules plus « propres », avec moins de résidus organiques à la surface.

- **Opération de broyage** : le broyage a été étudié en comparant les diagrammes de DRX d'une même poudre à trois étapes différentes (non broyée, broyée modérément, broyée énergiquement). Sur la Figure 59 qui présente ces résultats nous constatons que la phase monoclinique est légèrement favorisée lors du broyage. Cette augmentation est confirmée par un affinement de Rietveld réalisé pour les trois étapes de broyage qui nous donne un pourcentage de phase monoclinique compris entre 25% massique (non broyée) et 35% massique (broyée fortement).

Ce résultat avait déjà été mis en évidence au cours de la thèse d'Olivier Masson [29]. L'énergie mécanique est transférée à la poudre, induisant ainsi un certain nombre de transformations physico-chimiques telles qu'un changement de variété polymorphique, voire un grossissement de grains. L'étape de broyage dans le procédé d'obtention des poudres doit donc être évitée autant que possible.

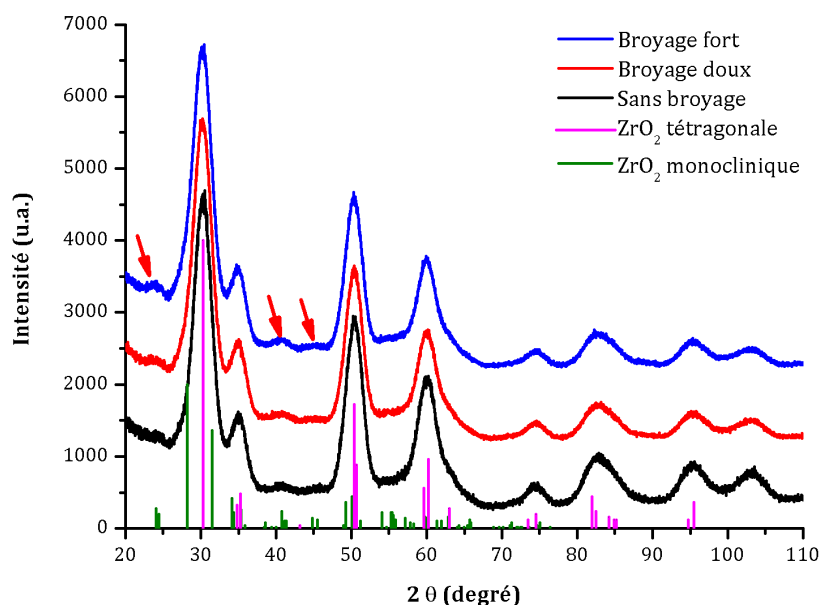


Figure 59 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO₂ en fonction du caractère énergétique du broyage. Les flèches rouges indiquent les pics caractéristiques de la phase monoclinique.

- **Opération de séchage** : elle intervient en fin de processus et peut s'effectuer de deux manières : soit par l'utilisation d'une plaque chauffante à 70°C soit par

l'utilisation d'une étuve sous vide à environ 40°C et 30 mbar. Bien que la première méthode ait été utilisée au début de notre étude, nous nous sommes rendu compte qu'elle présentait comme inconvénient de former des agrégats d'environ 1 mm qu'il fallait par la suite briser en broyant au mortier la poudre obtenue. En séchant les poudres non plus sur une plaque chauffante à 70°C mais de manière plus douce dans une étuve sous vide, nous évitons au maximum la formation de conglomérats et donc la nécessité de broyer la poudre.

L'étude de l'effet des paramètres physiques n'ayant montré qu'un effet nul à modéré, nous pouvons raisonnablement conclure que la présence de phase monoclinique est corrélée aux mécanismes de synthèse des nanoparticules.

- **Environnement de synthèse** : la synthèse habituellement effectuée dans une boîte à gants à balayage d'air sec peut se faire sous une atmosphère inerte d'argon afin d'éliminer la présence d'eau et/ou de dioxygène. Cependant, aucune amélioration n'a été constatée.
- **Choix du précurseur métallique** : nous avons effectué des synthèses avec du $Zr(O^iPr)_4$, $Zr(acac)_4$, et du $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ à la place de l'isopropoxyde de zirconium. La nature ramifiée ou non de l'alcoxyde n'affecte ni la synthèse ni le caractère polyphasé des nanoparticules finales. Dans le cas de $Zr(acac)_4$, les résultats n'ont pas été satisfaisants, conduisant à des particules mal cristallisées et présentant toujours une phase secondaire. Dans le cas de l'oxychlorure de zirconium, des particules noyées dans une matrice polymérisée « semblable à du miel » ont été produites mais difficilement récupérables.
- **Variation de la concentration de l'isopropoxyde de zirconium** : les synthèses réalisées pour des concentrations de précurseur de zirconium allant de 0,08, 0,17, 0,34 à 0,68 mol.L⁻¹ donnent des résultats identiques à ceux issus de la synthèse « benzylique » de référence.
- **Choix du solvant** : nous avons vu précédemment que dans une réaction sol-gel non-hydrolytique, le solvant joue un rôle très important sur la nucléation, la morphologie, la taille et la distribution en taille des nanoparticules [169]. Quatre

solvants (benzaldéhyde, benzylamine, acétophénone et anisole) ont été testés. Pour le benzaldéhyde, un liquide visqueux, marron et sans trace de précipité est obtenu. Le benzylamine et l'acétophénone ont conduit à l'obtention d'un échantillon biphasé de nanoparticules. Enfin, la dilution de l'alcool benzylique par l'anisole n'a eu aucun effet sur les phases en présence ou sur la taille et a même entraîné une disparition du précipité en deçà d'une dilution au cinquième. Ce dernier résultat confirme le rôle fondamental que joue l'alcool benzylique dans cette voie de synthèse et le fait qu'il faut imposer une certaine teneur en alcool benzylique afin de garantir un bon rendement du mécanisme de formation des nanoparticules cristallisées de zircon.

- **Modification structurale du précurseur métallique** : une quantité de 2,4-pentanedione (ou acétylacétone acacH) de la famille des β -dicétones est ajoutée à un mélange habituel d'isopropoxyde de zirconium et d'alcool benzylique selon un rapport molaire acacH/alcoxyde de 0,7 afin d'ajuster la réactivité du précurseur métallique. D'après [212] et [213], les ligands isopropanolate de l'alcoxyde métallique subissent une réaction de substitution nucléophile par la forme énolique de l'acétylacétone menant à un chélate métallique particulièrement stable et soluble tant que le ratio molaire n'excède par la valeur de 1,0 (Figure 60) :

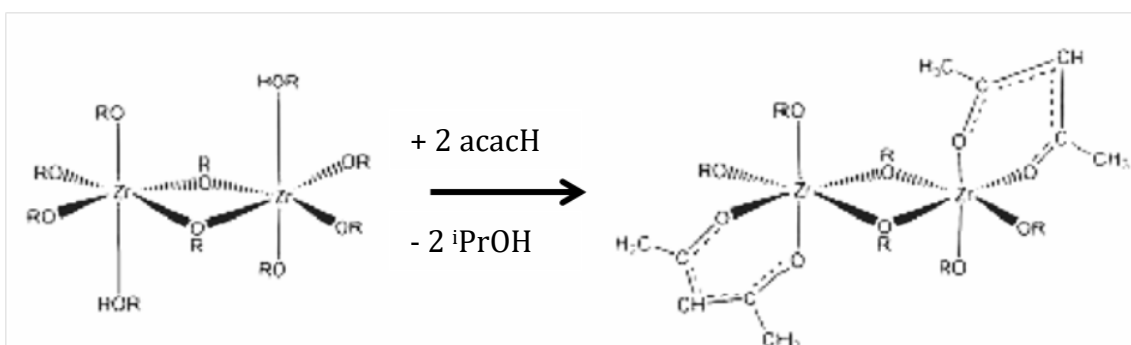
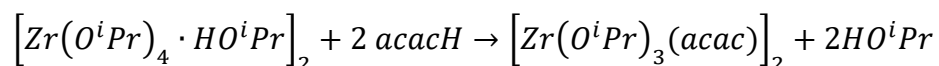


Figure 60 : Réaction et structures proposés par [213] lors de la modification chimique de l'isopropoxyde de zirconium en présence d'acétylacétone pour un rapport molaire acacH/alcoxyde ≤ 1

Le diagramme de DRX correspondant à cet essai est présenté à la Figure 61. Nous constatons que l'acétylacétone ne joue pas de rôle sur la formation de la phase monoclinique, celle-ci étant toujours présente sur le diagramme. Cependant, une

remarque intéressante peut être faite : les raies de diffraction sont plus larges que ce que nous avons observé jusqu'à présent, traduisant ainsi une diminution de la taille des particules.

A haute température, le chélate est moins stable et l'équilibre de dissociation du complexe est favorisé. Le précurseur métallique est alors hydroxylable et nous assistons au greffage du ligand acétylacétonate à la surface de la particule en cours de croissance. La croissance de la particule est alors freinée conduisant à une taille moyenne plus faible [214, 215]. L'effet du taux $[acacH]/[Zr]$ sur la taille des nanoparticules a été mis en évidence dans les travaux de Chatry *et al.* [215].

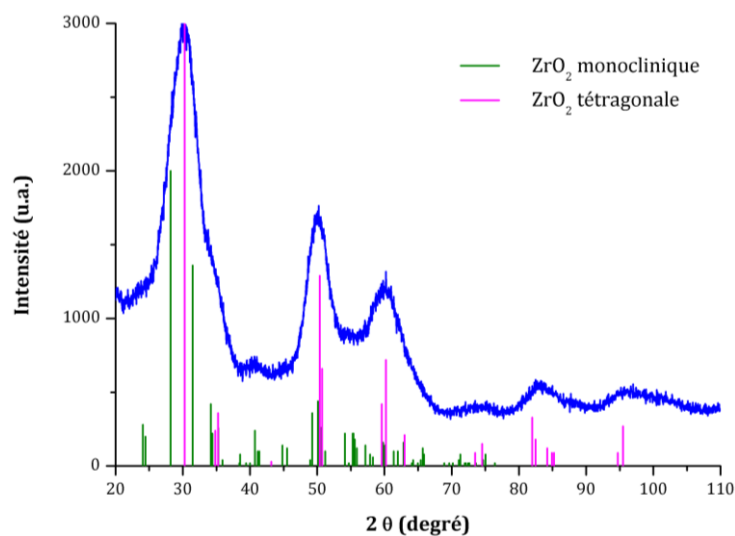


Figure 61 : Diagramme de DRX de nanoparticules de ZrO_2 synthétisées avec un ajout d'acétylacétone (taux $acacH/Zr = 0,7$).

- **Effet de la température** : cinq essais ont été réalisés (180°C, 190°C, 200°C, 210°C et 220°C) et excepté pour 180°C où il n'a pas été possible de récupérer suffisamment de particules, les diagrammes de DRX correspondant à ces différentes températures sont rassemblés sur la Figure 62. La phase monoclinique est moins présente dans l'échantillon synthétisé à 220°C mais en contrepartie la taille des particules augmente (phénomène visible par une diminution de la largeur des raies de diffraction). La température de 210°C reste donc un bon compromis.

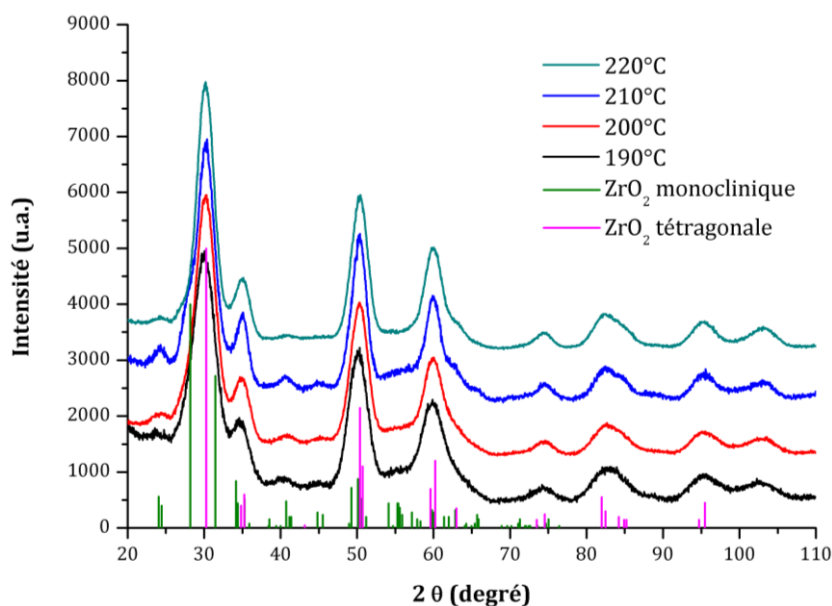


Figure 62 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO_2 obtenues par la voie benzylique à des températures de synthèse différentes.

Les essais d'optimisation que nous avons effectués ici n'ont pas offert de véritable solution à notre problématique. Nous retiendrons néanmoins qu'il est préférable de laver les poudres 4 fois à l'éthanol, de sécher celles-ci à l'étuve sous vide et enfin de ne pas les broyer. L'ajout d'acétylacétone quant à lui permet d'obtenir des particules de taille moyenne plus faible.

d) Discussion

Dans un second temps, nous avons poursuivi l'étude des nanoparticules issues de la voie benzylique et une analyse thermogravimétrique des nanoparticules est présentée dans la Figure 63. L'allure générale du thermogramme en deux ou trois départs est caractéristique de l'état de surface des nanoparticules dont la surface est hydratée et partiellement fonctionnalisée par le solvant [216]. Le premier départ, de 8,4% correspond simplement au départ possible d'éthanol, chloroforme ou encore de l'eau physiquement adsorbée. Les pertes de masse enregistrées à une température supérieure à 400°C sont généralement caractéristiques des molécules organiques chimisorbées sur la surface et/ou de la déshydratation des groupements -OH. Ce dernier départ d'environ 5,5% a lieu à partir de 430°C ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Zhou *et al.* [216].

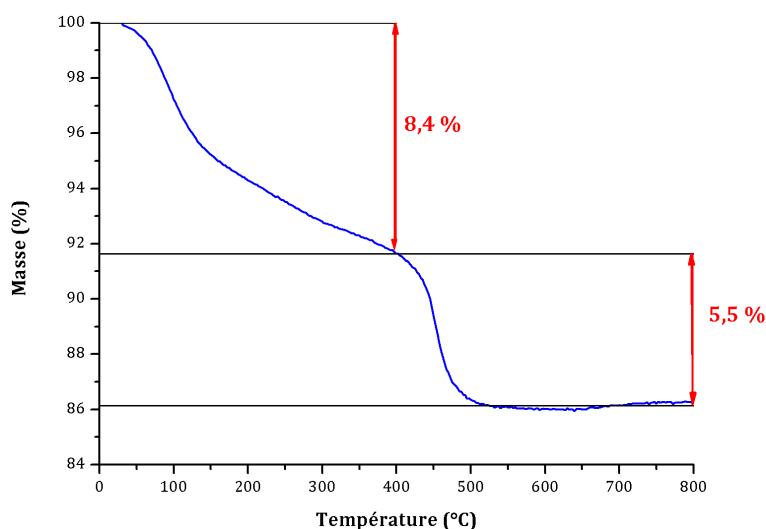


Figure 63 : Analyse thermogravimétrique sous air des nanoparticules de zirconie issues d'une synthèse benzylique ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Nous avons également procédé à des analyses de RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du carbone ^{13}C et du proton ^1H sur le liquide de synérèse afin de pouvoir justifier les différences entre la synthèse de Garntweitner *et al.* et notre synthèse de référence. Le liquide de synérèse semble être constitué d'alcool benzylique, d'isopropanol, d'eau et de composés organiques condensés contenant des cycles aromatiques difficiles à identifier (potentiellement benzyl éther). La présence d'eau, cependant, est incompatible avec le mécanisme de formation des particules annoncé par Garnweitner *et al.* à savoir une condensation par élimination d'un éther.

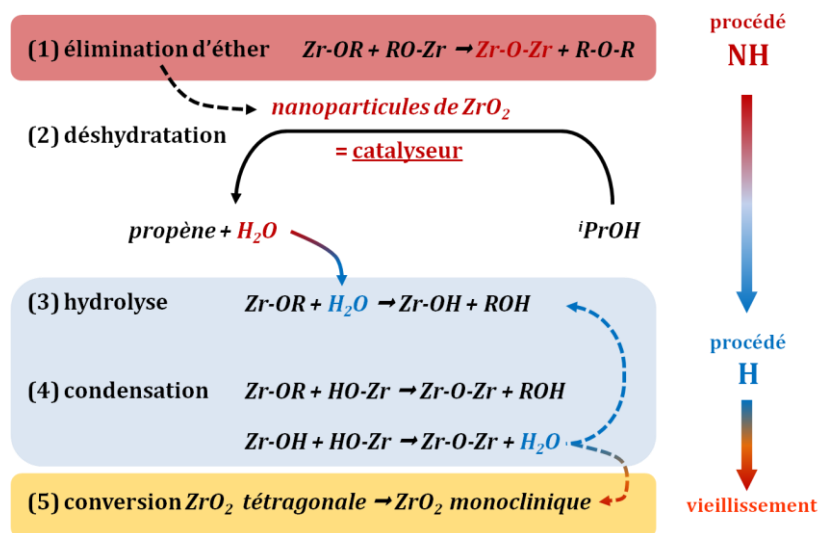
Nous pouvons supposer que dans le stade initial du processus de formation des nanoparticules, les premières espèces condensées voire les premières particules ont été produites par élimination d'éther. Cependant la présence d'eau dans le liquide de synérèse implique qu'il s'est ensuite produit soit un mécanisme d'hydroxylation suivi de la déshydratation à haute température de deux précurseurs hydroxylés par oxolation soit une réaction de déshydratation intra- et/ou intermoléculaire de l'isopropanol ou de l'alcool benzylique catalysée par les premières nanoparticules de zirconie formées. Nous rappelons que le pouvoir catalytique de la zirconie a déjà été montré avec succès dans le cadre de l'étude des cinétiques de déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol [217].

Quoi qu'il en soit, la formation d'eau dans le système fait basculer le procédé sol-gel NH (à forte barrière cinétique) dans un procédé sol-gel H (à plus faible barrière cinétique). Dans ce dernier procédé, les réactions de nucléation et de condensation sont

connues pour être moins maîtrisables et conduire à des hétérogénéités de morphologie et de type cristallin. Enfin, les particules subissent un vieillissement à 210°C au cours duquel certaines croissent, subissent une modification structurale et adoptent l'arrangement cristallin de la variété monoclinique.

Nous proposons de résumer ceci sur le schéma suivant :

synthèse benzylique



3. Autres stratégies de synthèse

Les synthèses basées sur la voie benzylique n'ayant pas été concluantes, deux stratégies ont été envisagées afin d'éliminer la présence de phase monoclinique : une stratégie de dopage à l'yttrium (III) et une activation basique du mélange réactionnel.

a) Effets du dopage à l'yttrium Y^{3+} : synthèse dite « dopée »

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre le diagramme de phase du système ZrO_2 - Y_2O_3 (Figure 30) et avons vu que pour stabiliser la variété tétragonale à température ambiante, il est nécessaire d'avoir un pourcentage molaire de $YO_{1,5}$ compris entre 6 et 14% (soit entre 3 et 7% mol. de Y_2O_3). Afin d'étudier l'évolution de la proportion de la phase monoclinique en fonction du taux de dopant, nous avons choisi les trois valeurs suivantes : 2, 3 et 4% mol. de Y_2O_3 soit des valeurs suffisamment faibles pour ne pas gêner l'interprétation des résultats de diffusion totale des rayons X. L'yttrium a été introduit au moyen du chlorure d'yttrium anhydre YCl_3 lors du mélange des précurseurs.

Les diagrammes de DRX correspondant à ces trois taux de dopage sont rassemblés sur la Figure 64.

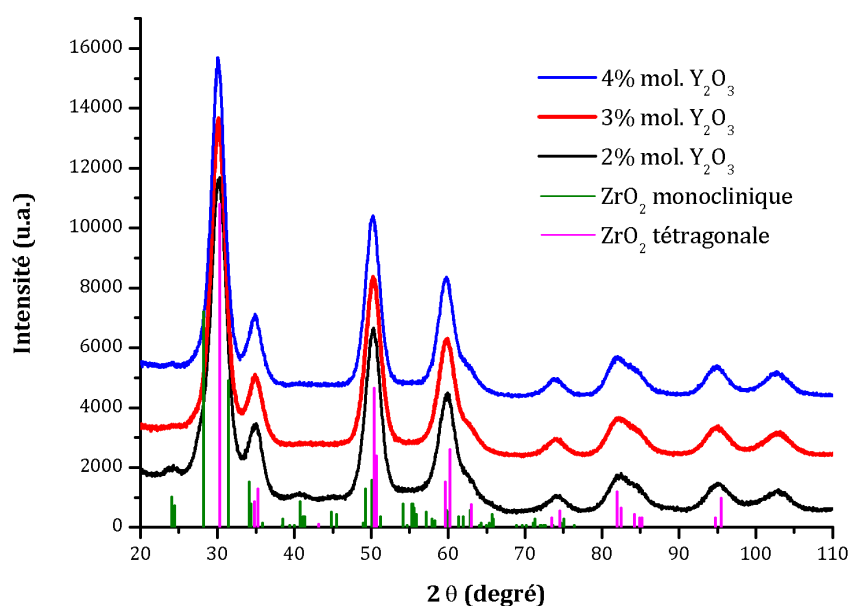


Figure 64 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO₂ obtenues par la voie benzylique et dopées à l'oxyde d'yttrium (2, 3 et 4% mol. Y₂O₃).

Nous dosons alors par la méthode de Rietveld le taux de phase monoclinique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Nous voyons que le pourcentage de phase monoclinique diminue et se trouve être nettement inférieur au pourcentage obtenu avec la synthèse de référence sans dopant ($\approx 44\%$ massique), confirmant ainsi l'incorporation de Y³⁺ au sein du réseau de la zircone. Cependant cet effet s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen des particules qui reste toutefois inférieur à 4 nm. L'augmentation de la taille moyenne des particules porte essentiellement sur les particules tétraogonales puisqu'elle est inversement proportionnelle à la teneur en phase monoclinique susceptible d'induire une surestimation du diamètre moyen par la méthode de Rietveld.

Tableau 12 : Diamètre moyen des particules, et % massique de phase monoclinique en fonction du taux de dopage dans le cadre de la voie benzylique

% mol. Y ₂ O ₃	Diamètre moyen (nm)	% massique phase monoclinique
0	3,7	44
2	3,7	24
3	3,8	16
4	3,9	14

Sur les trois essais effectués, celui avec 3% mol. de Y_2O_3 semble être le meilleur compromis : diminution de la phase monoclinique suffisamment importante et taille des nanoparticules d'environ 3,8 nm.

Une observation par MET (Figure 65) de l'échantillon dopé à 3% mol. montre des particules cristallisées avec une distribution en taille resserrée autour de 3-4 nm, ce qui est en accord avec les résultats de l'affinement de Rietveld. Cette taille, bien que faible, est encore un peu élevée par rapport aux résultats obtenus à partir de la voie de synthèse sol-gel hydrolytique par hydrolyse forcée [7] (< 3 nm).

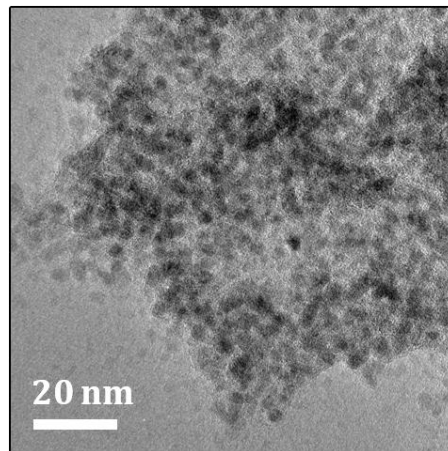


Figure 65 : Image obtenue par MET des nanoparticules en suspension de ZrO_2 dopées à l'yttrium (3% mol. en Y_2O_3).

Afin de compenser cette augmentation de la taille nous avons décidé d'utiliser un des résultats présentés dans la partie III.2.c), à savoir nous avons effectué une synthèse dopée à 3% mol. en oxyde d'yttrium à laquelle nous avons ajouté de l'acétylacétone dans un rapport $[acacH]/[Zr] = 0,7$. Son diagramme de DRX est comparé à celui d'une synthèse dopée sans acétylacétone (Figure 66). Nous pouvons constater une légère augmentation de la largeur des raies de diffraction avec l'ajout d'acétylacétone, ce qui confirme la présence de nanoparticules d'une taille moyenne plus faible. Afin de quantifier cet effet, un affinement de Rietveld a été réalisé (Figure 67). La taille a été estimée à environ 3,0 nm, ce qui est plus faible que la valeur trouvée avec l'échantillon qui ne contient pas d'acétylacétone (3,8 nm).

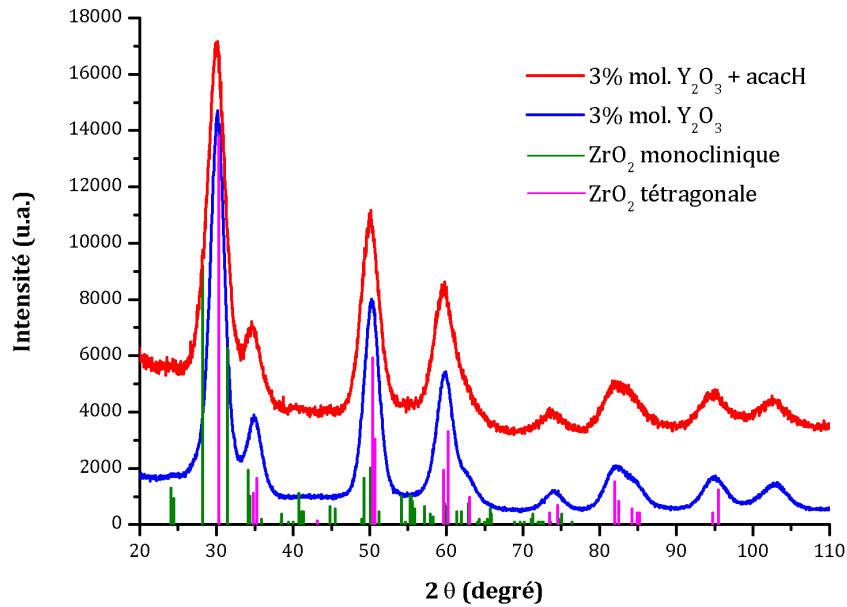


Figure 66 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO_2 issues de la voie benzylique et dopées à l'yttrium Y^{3+} avec (rouge) ou sans (bleu) acétylacétone.

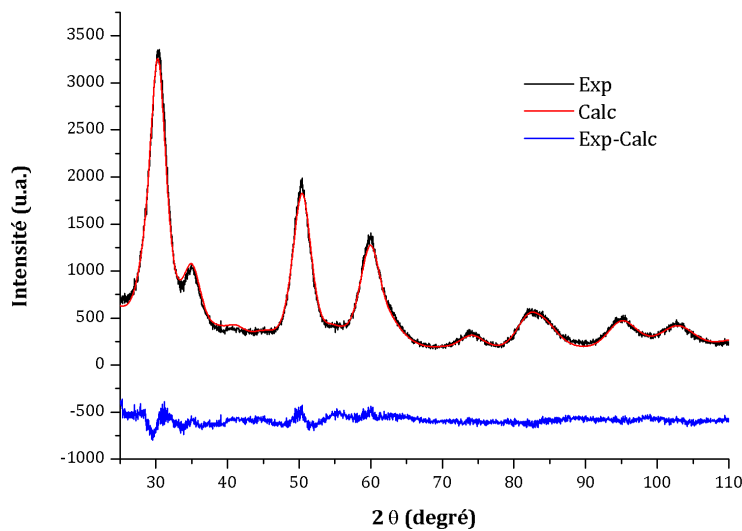


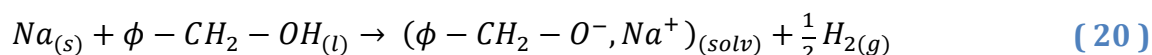
Figure 67 : Affinement de Rietveld du diagramme de DRX d'une synthèse benzylique de nanoparticules de ZrO_2 dopées à 3% mol. en présence d'acétylacétone. En noir, la courbe expérimentale, en rouge la courbe théorique et en bleu, la différence.

L'acétylacétone a donc réellement eu un effet sur la taille des particules, évitant à celles-ci de grossir durant la synthèse. La proportion de phase monoclinique a augmenté, passant de 16% à 20% massique. N'ayant pas vu cette proportion augmenter lorsque nous avons étudié l'effet de l'acétylacétone sur une synthèse benzylique classique, sans dopage, nous pouvons présumer que l'augmentation observée ici est dû à l'affinement en lui-même. En effet, dans le cas d'un système biphasé mais contenant peu de phase monoclinique, les pics caractéristiques de cette phase présentent une intensité

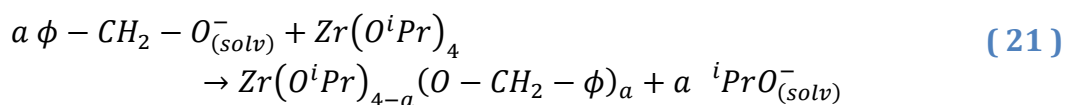
relativement faible et il devient difficile d'estimer correctement sa teneur dans l'échantillon.

b) Activation basique du milieu réactionnel : synthèse dite « benzylate »

Cette stratégie est basée sur la dissolution préalable de sodium métallique dans l'alcool benzylique anhydre, produisant ainsi du benzylate de sodium selon la réaction :



L'influence de ces ions benzylate est étudiée au travers de différents rapports molaires $x=[Na]/[Zr]$ prenant les valeurs 0,15, 0,30, 0,60, 1,20 et 3,00 correspondant respectivement aux concentrations en ions benzylate de 0,05, 0,10, 0,20, 0,40 et 1,00 mol.L⁻¹. Il faut rappeler que les ions benzylate ainsi produits peuvent par ailleurs réagir de manière prépondérante avec l'isopropoxyde de zirconium selon la réaction de substitution de ligands suivante :



Les diagrammes de DRX correspondant aux quatre premiers rapports molaires allant de 0,15 à 1,20 sont présentés sur la Figure 68.

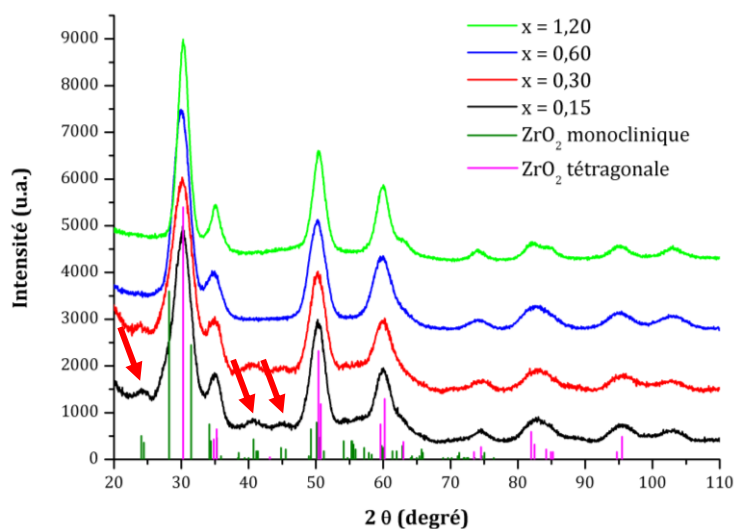


Figure 68 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO₂ issues de la synthèse benzylate en fonction du taux d'ions benzylate. Les pics caractéristiques de la zirconite monoclinique sont indiqués avec des flèches rouges.

Ces quatre synthèses conduisent à des échantillons cristallisés comparables à notre synthèse de référence. Pour de faibles taux en ions benzylate, 0,15 et 0,30, les pics caractéristiques de la phase monoclinique sont toujours visibles alors qu'ils ne le sont plus pour un taux supérieur à 0,60. Dans le cas d'un taux important d'ions benzylate $x=3,00$, synthèse dont le diagramme de DRX est présenté dans la Figure 69, nous obtenons des raies supplémentaires caractéristiques d'une impureté répondant à la formule Na_2ZrO_3 . Notons également un rétrécissement continu de la largeur des pics en fonction de l'augmentation du taux d'ions benzylate. Le meilleur compromis permettant d'éviter la présence de phase monoclinique et le maintien d'une faible taille de nanoparticules semble être la synthèse benzylate obtenue avec un taux de substitution de 0,60.

Afin d'évaluer la taille des particules obtenues dans la synthèse sélectionnée précédemment, nous avons procédé à un affinement de Rietveld. Les pics de diffraction de la variété monoclinique n'apparaissant pas sur le diagramme de diffraction, nous avons réalisé l'affinement en ne considérant que la variété tétragonale. Il est présenté sur la Figure 70 et conduit à un diamètre moyen estimé à 2,63 nm ($\chi^2 = 4,61$).

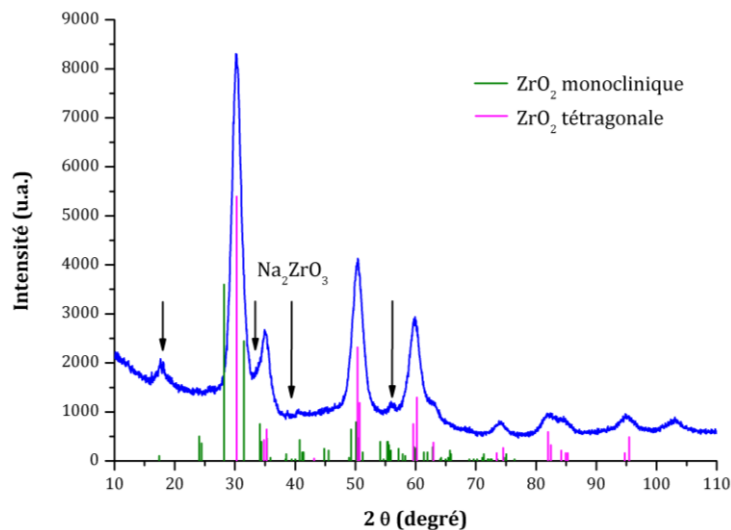


Figure 69 : Diagramme de DRX de nanoparticules de ZrO_2 issues de la synthèse benzylate pour un taux de substitution de 3,00 du précurseur de zirconium. Les pics correspondant à la phase Na_2ZrO_3 sont indiqués avec des flèches noires.

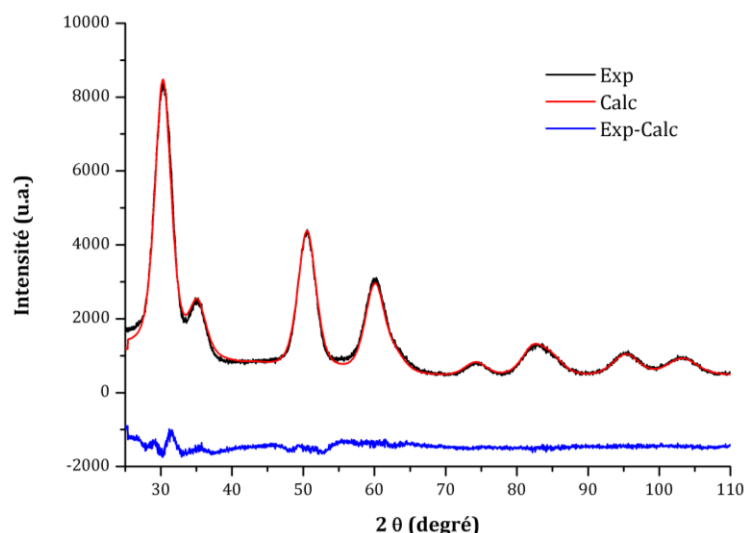


Figure 70 : Affinement de Rietveld du diagramme de DRX de nanoparticules de ZrO_2 issues de la synthèse benzylate pour un taux de substitution de 0,60. En noir, la courbe expérimentale, en rouge la courbe calculée et en bleu, la différence.

Grâce à la stratégie employée, des particules de petite taille et monophasées ont été obtenues. Il convient maintenant de vérifier la taille moyenne des particules et leur distribution en taille à l'aide d'une étude par MET. Une analyse chimique (EDX) a montré la présence d'une faible quantité de sodium dans l'échantillon. Cependant, il est raisonnable de penser que le sodium se localise principalement en périphérie des particules.

Comme nous pouvons le constater sur les images de la Figure 71, la taille moyenne de ces particules est d'environ 3 nm. Bien qu'un peu plus élevée, cette valeur est en accord avec l'estimation proposée par la méthode de Rietveld. De plus, l'image (c) nous informe d'une bonne homogénéité de l'échantillon avec une distribution en taille relativement resserrée. Il est à noter sur l'image (d) la présence de particules légèrement anisotropes et facettées (image (a)). Enfin, le cliché de diffraction (b) confirme bien l'exclusive présence de zircone tétragonale.

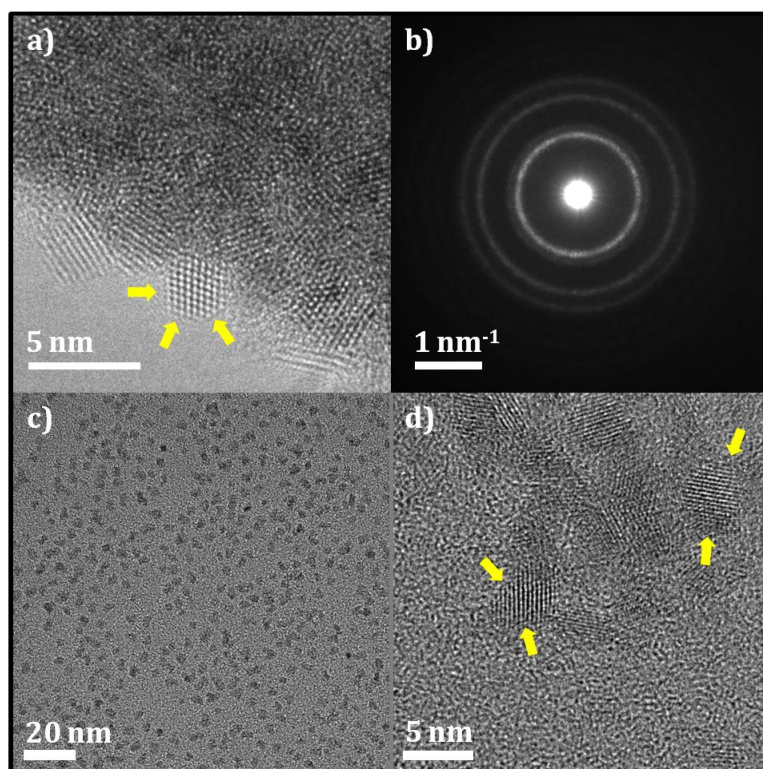


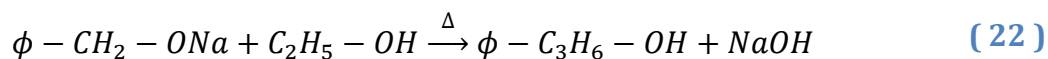
Figure 71 : Clichés par MET de nanoparticules de ZrO_2 synthétisées à partir de la voie « benzylate » : (a) particules séchées, (b) cliché de diffraction associé, (c) et (d) particules en suspension.

Un équilibre de substitution ou d'échange de ligands a lieu lors de l'ajout d'un alcoxyde métallique dans un alcool et l'ajout de sodium métallique, permettant de générer les ions benzylate, affecte cet équilibre et accroît le taux de substitution « a » (réaction (19)) des ligands benzylate aux ligands isopropanolate.

Conformément à ce qui a été observé dans le cas de l'isopropoxyde de titane en vue d'obtenir des nanocristaux de $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$, l'activation basique opérée ici favorise d'autres mécanismes d'hydroxylation et de condensation que ceux envisagés pour la synthèse benzylque. L'étude approfondie des spectres de RMN du proton 1H et du carbone ^{13}C ne permet pas actuellement de déterminer les molécules présentes autres que l'alcool benzylque ou l'isopropanol dans le liquide de synérèse et donc de proposer un mécanisme détaillé. Cependant, il est fort probable qu'un mécanisme comparable aux mécanismes (2) et (3) détaillés dans le paragraphe I.3)c)iii. puisse être à l'œuvre.

Afin d'accréditer cette piste, nous pouvons nous appuyer sur les travaux de Guerbet [218] qui a étudié la condensation des alcools par formation de liaisons C-C. De manière générale, la réaction de Guerbet peut être considérée comme une réaction à haute température en présence de catalyseur (sels ou oxydes métalliques) entre deux

molécules d'alcool produisant un alcool primaire β -ramifié et une molécule d'eau. Guerbet a notamment étudié la réaction des alcoxydes de sodium avec d'autres alcools, parents ou non, et découvrit que le benzylate de sodium était à même de réagir à 220°C avec l'éthanol pour donner le 2-benzyléthanol selon l'équation suivante :



Sur la base de cette réaction, nous pouvons supposer que l'isopropoxyde de zirconium modifié par les ions benzylate subit une hydroxylation susceptible d'initier ensuite la condensation par alcoxylation (réaction (13)).

La légère anisotropie observée et la présence de cristaux facettés peuvent se justifier par la forte coordination des ions benzylate encore présents dans le milieu ou celle des produits secondaires formés au cours de la réaction de Guerbet en particulier sur certains sites préférentiels de la particule en cours de croissance. Une telle coordination entraîne la croissance des particules selon certaines directions préférentielles et peut également permettre de contenir la croissance granulaire. L'analyse thermogravimétrique de la Figure 72 possède la même allure que celle obtenue pour la voie benzylique. Cependant la dernière perte de masse d'environ 3,5% a lieu à partir de 650°C soit 200°C de plus que dans une synthèse benzylique, ce qui est en accord avec l'hypothèse de ligands fortement liés à la surface, susceptibles de provoquer une légère anisotropie des cristaux et d'inhiber la croissance granulaire.

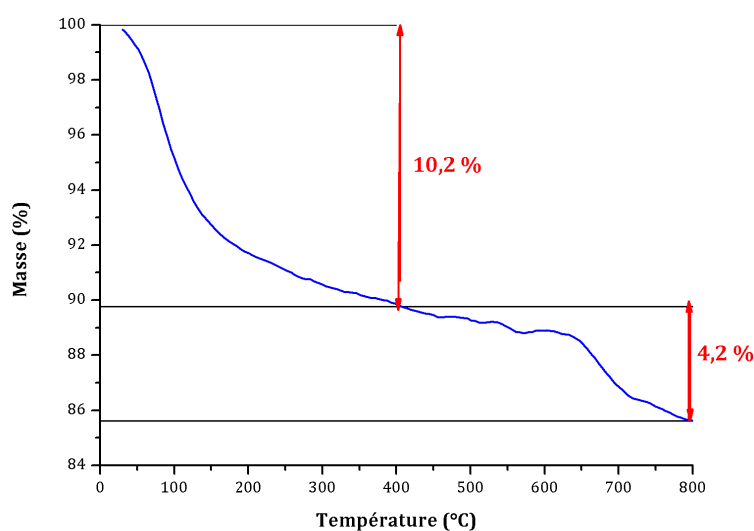
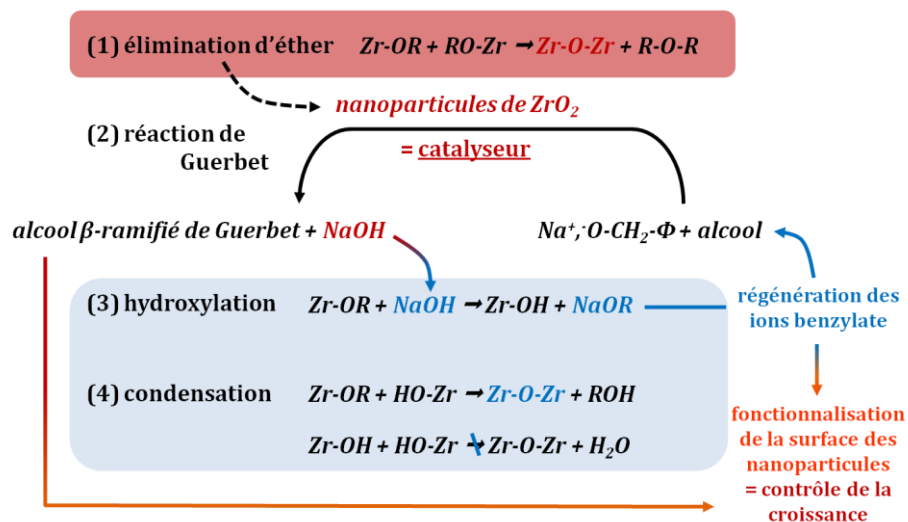


Figure 72 : Analyse thermogravimétrique sous air des nanoparticules de zircone issues d'une synthèse benzylate (10°C.min⁻¹).

Nous proposons de résumer le mécanisme proposé sur le schéma suivant :

synthèse benzylate



En conclusion, la synthèse benzylate dans le cas d'une substitution modérée, $x = 0,60$, permet d'obtenir des échantillons monophasés et monodisperses confirmant ainsi le rôle des ions benzylate dans le mécanisme réactionnel. La taille des particules obtenues avec cette synthèse (≈ 3 nm), s'inscrit dans le même domaine de taille que l'un des échantillons précédemment obtenus par voie hydrolytique et recuit à $350^\circ C$ (cf. paragraphe I.3)b)i.). Remarquons cependant qu'il possède un avantage sur ce dernier : sa distribution en taille. En effet, il a été vu, d'après [22] que l'aérogel issu d'une synthèse hydrolytique possède une distribution en taille de type log-normale contrairement à l'échantillon issu de la synthèse benzylique dont la distribution en taille est relativement étroite (Figure 73).

Cet échantillon monophasé est un candidat prometteur pour l'étude par diffusion totale des rayons X (cf. chapitre V).

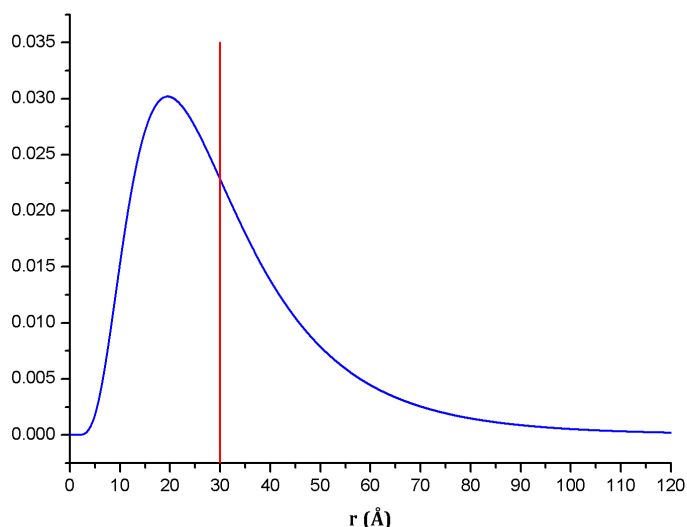


Figure 73 : Loi de distribution en taille de l'aérogel recuit à 350°C [22]. En rouge, la taille des particules obtenues avec la synthèse benzylate.

4. Comparaison des voies de synthèse benzylique et benzylate

Dans cette dernière partie, nous cherchons à comprendre ce qui détermine la présence de la phase monoclinique dans la synthèse benzylique et son absence dans la synthèse benzylate.

Nous proposons trois hypothèses pouvant expliquer cette présence :

- la phase monoclinique se forme dès l'étape de nucléation, indépendamment de la nucléation de la phase tétragonale,
- une conversion de la phase tétragonale en phase monoclinique a lieu au cours de l'étape de vieillissement sous l'effet de l'augmentation de la taille moyenne des particules,
- une conversion de la phase tétragonale en phase monoclinique a lieu au cours de l'étape de vieillissement sans augmentation de la taille moyenne des particules.

Afin de vérifier quel(s) mécanisme(s) a(ont) lieu dans le cas de nos synthèses, nous avons choisi d'étudier les systèmes en deux temps, c'est-à-dire soit de réaliser des synthèses benzyliques avec un apport d'eau dès le départ, soit de retraiter le produit des synthèses benzylique et benzylate dans un mélange de co-solvants (alcool benzylique et eau) selon différentes proportions.

a) Ajout d'eau au départ de la synthèse benzylique

Nous comparons sur la Figure 39 les diagrammes de DRX de trois synthèses effectuées à partir d'un mélange de co-solvants dans lequel a été ajouté une quantité d'eau croissante de 5, 10 et 20% en volume. Les pics de diffraction à 24, 28 et 55°, qui sont spécifiquement associés à la variété monoclinique sont mieux définis et plus intenses en fonction de l'ajout croissant d'eau dans le mélange initial.

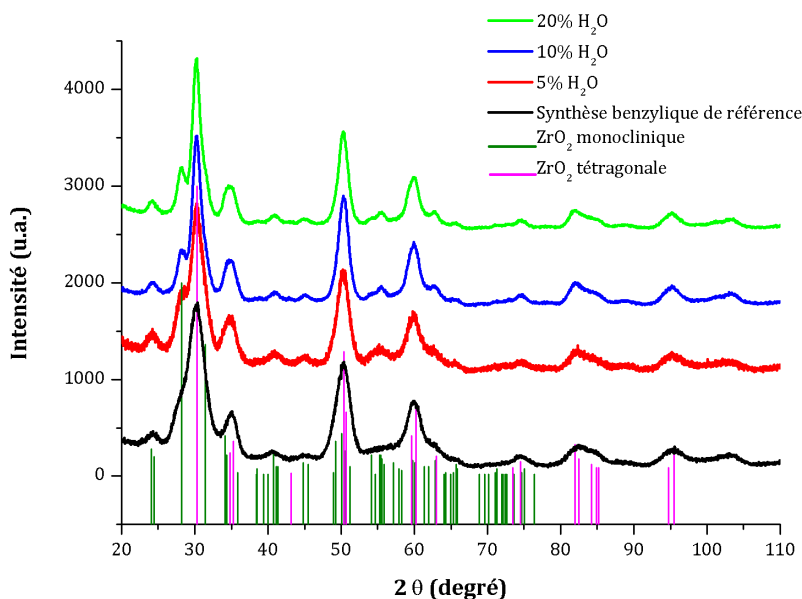


Figure 74 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO₂ synthétisées avec un ajout d'eau lors du mélange des précurseurs compris entre 0 et 20% vol.

Nous mettons en évidence avec ces résultats l'augmentation de la quantité de phase monoclinique dans l'échantillon corrélée avec une teneur croissante d'eau et l'impact de celle-ci à certaines étapes du mécanisme de formation des nanoparticules. Une telle présence d'eau au cours de la synthèse fait basculer notre procédé non-hydrolytique dans le cadre d'un double procédé hydrolytique et non-hydrolytique.

Cependant, ces résultats ne permettent toujours pas de savoir quel phénomène (nucléation ou vieillissement) est strictement à l'origine de la formation de zircone monoclinique. En effet, l'eau peut intervenir lors de l'étape d'initiation en induisant une réaction d'hydrolyse qui s'effectue en même temps que l'hydroxylation ou accentuer le vieillissement qui va alors se manifester par une augmentation de la taille des particules de phase tétragonale et ainsi favoriser la conversion de ces dernières en phase monoclinique lorsque la taille moyenne des particules excède la valeur de taille critique annoncée dans la littérature d'environ 10 nm [133, 208].

Afin de fournir une piste sur le scénario préférentiel, nous avons choisi d'influencer l'étape de vieillissement en effectuant un post-traitement des particules synthétisées par les voies benzylique et benzylate dans un mélange de co-solvants.

b) Retraitement des produits de synthèses benzylique et benzylate dans un mélange de solvants (alcool benzylique et eau)

Des retraitements ont été effectués sur les nanoparticules issues des synthèses benzylique et benzylate. Ils consistent à récupérer les particules en sortie d'autoclave, de procéder à la première étape de centrifugation, et à les ajouter, sans étapes de lavage, à 12,5 mL d'un mélange d'alcool benzylique et d'eau. Différentes fractions volumiques d'eau ont été testées : 0, 5, 20 et 50% d'eau en volume pour la synthèse benzylique et 0, 5 et 20% en volume pour la synthèse benzylate. Chaque nouvelle suspension est alors chauffée dans une bombe autoclavée à 210°C pendant 48 heures.

Les diagrammes de DRX obtenus dans le cas du retraitement des poudres issues de la synthèse benzylique sont présentés sur la Figure 75.

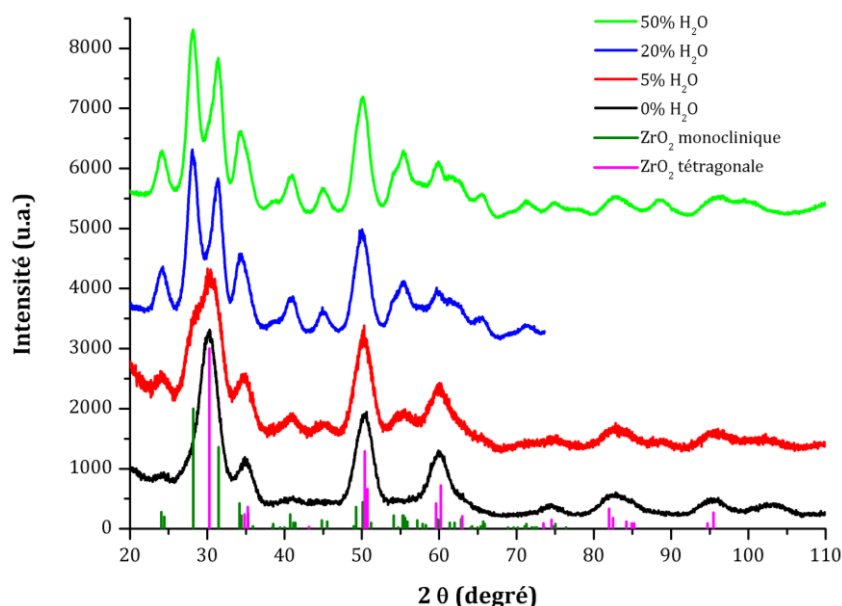


Figure 75 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO₂ synthétisées par voie benzylique et retraitées à 210°C pendant 48 heures dans un mélange d'alcool benzylique et d'eau.

Le diagramme de DRX d'une poudre issue de la synthèse benzylique et retraitée dans l'alcool benzylique anhydre est strictement comparable à celui obtenu dans le cas

de notre synthèse de référence sans retraitement. Le retraitement des nanoparticules dans l'alcool benzylique anhydre n'entraîne donc aucune modification structurale ou microstructurale des poudres, le diagramme de DRX n'ayant pas évolué, ce qui met en avant l'importance de la présence d'eau dans le milieu réactionnel au cours du vieillissement. Nous observons la diminution du pic caractéristique de la phase tétragonale à 30° et l'augmentation progressive des pics caractéristiques de la phase monoclinique à $24, 28$ et 32° en fonction de la croissance de la fraction d'eau dans le milieu de retraitement. Par exemple, pour un retraitement dans un mélange contenant 50% en volume d'eau, l'affinement de Rietveld nous informe de la présence d'environ 80% massique de zirconite monoclinique et 20% de zirconite tétragonale, avec une taille moyenne globale de 5,1 nm.

Les diagrammes de DRX obtenus dans le cas du retraitement des poudres issues de la synthèse benzylate sont rassemblés sur la Figure 76.

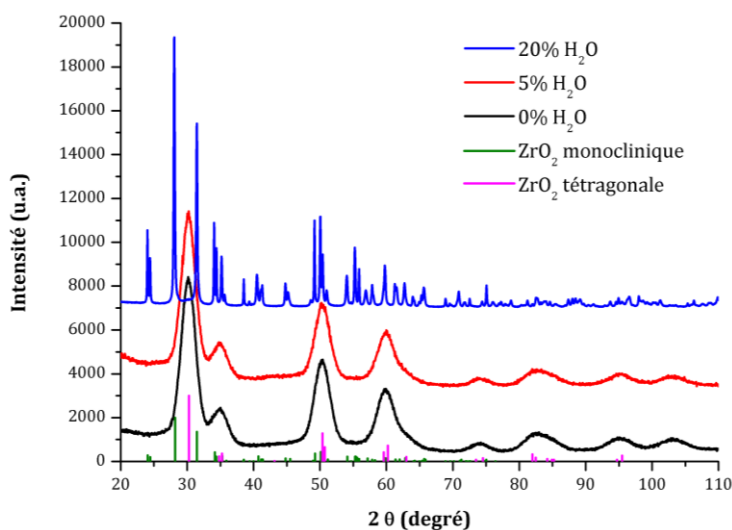


Figure 76 : Diagrammes de DRX de nanoparticules de ZrO_2 synthétisées par voie benzylate et retraitées à $210^\circ C$ pendant 48 heures dans un mélange d'alcool benzylique et d'eau.

Dans le cas du retraitement dans l'alcool benzylique anhydre ou d'un faible taux en eau (5% en volume), l'échantillon reste monophasé sous la forme de nanoparticules de zirconite tétragonale.

A partir d'une fraction en eau de 20% en volume, l'échantillon retraité subit une importante modification structurale et microstructurale comme en atteste le diagramme de DRX. En effet, celui-ci se caractérise par des raies fines et très intenses correspondant à de la zirconite monoclinique.

En conclusion, dans le cas des retraitements de la synthèse benzylique nous avons mis en évidence que la présence d'eau dans le mélange réactionnel après formation de nanoparticules entraîne une conversion des nanocristaux de zirconie tétragonale en zirconie monoclinique sans que la taille des cristallites n'excède nécessairement le diamètre moyen de 5 nm (faible grossissement de particules) alors qu'un simple retraitement dans l'alcool benzylique anhydre (permettant de simuler le vieillissement des nanoparticules générées sous contrôle cinétique et tendant à atteindre l'équilibre thermodynamique) n'induit aucune modification structurale ni croissance de particules.

Bien que Garvie [133] ait mis en évidence le fait qu'un effet de taille permettait de stabiliser la variété tétragonale en deçà de 10 nm (à 298K) ou d'obtenir une certaine coexistence des deux polymorphes entre 11 et 30 nm, due à un abaissement drastique de l'énergie surfacique des nanoparticules, il convient également de prendre en compte un certain nombre d'effets complémentaires tels que la présence de défauts structuraux (lacunes d'oxygène), la présence d'impuretés (incorporation d'ions hydroxyde) ou encore l'hydratation de la surface afin de pouvoir justifier l'existence d'anomalies expérimentales à savoir de la zirconie monoclinique pour des tailles subcritiques.

En résumé, dans la littérature il a été montré que :

- le traitement thermique de gels obtenus par un traitement sol-gel H à partir d'acétates de zirconium conduit à de la zirconie métastable de type tétragonale [219],
- le reflux de zirconie amorphe en milieu fortement alcalin produit la phase cubique de la zirconie, thermiquement stable ensuite jusqu'à 650°C [220],
- le reflux d'une solution acide de zirconium (IV) à pH=2,5 conduit à un sol contenant des particules d'oxyde ZrO_2 monoclinique [221],
- la synthèse à 200°C et 250 bar à partir d'une solution diluée d'acétate de zirconium en milieu acétique conduit exclusivement à de la zirconie monoclinique [222].

De l'ensemble de ces résultats, nous pouvons déduire que le caractère alcalin ou acide du milieu réactionnel permet de sélectionner la variété de zirconie susceptible de précipiter et de cristalliser en milieu aqueux. Bremholm *et al.* [222] proposèrent que la forte hydratation de la surface des particules obtenues en milieu acide soit à l'origine de la stabilisation de particules monocliniques de 6 nm, taille nettement inférieure à la valeur de la taille critique de 10 nm.

Cette dernière proposition est compatible avec nos propres observations concernant la conversion et la stabilisation de particules monocliniques obtenues par la voie benzylique soit par l'eau produite *in situ*, soit au cours des vieillissements simulés en présence d'une teneur croissante en eau. Les échantillons issus de la voie benzylate procédant par activation basique en absence d'eau sont exclusivement composés de zircone tétragonale. On peut noter que les particules subissant un vieillissement dans de l'alcool benzylique anhydre n'évoluent pas et ne libèrent pas d'eau (par déshydroxylation de surface) ce qui laisse penser que leur surface n'est que faiblement hydratée et principalement fonctionnalisée par des molécules organiques. Lorsque le retraitement est réalisé dans un milieu contenant 5% d'eau en volume, les particules résistent à la conversion contrairement aux particules homologues issues de la voie benzylique. On peut donc supposer que la présence de molécules de solvant ou de molécules produites *in situ* au cours de la condensation confère partiellement une immunité aux nanoparticules, empêchant la transformation en phase monoclinique. Dans le cas d'une plus forte teneur en eau (20%), le vieillissement agit de manière drastique en occasionnant une croissance exagérée des particules et l'expression majoritaire de la variété monoclinique pour une taille moyenne de particules supérieure à la taille critique calculée par Garvie [133].

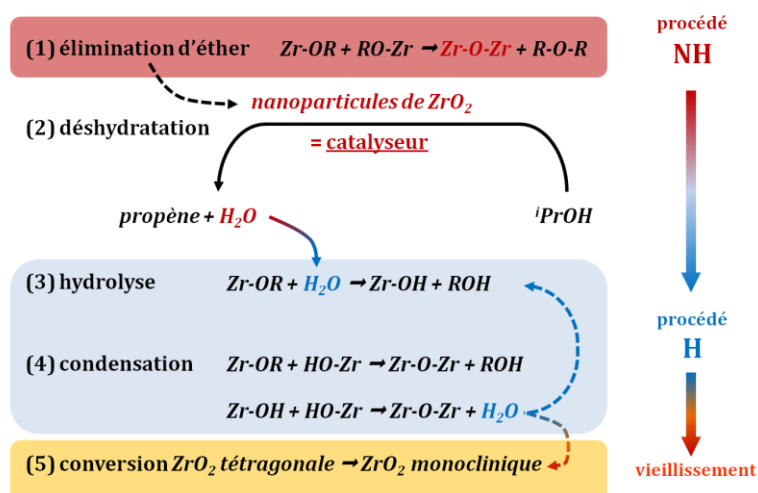
Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons souhaité synthétiser des nanoparticules de TiO_2 et ZrO_2 , devant respecter un certain nombre de contraintes : nous voulions un échantillon monophasé présentant des particules cristallisées, de taille inférieure à 5 nm et de distribution en taille étroite.

Dans le cas de TiO_2 , une première méthode de synthèse, consistant en la réaction de l'alcool benzylique sur un alcoxyde de titane, a conduit à des particules de structure moyenne similaire à la variété anatase. Cependant, les particules ainsi obtenues se sont révélées avoir une distribution en taille très large et il n'a pas été possible d'isoler les particules de plus faible taille. Une seconde approche a alors consisté en la réaction entre le tétrachlorure de titane TiCl_4 et l'éther diisopropylique $\text{O}(\text{iPr})_2$ dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 . Le matériau obtenu a montré une structure atypique dérivant de la variété anatase. Les particules, de taille inférieure à 5 nm, sont apparues lors d'une observation en microscopie électronique comme relativement bien cristallisées.

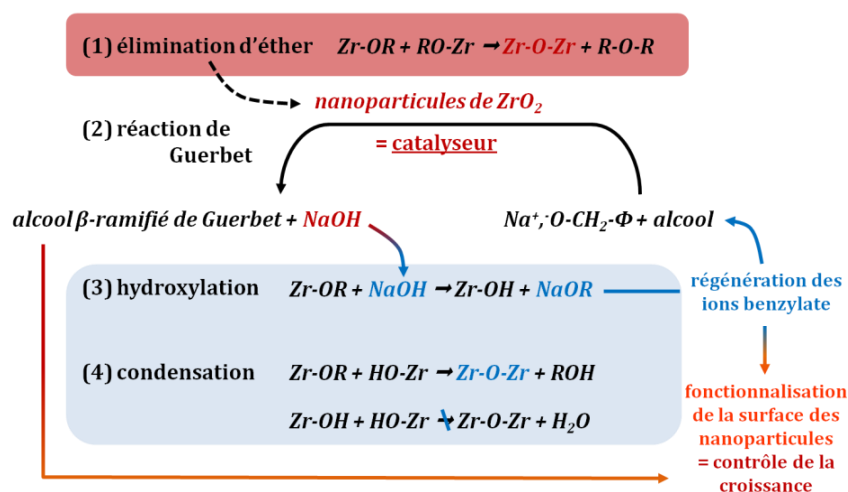
En ce qui concerne l'élaboration de nanoparticules de ZrO_2 , une synthèse consistant en la réaction entre l'isopropoxyde de zirconium (IV) et l'alcool benzylique a tout d'abord été réalisée. Cette « synthèse benzylique » a conduit à des nanoparticules de taille moyenne de 3,7 nm. Cependant, la diffraction des rayons X a montré la co-existence de deux phases, tétragonale et monoclinique ($\approx 44\%$ massique), au sein de l'échantillon. Notons que la taille à laquelle se stabilisent les particules de variété monoclinique est supérieure à celle à laquelle se stabilisent les particules de variété tétragonale. La proportion de particules de variété monoclinique influe donc directement sur l'augmentation de la taille moyenne de l'ensemble des particules. Une analyse RMN de l'échantillon a montré la présence d'eau dans la synthèse, pouvant faire basculer cette dernière d'un procédé sol-gel non-hydrolytique à un procédé sol-gel hydrolytique selon le mécanisme suivant :

synthèse benzylique



Afin d'éviter la présence de la phase monoclinique lors de nos synthèses, deux stratégies ont été essayées. La première a consisté en un dopage à l'yttrium (III). Ce dopage a permis d'obtenir des échantillons dans lesquels le pourcentage de phase monoclinique a diminué considérablement, passant de 44 à 14% massique. Nous nous attendions alors à constater une taille moyenne inférieure à 3,7 nm. Cependant, cet effet s'est également accompagné d'une augmentation de la taille moyenne des particules, qu'il a été possible de réduire grâce à un ajout d'acétylacétone (3,8 nm \rightarrow 3,0 nm) dans la synthèse. La deuxième stratégie abordée a consisté en l'activation basique du milieu réactionnel grâce à la réaction entre l'isopropoxyde de zirconium et le benzylate de sodium. Cette « synthèse benzylate » a conduit à de très bons résultats, permettant d'obtenir des particules monophasées et de taille estimée à 3 nm. Pour expliquer ces résultats, le mécanisme suivant a été proposé :

synthèse benzylate



Une dernière partie de ce chapitre a été consacrée à comprendre ce qui détermine la présence de la phase monoclinique dans la voie benzylique alors qu'elle n'est pas présente dans la voie benzylate. L'ajout d'eau au départ de la synthèse a mis en évidence le rôle crucial de celle-ci dans la formation de la phase monoclinique. Dans un deuxième temps, le retraitement des synthèses benzylique et benzylate dans un mélange d'alcool benzylique et d'eau a montré deux effets se produisant au cours du vieillissement : avec la synthèse benzylique, l'apparition de la phase monoclinique s'effectue progressivement avec l'augmentation de la proportion d'eau, sans augmentation prononcée de la taille des particules. Au contraire, dans le cas de la synthèse benzylate, l'apparition de la phase monoclinique est beaucoup plus tardive et soudaine. Les nanoparticules semblent protégées par la présence de molécules de solvant à leur surface.

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des échantillons pertinents obtenus dans ce chapitre. Nous pouvons noter la présence des aérogels issus d'une synthèse sol-gel hydrolytique [7]. Ces derniers possèdent des tailles de particules variées et pourront donc être utilisés dans le cadre d'une étude de l'évolution de la structure des particules sous l'effet de la taille (*cf.* Chapitre V).

Synthèse	Φ_{moy}	Distribution	Phases cristallines	Microstructure
sol-gel H « dopée »	< 2nm (270°C)	log-normale	T	aérogel
sol-gel H « dopée »	2-3 nm (350°C)	log-normale	T	aérogel
sol-gel H « dopée »	5-6 nm (600°C)	log-normale	T	aérogel
sol-gel H « dopée »	> 20 nm (1000°C)	log-normale	T	aérogel
sol-gel NH « benzylique »	3,7 nm	bimodale	T + M	précipité ppa
sol-gel NH « dopée »	3 nm	étroite	T + minor M	précipité ppa
sol-gel NH « benzylate »	3 nm	étroite	T	précipité ppa

H : hydrolytique ; NH : non-hydrolytique ; T : variété tétragonale ; M : variété monoclinique ; ppa : particules physiquement agrégées.

Parmi les perspectives que nous pouvons envisager, l'étude du liquide de synérèse (par chromatographie, analyse RMN, spectroscopie de masse,...) pourra mettre à jour le mécanisme de synthèse de nanoparticules dans la voie benzylate. Par ailleurs, l'utilisation d'un autre mode de chauffage (micro-onde par exemple), plus rapide et plus intense, permettra de modifier le processus de nucléation et croissance granulaire, et d'écourter le vieillissement.

CHAPITRE IV : Construction de nano-objets à l'aide des méthodes de simulation numérique

I. Position du problème

Nous présentons dans ce chapitre les méthodes informatiques et procédures de construction de modèles structuraux nanocristallins que nous avons mises en place au cours de ces travaux de thèse et les résultats obtenus concernant les nanoparticules de ZrO_2 . Ce problème s'inscrit dans le cadre plus général de la prédiction de structures cristallines de composés chimiques (inorganiques dans notre cas) à partir de méthodes mathématiques (méthodes d'optimisation globales,...), de chimie numérique (méthodes *ab initio*, DFT,...) et de simulation à l'échelle atomique (dynamique moléculaire,...). Il concerne des domaines scientifiques de plus en plus nombreux. Le terme prédictif sous-entend que les méthodes utilisées sont indépendantes des données expérimentales et n'englobent donc pas les méthodes de type Monte-Carlo inverse [223] qui permettent la construction de modèles en adéquation avec les données expérimentales.

Dans notre cas, nous avons été amenés à rechercher les structures d'équilibre de systèmes atomiques nanométriques (appelés également clusters) sans connaissance *a priori* sur celles-ci, ou avec peu de connaissances. Notons que la confrontation de la structure des clusters obtenus aux données expérimentales, en particulier les PDF issues des mesures de diffusion totale des rayons X, fait l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit. Pour mener à bien ce travail, il a été nécessaire de définir les règles et méthodes de construction et les critères de qualité permettant de choisir parmi la multitude de clusters potentiellement formés, les modèles les plus pertinents.

Pour la mesure de la qualité nous avons utilisé l'énergie potentielle du système, laquelle est minimale pour un système à l'équilibre dans son état fondamental à température nulle. Notons que la recherche de l'état fondamental à température finie, *i.e.* correspondant à un minimum d'énergie libre, est sans doute plus pertinente dans le cas des nanocristaux. En effet, ceux-ci présentent des défauts structuraux caractérisés par un terme d'entropie non négligeable si bien que l'état d'énergie minimale n'est pas celui

de l'état réel correspondant à l'expérience. Par contre l'utilisation de l'énergie libre nécessite un traitement thermodynamique (moyennes statistiques...) pour tenir compte de l'entropie, trop lourd et complexe à mettre en œuvre. On peut également noter que pour le calcul de l'énergie du système nous avons utilisé à la fois des méthodes atomistiques dans lesquelles l'énergie des interactions entre atomes est approximée par des potentiels interatomiques (semi)empiriques et des méthodes *ab initio*, nettement moins approximatives, dans lesquelles l'énergie est calculée par résolution de l'équation de Schrödinger à l'échelle de la structure électronique. Comme nous le verrons, cette deuxième méthode, très gourmande en temps de calcul, est de ce fait malheureusement limitée à des particules de taille modeste.

Précisons maintenant les règles générales, basées à la fois sur des considérations énergétiques et des observations expérimentales, que nous avons essayées de satisfaire :

- Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les nanoparticules synthétisées par voie sol-gel sont globalement sphériques et peu facettées. Ce dernier point est d'ailleurs en accord avec ce que nous avons présenté au chapitre I à savoir que les formes énergétiquement favorables présentent peu d'arêtes ou de sommets. Nous voulons donc construire des clusters dont la forme est globalement sphérique, critère d'autant plus facile à satisfaire que le cluster est grand.
- Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons synthétisés ont révélé que les nanoparticules possèdent une structure moyenne proche de la phase tétragonale pour la zircone et proche de la variété anatase dans le cas de TiO_2 . Les modèles générés ne doivent donc pas être trop désordonnés et doivent présenter des similitudes avec les différents polymorphes connus. Cela induit également de ne garder que les structures les plus compactes possibles et à écarter par exemple les structures exotiques telles que des chaînes, des sphères creuses, etc.
- Les clusters ne présentent aucun défaut ponctuel (lacune, interstitiel), linéaire (dislocation...) et plan (maclage, faute d'empilement...). Ceci est compatible avec le fait de rechercher une configuration d'état fondamental à température nulle. Mais comme nous l'avons signalé plus haut, certains défauts structuraux en particulier des défauts ponctuels sont peut-être présents dans les structures réelles et nous aurions pu imaginer les prendre en considération. Cependant cela

ouvrait un nombre considérable de solutions, difficiles à envisager dans leur globalité. En outre, nous n'avons pas observé expérimentalement (par MET) de défauts linéaires (dislocations) ou plans (maclage...) dans nos échantillons. Pour des raisons similaires nous avons écarté les clusters qui présentent à leur surface des liaisons pendantes, énergétiquement défavorables.

- Le point précédent sous-entend également que les clusters ne doivent pas présenter de non-stœchiométrie de volume, c'est-à-dire celle rencontrée dans les solides et pouvant être accommodée par la présence de défauts plus ou moins étendus. Par contre, le fait que les clusters présentent une grande proportion d'atomes en surface suggère qu'une autre forme de non-stœchiométrie peut être présente. Celle-ci est induite par la fixation d'atomes au niveau de la surface (la force motrice étant la stabilisation de la surface). Lors de la synthèse par exemple, des résidus organiques ou des molécules d'eau peuvent saturer des liaisons pendantes et entraîner de ce fait un écart à la composition parfaitement stœchiométrique (ZrO_2). Cet effet a été envisagé en construisant quelques clusters sur-stœchiométriques en oxygène (la surface des clusters étant partiellement stabilisé par des molécules d'eau), mais les modèles restent dans leur grande majorité stœchiométriques.

Concernant la construction des clusters nous avons mis en place deux approches différentes.

- La première approche est purement prédictive et ne nécessite aucune connaissance *a priori* de la structure finale des clusters. Dans ce cas le résultat ne dépend pas de la configuration initiale et nous partons d'un système atomique constitué de n atomes de zirconium et $2n$ atomes d'oxygène positionnés de façon aléatoire. L'avantage de cette approche réside dans le fait qu'elle permet à la fois d'obtenir (par construction) des clusters stœchiométriques et de trouver des configurations finales stables ne dérivant pas nécessairement des structures périodiques des différents polymorphes. Ce principe est schématiquement illustré par la Figure 77 où l'on voit que la configuration finale n'a aucun lien avec la configuration initiale et qu'une configuration $n+1$ peut être complètement différente de la configuration n .

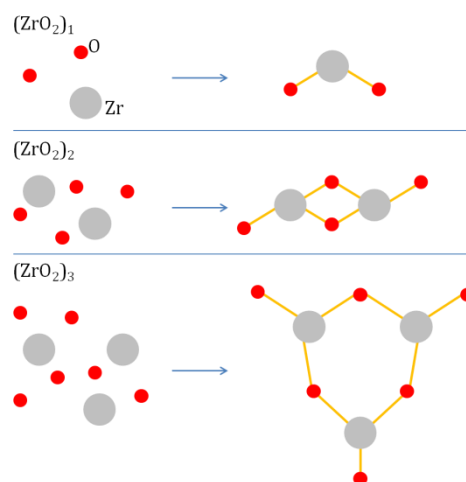


Figure 77 : Illustration de la formation de clusters ($n=1$ à 3) à partir de configurations parfaitement aléatoires.

La recherche des configurations optimales a été effectuée principalement à l'aide de l'algorithme génétique présenté dans le chapitre II. Cette méthode d'optimisation globale (comme les autres d'ailleurs) permet une exploration de l'espace des configurations, en particulier de nombreux minima locaux, mais ne garantit pas l'obtention du minimum global. On arrête généralement la simulation de façon arbitraire lorsque l'on juge les configurations trouvées satisfaisantes. Nous pouvons cependant nous attendre à ce que certaines des configurations obtenues soient proches de celle correspondant au minimum global. Etant donné la complexité de la tâche, l'algorithme génétique est plutôt réservé aux systèmes de petites tailles. Il était pour nous intéressant de savoir jusqu'où cette méthode permettait d'aller et si elle permettait de trouver des structures non-intuitives mais pertinentes quant à la problématique posée.

Par souci de comparaison, nous avons également choisi d'utiliser la dynamique moléculaire pour rechercher les configurations de basses énergies. Cette méthode n'étant pas à proprement parler une méthode d'optimisation globale, il était intéressant de comparer son efficacité à notre algorithme génétique. Dans ce cas il a été nécessaire d'effectuer un recuit à suffisamment haute température pour passer les barrières de potentiel élevées et éviter de rester piégé dans un minimum local peu satisfaisant (Figure 78). Nous avons choisi des recuits à 2500 K ce qui permet d'avoir des déplacements atomiques importants sans pour autant « vaporiser » le système. La simulation est ensuite suivie d'une relaxation structurale locale qui correspond en quelque sorte à un refroidissement brutal du système. On peut noter que différents recuits peuvent donc conduire à des configurations finales différentes.

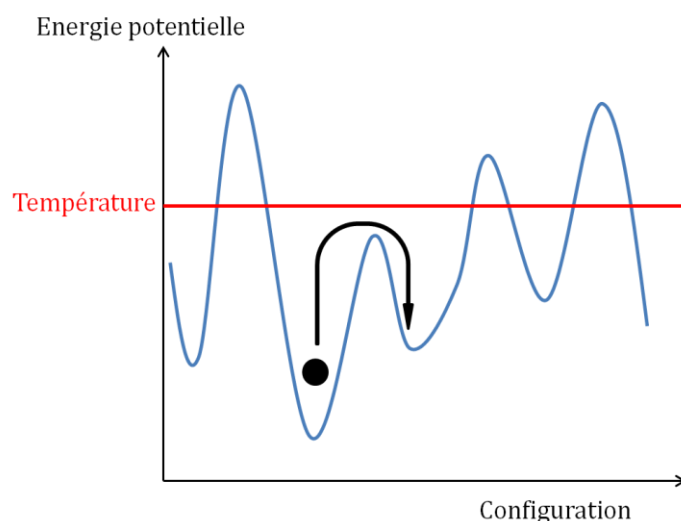


Figure 78 : Illustration du franchissement d'une barrière de potentielle en dynamique moléculaire à température suffisamment élevée.

- La seconde approche de construction n'est pas purement prédictive et dépend dans une certaine mesure du choix de la configuration initialement choisie. Elle consiste à partir d'un fragment de structure périodique d'un des polymorphes du composé étudié et à le faire évoluer vers un état d'énergie plus bas. Le système évolue soit à l'aide de la dynamique moléculaire soit par optimisation géométrique. Dans le premier cas, le recuit doit être effectué à une température suffisamment basse pour ne pas entraîner la destruction complète du système initiale. Dans notre cas, la température de 2500 K a été conservée. C'est une température élevée, mais des tests effectués sur certains clusters à plus basse température (300 K) ont mené à des résultats similaires. Dans le second cas, le système évolue vers le minimum local le plus proche du système initial, en conséquence de quoi il est nécessaire de tester un ensemble de clusters initiaux présentant des structures différentes. Ceci est illustré par la Figure 79 qui nous montre comment trois configurations de départ dérivant des trois variétés cubique, monoclinique et orthorhombique de la zircone permettent d'obtenir trois configurations finales correspondant à des minima locaux différents.

Cette seconde approche, contrairement à la première, permet de générer des clusters qui par construction présentent des similitudes plus ou moins marquées avec celles des polymorphes, de formes régulières globalement sphériques et sans anisotropie marquée. Par contre, la construction du système initial n'est pas immédiate et nécessite elle-même l'établissement de procédures précises pour respecter notamment la règle sur la stœchiométrie.

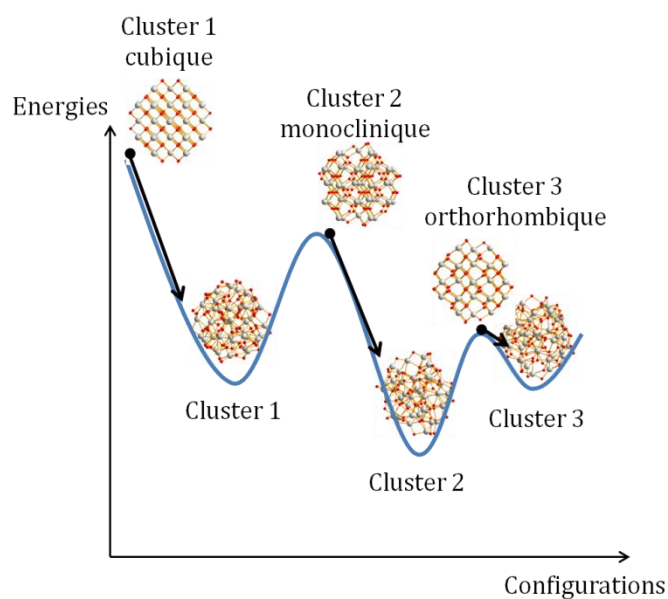


Figure 79 : Illustration de l'optimisation géométrique de divers clusters initiaux conduisant à différentes configurations finales.

Notons enfin que pour la première méthode l'énergie du système est évaluée en utilisant des potentiels interatomiques empiriques (calculs atomistiques) alors que pour la deuxième méthode les calculs d'énergie ont été effectués également en utilisant des méthodes *ab initio*.

La suite de ce chapitre illustre le principe de ces deux méthodes de construction dans le cas de ZrO_2 et les clusters retenus pour la comparaison avec les données expérimentales présentée dans le chapitre V.

II. Méthode purement prédictive, sans connaissance *a priori* sur la structure finale

L'optimisation par algorithme génétique et dynamique moléculaire a été effectuée à l'aide du programme GULP [85], l'énergie du système étant évaluée grâce aux potentiels interatomiques détaillés dans le chapitre II de ce manuscrit.

Nous rappelons brièvement les paramètres utilisés en dynamique moléculaire (également donnés dans le chapitre II), dans le tableau suivant :

Ensemble thermodynamique	NVE
Température	2500 K
Période d'équilibration	10 ps
Période de production	1 ps
Pas d'intégration	0,0005 ps

En ce qui concerne l'algorithme génétique, nous avons employé un algorithme hybride *i.e.* qui comprend la relaxation de certaines structures après un nombre de cycles fixé par l'utilisateur. Nous avons utilisé une population de départ constituée de 10 candidats. Les paramètres de simulations sont les suivants :

- Le critère géométrique : lorsqu'il est activé, il signifie que si deux particules présentent la même géométrie, l'une des deux est éliminée afin d'éviter des clones dans les configurations finales sélectionnées par l'algorithme.
- N_{relax} : ce paramètre indique sur quelle population sont effectuées les relaxations entre les cycles de calculs. Si par exemple nous avons 20 configurations et que nous avons choisi l'option « $\frac{1}{4}$ de façon aléatoire », cela signifie que 5 configurations parmi ces 20, choisies aléatoirement, seront relaxées avant d'effectuer un nouveau cycle.
- N_{cycle} : ce nombre indique le nombre de cycles effectués avant les relaxations définies par N_{relax} .
- Seed : il s'agit de la valeur initiale du générateur de nombre pseudo-aléatoire.
- P_{tournoi} : ce nombre, compris entre 0 et 1, indique la probabilité d'apparition d'un tournoi lors d'un croisement entre deux chromosomes. Si ce chiffre est à 1, toutes les configurations subissent une étape de tournoi.
- $P_{\text{croisement}}$: de la même manière que P_{tournoi} , nous indiquons avec cette valeur la probabilité pour qu'il y ait un croisement entre deux configurations. Cette valeur est également comprise entre 0 et 1.

Huit essais ont été effectués et sont donnés dans le Tableau 13. Chacun de ces essais conduit à 10 configurations finales, ce qui fait un total de 80 configurations, dont certaines sont identiques et retirées de notre étude.

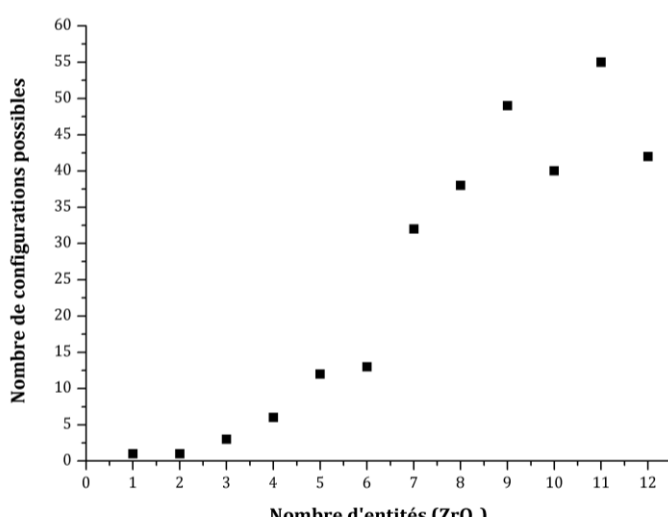
Tableau 13 : Paramètres utilisés en algorithme génétique pour les configurations $(\text{ZrO}_2)_1$ à $(\text{ZrO}_2)_{12}$.

Essais	Critère Géométrique	N_{relax}	N_{cycle}	Seed	P_{tournoi}	$P_{\text{croisement}}$
1	Non	¼ de façon aléatoire	1	-1	0,6	0,8
2	Non	Toutes les configurations	10	-2	0,6	0,8
3	Non	Toutes les configurations	10	-1	0,6	0,8
4	Oui	Toutes les configurations	10	-2	0,6	0,8
5	Oui	¼ de façon aléatoire	10	-2	0,6	0,8
6	Oui	¼ de façon aléatoire	1	-2	0,6	0,8
7	Oui	¼ de façon aléatoire	1	-2	0,8	0,8
8	Oui	¼ de façon aléatoire	1	-2	0,8	0,7

Les calculs d'algorithme génétique ont porté sur des clusters de taille comprise entre $(\text{ZrO}_2)_1$ et $(\text{ZrO}_2)_{68}$. Pour les plus petits clusters, entre $(\text{ZrO}_2)_1$ et $(\text{ZrO}_2)_{12}$, l'ensemble des essais présentés dans le Tableau 13 ont été réalisés. Dans le Tableau 14 est donné pour un même intervalle d'énergie, choisi arbitrairement ($\Delta E = 0,75$ eV), le nombre de configurations finales obtenues en fonction de la taille du cluster. Nous voyons que ce nombre augmente rapidement jusqu'à $n = 9$ avant d'osciller autour de 50 configurations.

Tableau 14 : Nombre de configurations obtenues par l'algorithme génétique pour chaque valeur de n ($1 \leq n \leq 12$) dans un même intervalle d'énergie ($\Delta E = 0,75$ eV).

Cluster	Nombres de configurations
$(\text{ZrO}_2)_1$	1
$(\text{ZrO}_2)_2$	1
$(\text{ZrO}_2)_3$	3
$(\text{ZrO}_2)_4$	6
$(\text{ZrO}_2)_5$	12
$(\text{ZrO}_2)_6$	13
$(\text{ZrO}_2)_7$	32
$(\text{ZrO}_2)_8$	38
$(\text{ZrO}_2)_9$	49
$(\text{ZrO}_2)_{10}$	40
$(\text{ZrO}_2)_{11}$	55
$(\text{ZrO}_2)_{12}$	42



Pour les clusters de plus grande taille par contre (entre $(\text{ZrO}_2)_{13}$ et $(\text{ZrO}_2)_{68}$), les temps de calculs devenant relativement longs, nous n'avons sélectionné qu'un seul de

ces essais. Notre choix s'est porté sur l'essai n°1 qui, entre $(\text{ZrO}_2)_1$ et $(\text{ZrO}_2)_{12}$, nous a donné les configurations d'énergie les plus basses. Pour ces clusters, dont le choix des tailles n'est pas arbitraire et est lié à la seconde approche de construction (cf. paragraphe III), seule l'énergie la plus basse sera indiquée dans notre étude.

En ce qui concerne la dynamique moléculaire, des calculs ont été réalisés pour des clusters de taille comprise entre $(\text{ZrO}_2)_1$ et $(\text{ZrO}_2)_{10}$. Il s'avère que différents recuits aboutissent au même résultat final pour les petites tailles testées. La Figure 80 illustre les énergies obtenues par algorithme génétique et dynamique moléculaire.

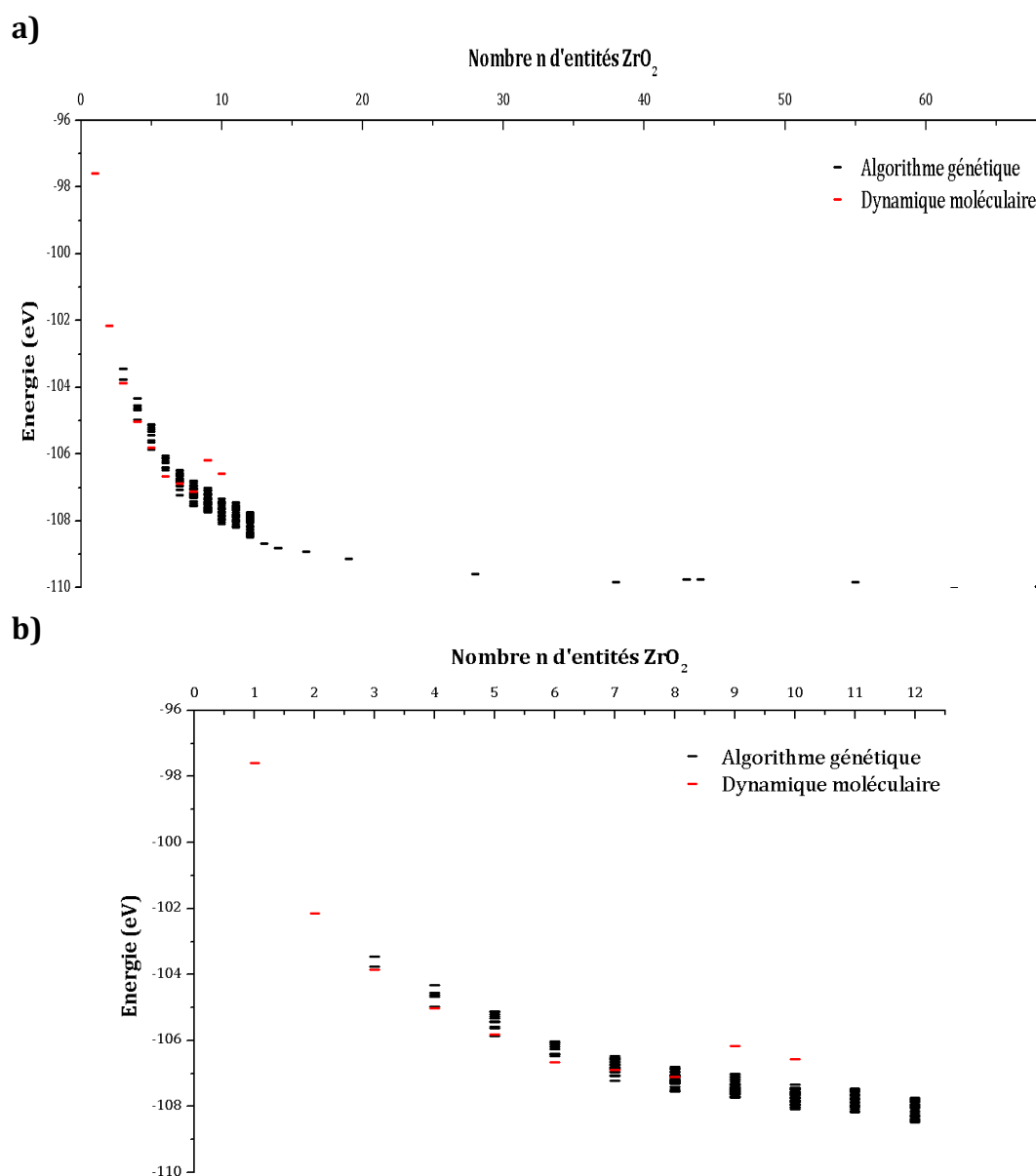


Figure 80 : Énergies (en eV) par unité formulaire ZrO_2 des configurations trouvées en algorithme génétique et dynamique moléculaire en fonction du nombre d'entités de ZrO_2 : (a) entre $(\text{ZrO}_2)_1$ et $(\text{ZrO}_2)_{68}$ et (b) jusqu'à $(\text{ZrO}_2)_{12}$.

Tout d'abord, dans le cas de l'algorithme génétique, nous observons une diminution générale de l'énergie avec la taille des clusters. Cet effet s'accompagne d'une diminution de l'écart d'énergie entre deux configurations (pour le cluster $(\text{ZrO}_2)_{12}$, l'écart entre les deux configurations les plus stables est de 0,03 eV, comparé à 0,11 eV pour $(\text{ZrO}_2)_3$). Etant donné la qualité moyenne des potentiels interatomiques utilisés (*cf.* Chapitre II), cet écart d'énergie est trop faible pour qu'il soit possible de distinguer une configuration meilleure qu'une autre.

Jusqu'à $(\text{ZrO}_2)_8$, les énergies des configurations obtenues en dynamique moléculaire se trouvent dans le même domaine qu'en algorithme génétique et certaines configurations sont similaires avec les deux méthodes d'optimisation. Au-delà de $(\text{ZrO}_2)_8$, la dynamique moléculaire nous fournit des configurations plus haute en énergie et s'écarte de la diminution générale observée en algorithme génétique.

Nous nous intéressons maintenant aux configurations les plus stables obtenues. Jusqu'à $(\text{ZrO}_2)_{12}$, les six configurations les plus stables sont présentées dans les Tableau 15 et Tableau 16. Au-delà de cette taille, le Tableau 17 présente la seule configuration retenue avec l'algorithme génétique. Les configurations obtenues en dynamique moléculaire sont indiquées en gras dans les tableaux. A partir de $(\text{ZrO}_2)_8$ elles n'apparaissent plus car elles possèdent des énergies beaucoup plus élevées.

Tableau 15 : Configurations les plus stables ($1 \leq n \leq 6$) ainsi que leur énergie (en eV) par unité formulaire (ZrO_2) obtenues en dynamique moléculaire et algorithme génétique. En gras, les énergies obtenues par dynamique moléculaire.

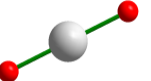

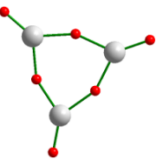
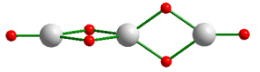
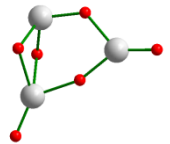
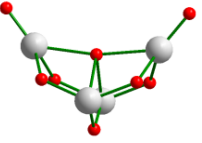
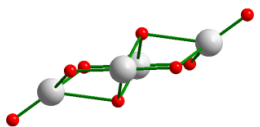
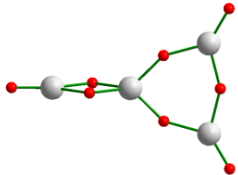
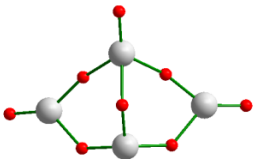
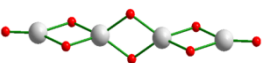
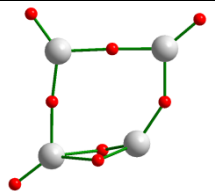
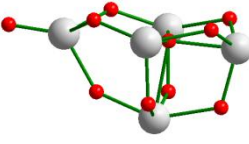
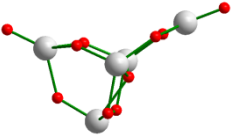
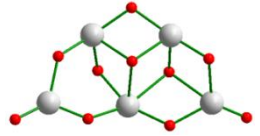
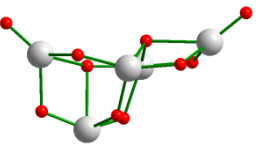
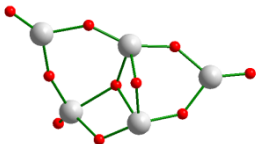
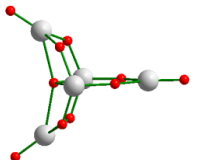
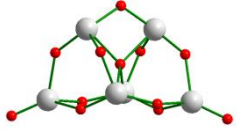
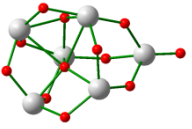
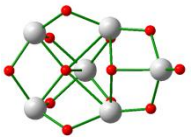
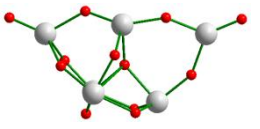
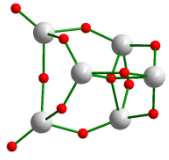
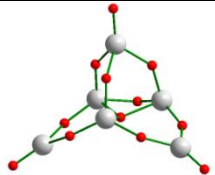
$(\text{ZrO}_2)_1$	 -97,59 eV					
$(\text{ZrO}_2)_2$	 -102,15 eV					
$(\text{ZrO}_2)_3$	 -103,86 eV	 -103,76 eV	 -103,45 eV			
$(\text{ZrO}_2)_4$	 -105,02 eV	 -104,97 eV	 -104,66 eV	 -104,61 eV	 -104,55 eV	 -104,22 eV
$(\text{ZrO}_2)_5$	 -105,86 eV	 -105,81 eV	 -105,64 eV	 -105,59 eV	 -105,58 eV	 -105,44 eV
$(\text{ZrO}_2)_6$	 -106,66 eV	 -106,48 eV	 -106,43 eV	 -106,43 eV	 -106,42 eV	 -106,40 eV

Tableau 16 : Configurations les plus stables ($7 \leq n \leq 12$) ainsi que leur énergie (en eV) par unité formulaire (ZrO_2) obtenues en dynamique moléculaire et algorithme génétique. En gras, les énergies obtenues par dynamique moléculaire.

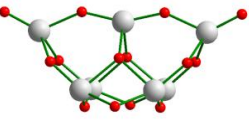
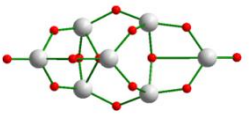
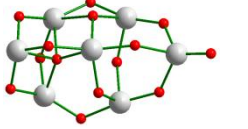
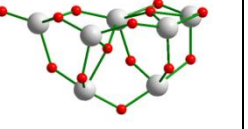
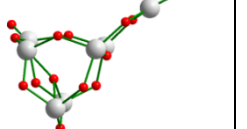
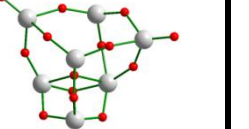
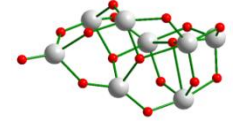
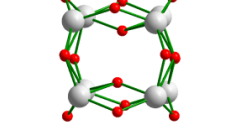
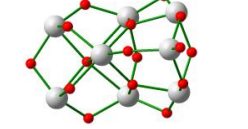
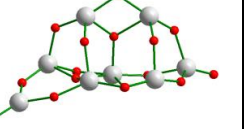
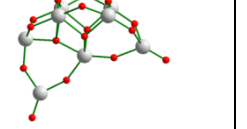
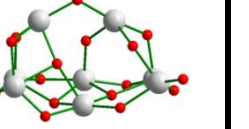
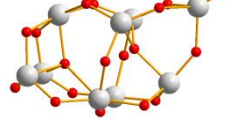
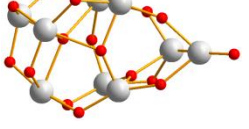
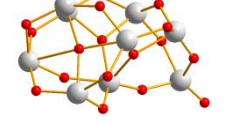
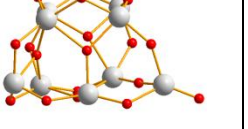

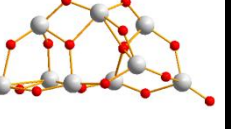
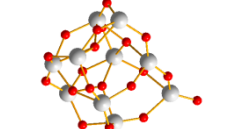
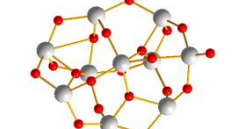
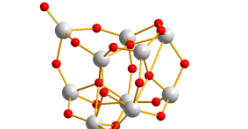
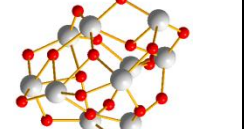
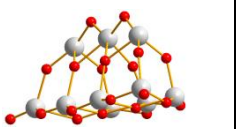
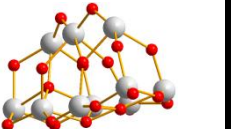
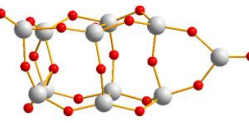
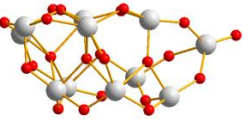
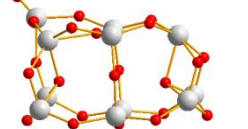
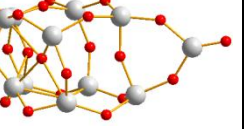
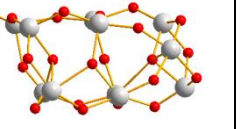
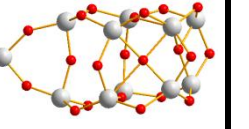
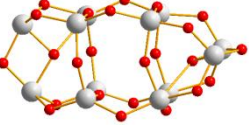
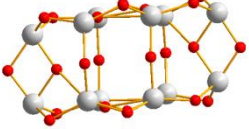
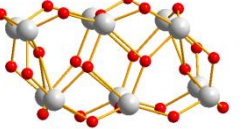
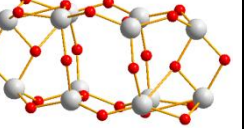
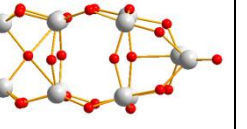
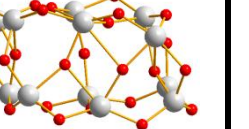
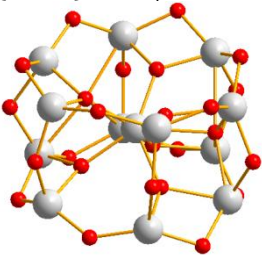
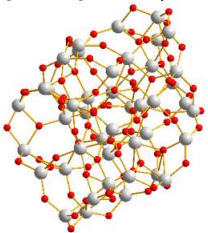
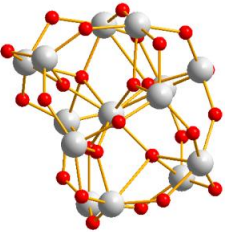
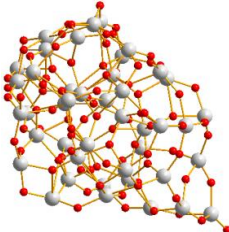
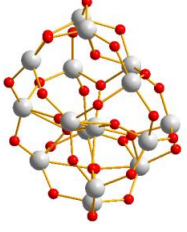
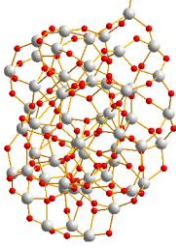
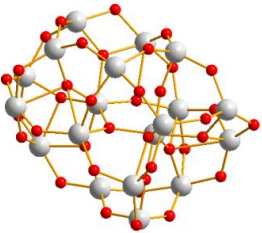
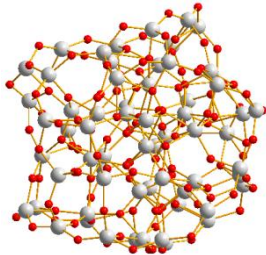
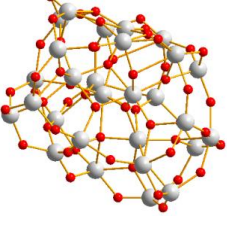
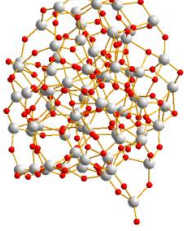
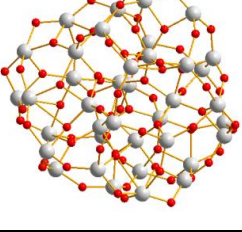
$(\text{ZrO}_2)_7$	 -107,22 eV	 -107,07 eV	 -107,06 eV	 -107,00 eV	 -106,94 eV	 -106,89 eV
$(\text{ZrO}_2)_8$	 -107,54 eV	 -107,52 eV	 -107,47 eV	 -107,41 eV	 -107,30 eV	 -107,30 eV
$(\text{ZrO}_2)_9$	 -107,73 eV	 -107,72 eV	 -107,71 eV	 -107,71 eV	 -107,70 eV	 -107,68 eV
$(\text{ZrO}_2)_{10}$	 -108,08 eV	 -108,30 eV	 -108,03 eV	 -107,96 eV	 -107,94 eV	 -107,92 eV
$(\text{ZrO}_2)_{11}$	 -108,18 eV	 -108,18 eV	 -108,18 eV	 -108,16 eV	 -108,16 eV	 -108,16 eV
$(\text{ZrO}_2)_{12}$	 -108,49 eV	 -108,45 eV	 -108,45 eV	 -108,45 eV	 -108,41 eV	 -108,38 eV

Tableau 17 : Configurations les plus stables ($13 \leq n \leq 68$) ainsi que leur énergie totale en eV obtenues en algorithme génétique.

<p>$(\text{ZrO}_2)_{13} - E_{\text{ZrO}_2} = -108,67 \text{ eV}$</p> 	<p>$(\text{ZrO}_2)_{43} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,75 \text{ eV}$</p> 
<p>$(\text{ZrO}_2)_{14} - E_{\text{ZrO}_2} = -108,81 \text{ eV}$</p> 	<p>$(\text{ZrO}_2)_{44} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,76 \text{ eV}$</p> 
<p>$(\text{ZrO}_2)_{16} - E_{\text{ZrO}_2} = -108,92 \text{ eV}$</p> 	<p>$(\text{ZrO}_2)_{55} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,82 \text{ eV}$</p> 
<p>$(\text{ZrO}_2)_{19} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,13 \text{ eV}$</p> 	<p>$(\text{ZrO}_2)_{62} - E_{\text{ZrO}_2} = -110,01 \text{ eV}$</p> 
<p>$(\text{ZrO}_2)_{28} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,58 \text{ eV}$</p> 	<p>$(\text{ZrO}_2)_{68} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,98 \text{ eV}$</p> 
<p>$(\text{ZrO}_2)_{38} - E_{\text{ZrO}_2} = -109,84 \text{ eV}$</p> 	

La première constatation que nous pouvons faire concerne la compacité des structures. En effet, lorsque la taille augmente, nous passons de structures de type chaîne ou sous forme de cycles (sphère creuse) à des structures de plus en plus compactes, *i.e.* possédant des coordinences plus élevées. En outre, le rapport du nombre de liaisons pendantes sur le nombre d'atomes dans la structure diminue lorsque n augmente. Les structures possédant des liaisons pendantes pour un n élevé ($(\text{ZrO}_2)_{44}$, $(\text{ZrO}_2)_{55}$ et $(\text{ZrO}_2)_{68}$) sont rares et peuvent correspondre à des configurations qui n'ont pas atteint le minimum d'énergie. Nous remarquons également que si pour les plus petites tailles, les configurations sont très différentes les unes des autres, il n'en est pas de même à partir de $(\text{ZrO}_2)_{11}$. En effet, les structures sont globalement similaires et seules quelques différences dans les positions atomiques sont à l'origine des faibles écarts d'énergie observés précédemment.

Pour les très petits clusters moléculaires, nous voyons une symétrie d'orientation (axe d'ordre 2, $\bar{2}$, 3, etc...) (Figure 81 (a)). Cette dernière n'apparaît plus quand la taille des clusters augmente, nous donnant alors l'impression d'une augmentation du désordre avec la taille. Malgré cela, il est tout de même possible de distinguer des plans d'atomes (Figure 81 (b)).

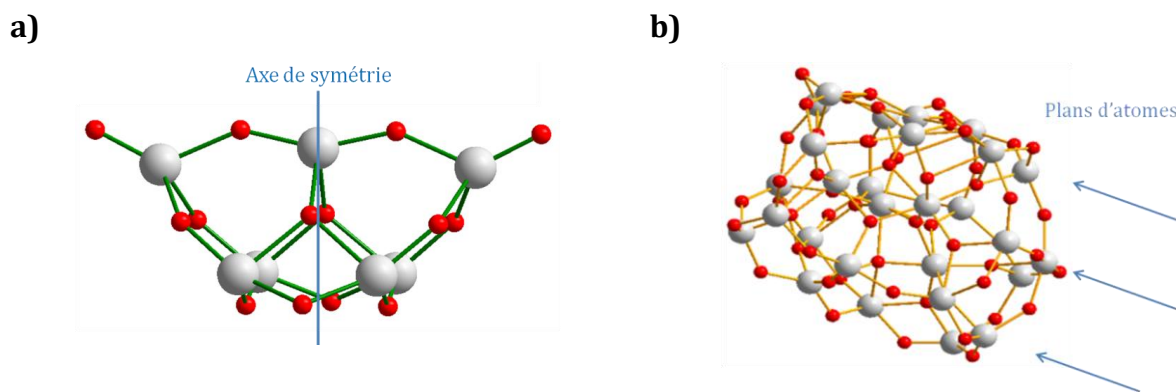


Figure 81 : Illustration de la présence (a) d'une symétrie d'orientation dans un cluster $(\text{ZrO}_2)_7$ et (b) de plans d'atomes dans un cluster $(\text{ZrO}_2)_{28}$.

Pour conclure sur cette première méthode de construction, nous pouvons retenir que l'algorithme génétique permet de construire des clusters relativement compacts jusqu'à des tailles assez élevées et avec des énergies plus basses qu'en dynamique moléculaire. Cependant, les configurations obtenues sont d'autant plus désordonnées que leur taille augmente.

III. Méthode basée sur l'utilisation de fragments de structures périodiques

Nous illustrons maintenant le principe de la seconde approche de construction sur la variété de plus haute symétrie de la zirconne, à savoir la variété cubique (isotype à la fluorine), en gardant à l'esprit que les autres polymorphes de la zirconne dérivent tous structurellement de la fluorine.

Nous détaillons dans le paragraphe suivant la procédure que nous avons mise en place afin d'obtenir des clusters initiaux de tailles inférieures à 2,3 nm.

1. Procédure de construction

En nous appuyant sur les règles de constructions que nous avons expliquées dans le paragraphe I de ce manuscrit, nous extrayons un fragment du cristal cubique inscrit dans une sphère de la taille désirée de manière à obtenir un cluster de forme la plus isotrope possible. Pour effectuer cela, il est tout d'abord nécessaire de choisir le centre de la sphère, puis de découper le fragment désiré.

- *Le choix du centre de la sphère considérée*

D'après les tables internationales de cristallographie, le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (de la zirconne cubique), présente douze positions de Wyckoff. Ces positions présentent chacune une symétrie de site correspondant à l'ensemble des éléments de symétrie « sans glissement » (symétrie ponctuelle) passant par cette position. En prenant l'une de celles-ci comme centre, nous pouvons obtenir des polyèdres de symétrie ponctuelle similaire à la symétrie de site. Concernant la zirconne cubique, de structure fluorine, il est donc raisonnable de ne conserver que les trois positions de Wyckoff de symétrie cubique. Il s'agit des positions de faible multiplicité :

	Symétrie de site	Coordonnées	Notation dans le texte
4 a	$m\bar{3}m$	(0,0,0)	Zr
4 b	$m\bar{3}m$	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	X
8 c	$\bar{4}3m$	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$)	O

Parmi ces positions, deux d'entre elles (Zr et X) ont une symétrie ($m\bar{3}m$) identique à la symétrie ponctuelle de la zirconne cubique. La troisième position, O, correspond à une

symétrie plus faible. Nous pouvons donc nous attendre à ce que dans le cas de cristaux de zircon micrométriques, une forme de symétrie $\bar{4}3m$ soit énergétiquement moins favorable que celle de symétrie $m\bar{3}m$. Par contre, rien n'exclut que pour des cristaux nanométriques, présentant plus de sommets ou d'arêtes, cette remarque soit toujours vraie. D'autant plus que les clusters sont ensuite optimisés géométriquement. Imposer une symétrie ($m\bar{3}m$) n'a donc peut-être pas lieu d'être, d'où notre choix de conserver également la position 0 lors de nos constructions.

- *Le découpage des fragments*

Les trois centres ayant été choisis, il suffit maintenant de définir une sphère de rayon r autour de ceux-ci, et de sélectionner tous les atomes qui se trouvent dans ce volume. Pour cela une super maille constituée de plusieurs mailles de départ de la zircon cubique est construite. Chaque distance entre l'atome central et tous les atomes créés est testée et les atomes ne satisfaisant pas l'argument de taille que nous nous sommes fixés, sont éliminés.

Nous obtenons ainsi une série de clusters de centre et de taille variés. En essayant de construire des objets qui vérifient nos critères, il est intéressant de remarquer que toutes les tailles ne peuvent être obtenues et que nous avons une augmentation discrète du nombre d'atomes. Cela est dû à la méthode de construction qui se fait par alternance de couches d'oxydes ou métalliques, comme illustré sur la Figure 82.

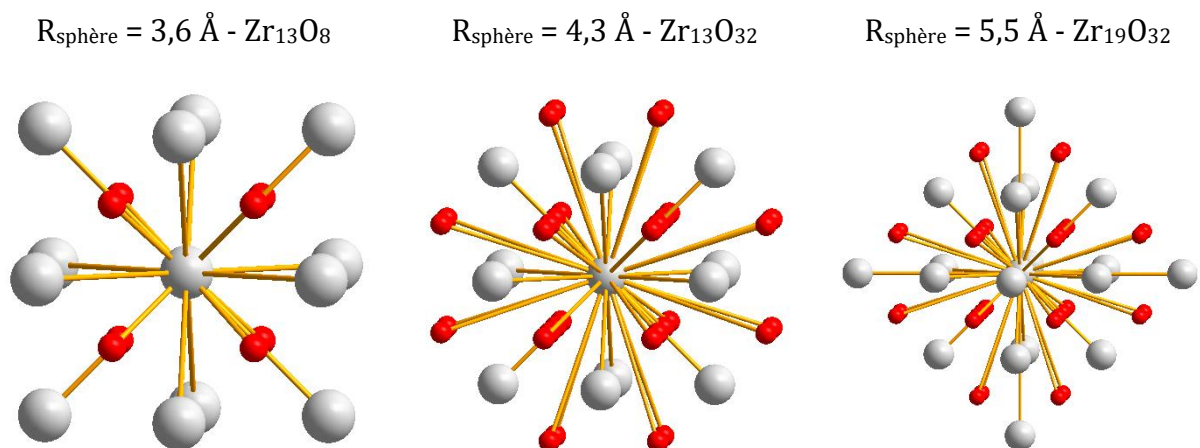


Figure 82 : Exemple de croissance d'une sphère autour d'un centre zirconium.

Cette procédure a été implémentée dans le logiciel Nanopdf [224]. Une trentaine de nano-objets ont ainsi été construits mais seuls les 22 premiers sont repris sur les Figure 83 à Figure 85, selon les centres utilisés (Zr, X et O). Comme attendu, nous voyons que les

formes évoluent en fonction de la taille et du centre considéré. Lorsque le nombre d'unité (ZrO_2) dans le cluster est faible, les polyèdres sont éloignées de la forme sphérique. Avec l'augmentation de la taille du cluster, le nombre de faces augmente et l'allure des polyèdres tend vers une forme de plus en plus sphérique.

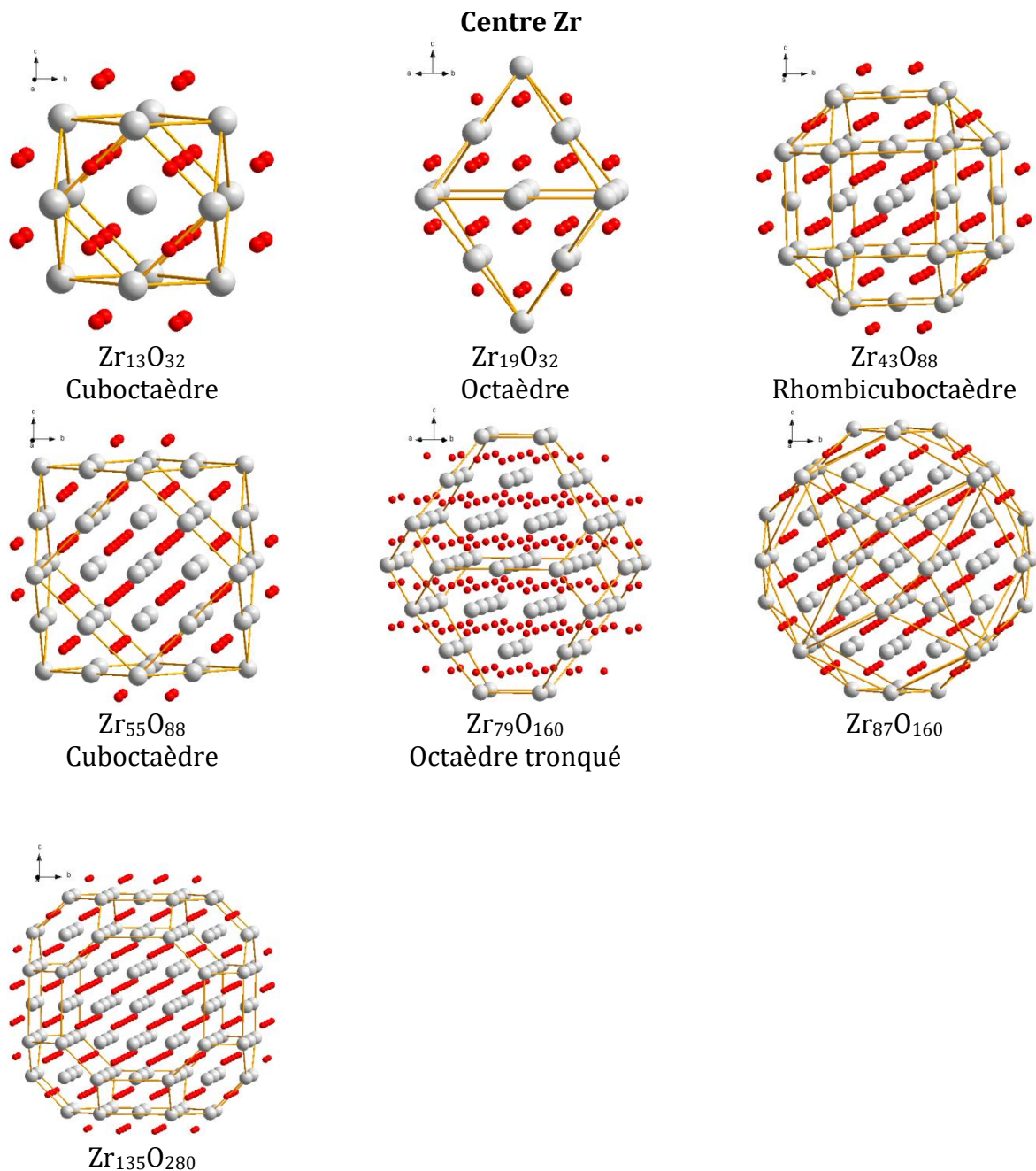


Figure 83 : Polyèdres obtenus avec le réseau cationique pour les clusters de centre Zr.

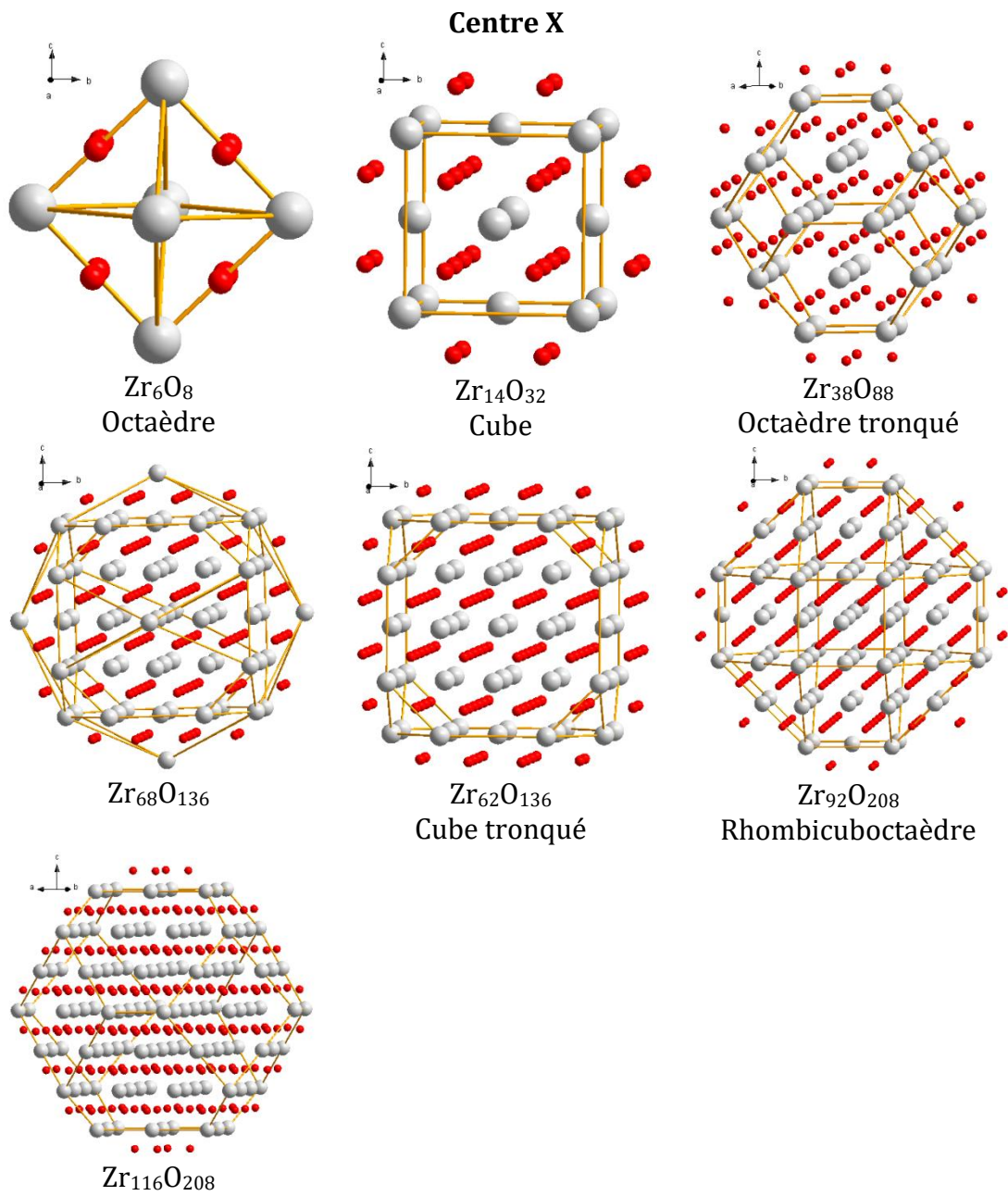


Figure 84 : Polyèdres obtenus avec le réseau cationique pour les clusters de centre X.

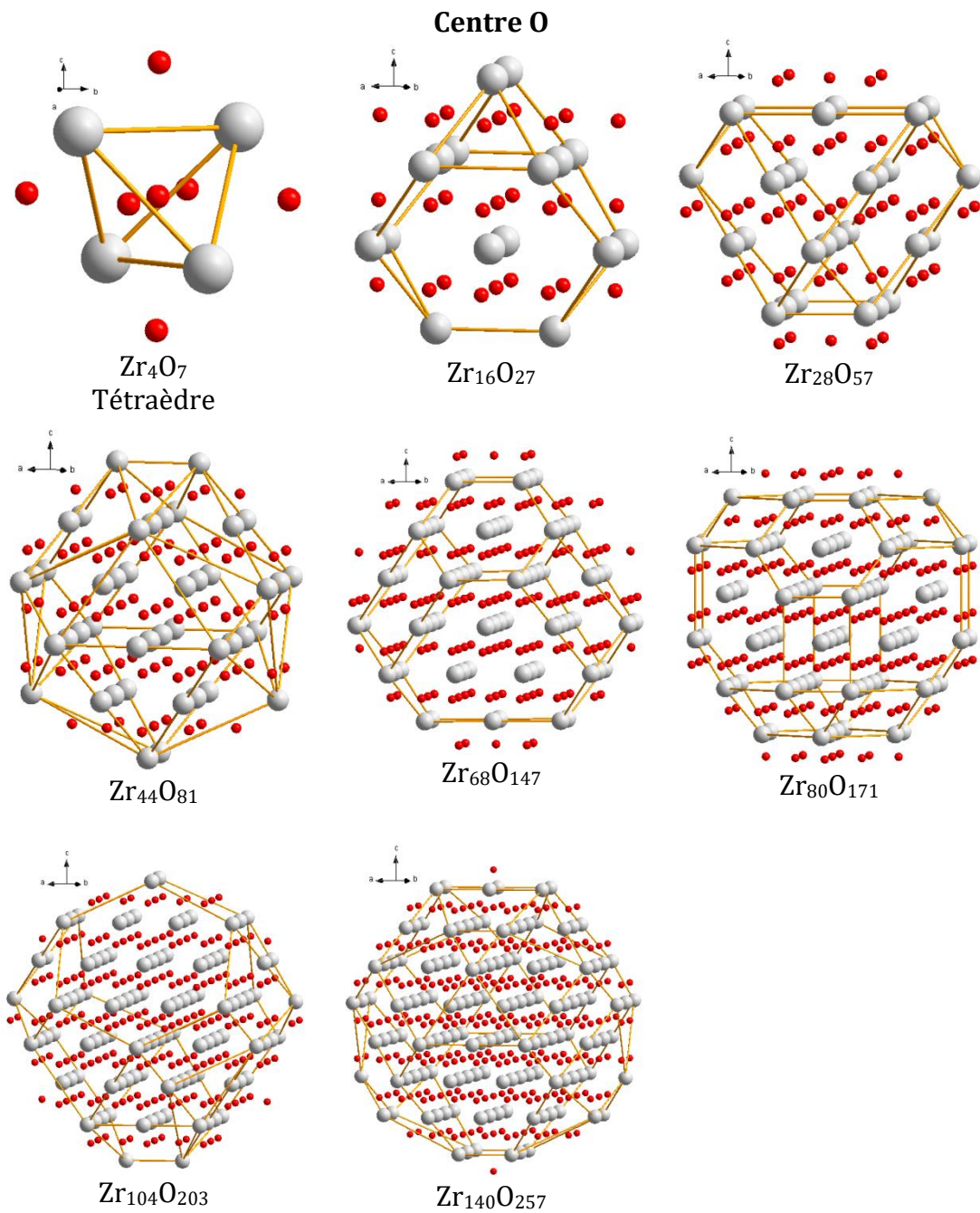


Figure 85 : Polyèdres obtenus avec le réseau cationique pour les clusters de centre O.

- *Le respect de la stœchiométrie*

A cette étape de la construction nous obtenons une série de clusters de centres différents mais qui ne satisfont pas les critères de stœchiométrie et des modifications sont donc nécessaires. Nous choisissons alors les clusters présentant un défaut de stœchiométrie assez faible et nous utilisons le logiciel de visualisation de structure Diamond [225] pour finaliser le cluster en éliminant ou ajoutant manuellement des atomes se trouvant aux positions propres à la structure périodique. Le Tableau 18 indique les

différents clusters trouvés à l'étape précédente ainsi que les modifications apportées afin d'obtenir des modèles stœchiométriques. Nous pouvons noter sur ce tableau la présence de clusters de composition commune entre les trois centres envisagés ((Zr_4O_8) , $(\text{Zr}_{16}\text{O}_{32})$, $(\text{Zr}_{28}\text{O}_{56})$, etc...).

Nous avons tracé sur la Figure 86, le nombre de modifications à apporter pour chaque taille de cluster, ramené à une unité (ZrO_2). A l'exception du cas du cluster Zr_{13}O_8 , le nombre de modifications est situé autour de 0,25, ce qui est relativement faible.

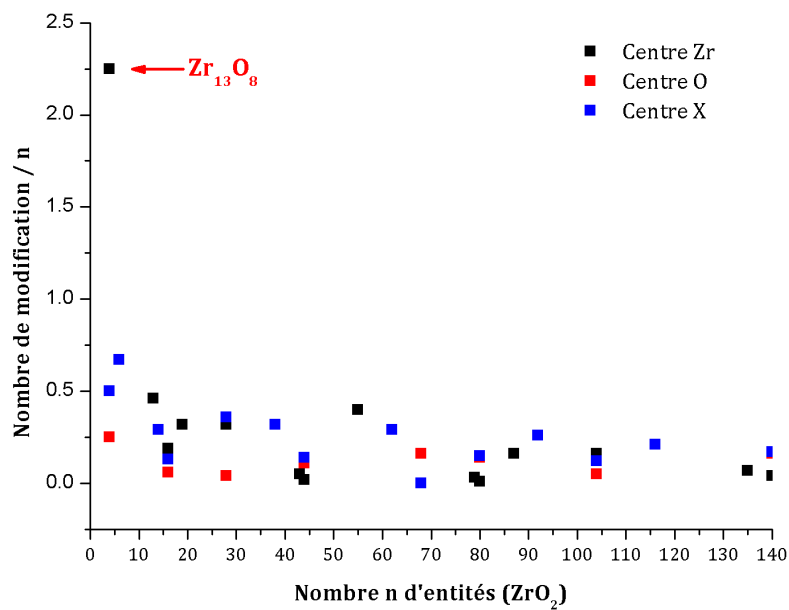


Figure 86 : Graphique représentant le nombre de modifications en fonction du nombre d'entités finales, n.

Tableau 18 : Fragments possibles pour les trois centres envisagés et pour une taille inférieure à 2 nm et modifications à apporter pour obtenir des clusters stœchiométriques.

Centre Zr				Centre X				Centre O			
Rayon sphère(nm)	Zr _x O _y	Clusters stœchiométriques	Modifications	Rayon sphère(nm)	Zr _x O _y	Clusters stœchiométriques	Modifications	Rayon sphère(nm)	Zr _x O _y	Clusters stœchiométriques	Modifications
0,73	Zr ₁₃ O ₈	Zr₄O₈	-9 Zr	0,52	Zr ₆ O ₈	Zr₄O₈	-2 Zr	0,52	Zr ₄ O ₇	Zr₄O₈	+1 O
		Zr₁₃O₂₆	+18 O			Zr₆O₁₂	+4 O	0,73	Zr ₄ O ₁₉		-11 O
0,85	Zr ₁₃ O ₃₂	Zr₁₆O₃₂	-6 O	0,85	Zr ₆ O ₃₂	Zr₁₆O₃₂	-20 O	0,85	Zr ₁₆ O ₁₉	Zr₁₆O₃₂	+13 O
			+3 Zr				+10 Zr	0,89	Zr ₁₆ O ₂₇		+5 O
1,03	Zr ₁₉ O ₃₂	Zr₁₉O₃₈	-3 Zr	0,89	Zr ₁₄ O ₃₂	Zr₁₄O₂₈	+2 Zr	1,03	Zr ₁₆ O ₃₃	Zr₂₈O₅₆	-1 O
			+6 O				-4 O	1,12	Zr ₂₈ O ₃₃		+23 O
1,12	Zr ₁₉ O ₅₆	Zr₂₈O₅₆	-18 O	1,12	Zr ₁₄ O ₅₆	Zr₂₈O₅₆	-28 O	1,15	Zr ₂₈ O ₅₇	Zr₂₈O₅₆	-1 O
			+9 Zr				+14 Zr	1,26	Zr ₂₈ O ₈₁		-25 O
1,26	Zr ₄₃ O ₅₆	Zr₄₃O₈₆	-15 Zr	1,15	Zr ₃₈ O ₅₆	Zr₃₈O₇₆	-10 Zr	1,33	Zr ₄₄ O ₈₁	Zr₄₄O₈₈	+7 O
			+30 O				+20 O	1,45	Zr ₄₄ O ₉₃		-5 O
1,33	Zr ₄₃ O ₈₈	Zr₄₄O₈₈	-2 O	1,33	Zr ₃₈ O ₈₈	Zr₄₄O₈₈	-12 O	1,52	Zr ₆₈ O ₉₃	Zr₆₈O₁₃₆	+43 O
			+1 Zr				+6 Zr	1,54	Zr ₆₈ O ₁₂₃		+13 O
1,45	Zr ₅₅ O ₈₈	Zr₅₅O₁₁₀	-11 Zr	1,52	Zr ₃₈ O ₁₃₆	Zr₃₈O₇₆	-60 O	1,62	Zr ₆₈ O ₁₄₇	Zr₈₀O₁₆₀	-11 O
			+22 O				+30 Zr	1,68	Zr ₈₀ O ₁₄₇		+13 O
1,52	Zr ₅₅ O ₁₃₆	Zr₆₈O₁₃₆	-26 O	1,54	Zr ₆₈ O ₁₃₆	Zr₆₈O₁₃₆	Aucune modification	1,70	Zr ₈₀ O ₁₇₁	Zr₈₀O₁₆₀	-11 O
			+13 Zr				-24 O	1,77	Zr ₈₀ O ₁₇₉		-19 O
1,62	Zr ₇₉ O ₁₃₆	Zr₇₉O₁₅₈	-11 Zr	1,68	Zr ₆₈ O ₁₆₀	Zr₈₀O₁₆₀	+12 Zr	1,83	Zr ₁₀₄ O ₁₇₉	Zr₁₀₄O₂₀₈	+39 O
			+22 O				-12 Zr	1,85	Zr ₁₀₄ O ₂₀₃		+5 O
1,68	Zr ₇₉ O ₁₆₀	Zr₈₀O₁₆₀	-2 O	1,70	Zr ₉₂ O ₁₆₀	Zr₉₂O₁₈₄	+24 O	1,92	Zr ₁₀₄ O ₂₅₁	Zr₁₄₀O₂₈₀	-43 O
			+1 Zr				-24 O	1,97	Zr ₁₄₀ O ₂₅₁		+29 O
1,77	Zr ₈₇ O ₁₆₀	Zr₈₇O₁₇₄	-7 Zr	1,83	Zr ₉₂ O ₂₀₈	Zr₁₀₄O₂₀₈	+12 Zr	2,06	Zr ₁₄₀ O ₂₅₇	Zr₁₄₀O₂₈₀	+23 O
			+14 O				-12 Zr				
1,83	Zr ₈₇ O ₂₀₈	Zr₁₀₄O₂₀₈	-34 O	1,85	Zr ₁₁₆ O ₂₀₈	Zr₁₁₆O₂₃₂	+24 O				
			+17 Zr				-48 O				
1,92	Zr ₁₃₅ O ₂₀₈	Zr₁₃₅O₂₇₀	-31 Zr	1,97	Zr ₁₁₆ O ₂₈₀	Zr₁₄₀O₂₈₀	+24 Zr				
			+62 O								
1,97	Zr ₁₃₅ O ₂₈₀	Zr₁₄₀O₂₈₀	-10 O								
			+5 Zr								

Les atomes à ajouter ou à supprimer sont choisis dans le respect des règles de construction que nous nous sommes fixées au début de ce chapitre, comme par exemple privilégier des formes isotropes, compactes et sans liaisons pendantes. La série de clusters ainsi retenue est répertoriée dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Récapitulatif des clusters obtenus

Clusters Stœchiométriques	Centres concernés	Clusters Stœchiométriques	Centres concernés
Zr ₄ O ₈	O ou X	Zr ₆₂ O ₁₂₄	X
Zr ₆ O ₁₂	X	Zr ₆₈ O ₁₃₆	Zr, O, X
Zr ₁₃ O ₂₆	Zr	Zr ₇₉ O ₁₅₈	Zr
Zr ₁₄ O ₂₈	X	Zr ₈₀ O ₁₆₀	Zr, O, X
Zr ₁₆ O ₃₂	Zr, O, X	Zr ₈₇ O ₁₇₄	Zr
Zr ₁₉ O ₃₈	Zr	Zr ₉₂ O ₁₈₄	X
Zr ₂₈ O ₅₆	Zr, O, X	Zr ₁₀₄ O ₂₀₈	Zr, O, X
Zr ₃₈ O ₇₆	X	Zr ₁₁₆ O ₂₃₂	X
Zr ₄₃ O ₈₆	Zr	Zr ₁₃₅ O ₂₇₀	Zr
Zr ₄₄ O ₈₈	Zr, O, X	Zr ₁₄₀ O ₂₈₀	Zr, O, X
Zr ₅₅ O ₁₁₀	Zr		

La Figure 87 permet de voir la répartition des clusters entre 0 et 2 nm et de mettre ainsi en évidence l'évolution discrète du nombre d'entités ZrO₂.

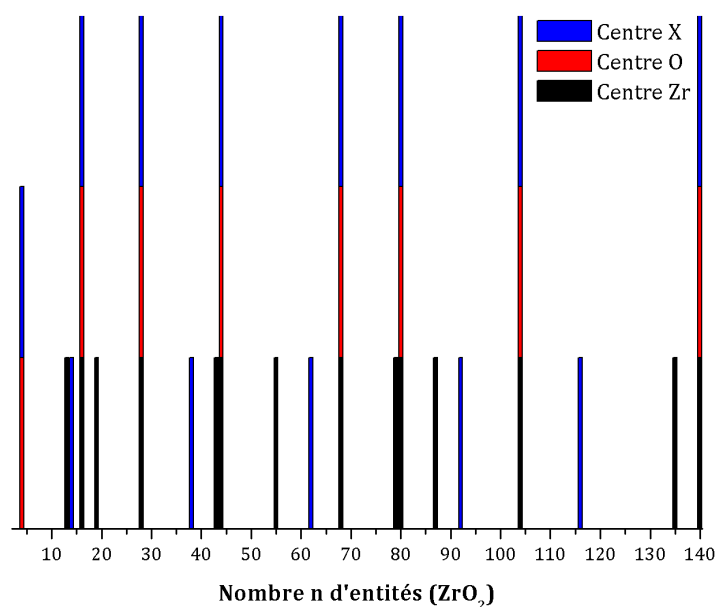


Figure 87 : Répartition en taille des clusters de (ZrO₂)_n, avec n compris entre 4 et 140 (ce qui correspond à des tailles entre 0 et 2 nm) obtenus selon le type de centre choisi.

Avec notre procédure qui consiste à construire des clusters stœchiométriques le plus compacts et le plus isotropes possible et qui sont proches de la structure périodique,

nous voyons que seulement certains clusters peuvent être construits avec les trois centres, et qu'il n'est pas possible de faire toutes les tailles, certaines étant écartées ($(\text{ZrO}_2)_{20..28}$, $(\text{ZrO}_2)_{29..37}$, $(\text{ZrO}_2)_{39..43}$, etc...). Nous pouvons nous demander si cette méthode de construction écarte des tailles de cluster qui correspondent à des minimum d'énergie ou non. Cependant il est raisonnable de penser qu'en ajoutant une ou deux molécules à un cluster $(\text{ZrO}_2)_n$, nous allons commencer à faire apparaître des sommets supplémentaires qui ne sont pas favorables énergétiquement.

Ce travail préalable de construction nous a donc permis d'obtenir une série de clusters dont la structure initiale est directement issue de la structure de la zirconne cubique. Nous allons maintenant effectuer sur ceux-ci une relaxation géométrique.

2. Optimisation géométrique des clusters

Une optimisation géométrique locale de ces nano-objets est réalisée avec le programme GULP [85] en utilisant les potentiels interatomiques de la zirconne. Les énergies calculées avant et après optimisation pour la totalité des clusters (jusqu'à 2,3 nm) sont présentées sur la Figure 88.

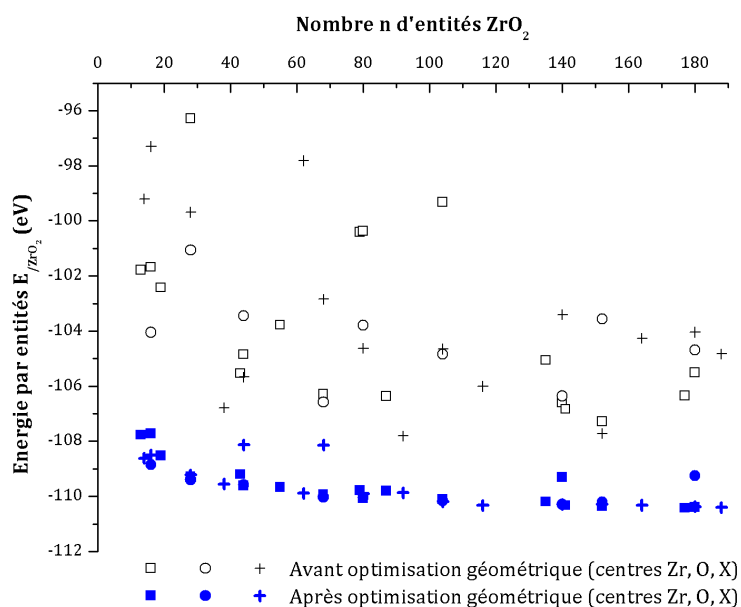


Figure 88 : Energies calculées avant et après optimisation locale.

Tout d'abord, concernant les énergies avant relaxation, nous voyons qu'elles présentent une dispersion très importante sur plus de 10 eV. Le centre utilisé a un effet sur ces énergies avant relaxation puisque certaines sont beaucoup plus hautes que d'autres, mais par contre nous n'observons pas de systématique. En effet, aucun centre

ne donne systématiquement l'énergie la plus basse. Notons que dans certains cas ($(\text{ZrO}_2)_{16}$, $(\text{ZrO}_2)_{68}$, etc.), le centre O qui comme nous l'avons vu correspond à une symétrie différente de la symétrie de la zircone cubique, présente les clusters de plus basse énergie.

Lorsque les systèmes sont relaxés, cela entraîne une diminution importante de leur énergie. De plus, la dispersion diminue très fortement et nous obtenons des configurations d'énergie quasiment similaire alors qu'elles sont issues de systèmes initiaux complètement différents. Avec l'augmentation de la taille, ces énergies tendent vers une valeur constante de l'ordre de -111 eV ce qui est proche de la valeur d'énergie de la structure périodique tétragonale (-112 eV). Le fait que l'on ait effectué nos optimisations en partant du paramètre de maille expérimentale (5,1 Å) [129], et non du paramètre de maille relaxé avec les potentiels interatomiques, n'engendre, par exemple pour le cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$, qu'une baisse d'énergie de 0,06 eV. Ce paramètre n'est donc pas responsable de la forte diminution de l'énergie.

La Figure 89 présente deux exemples de clusters obtenus après relaxation : $(\text{ZrO}_2)_{28}$ et $(\text{ZrO}_2)_{43}$.

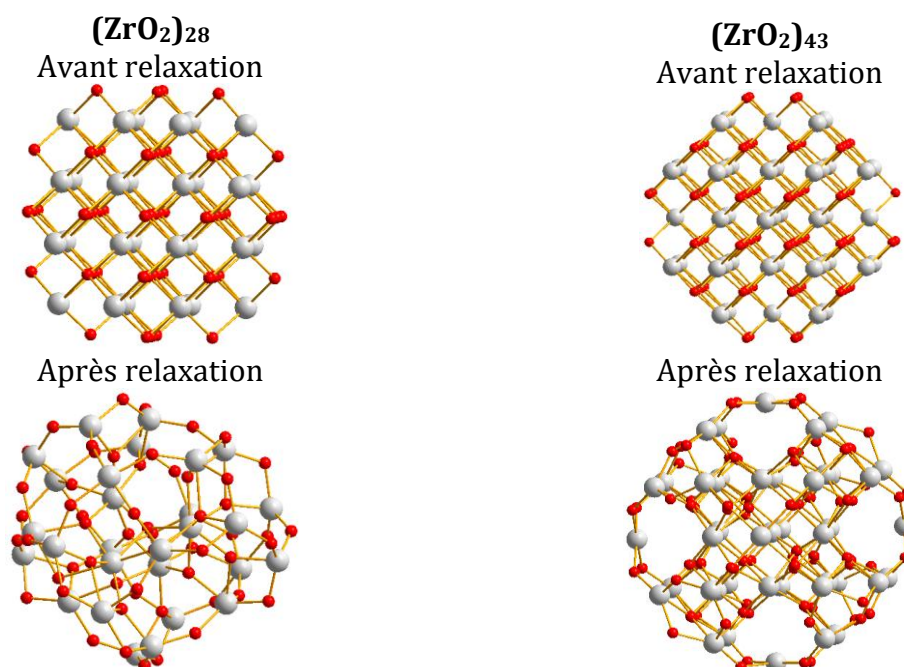
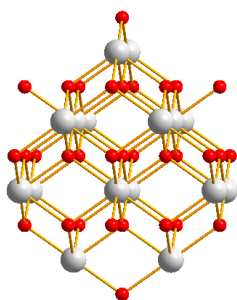


Figure 89 : Effet de la relaxation structurale sur les clusters $(\text{ZrO}_2)_{28}$ et $(\text{ZrO}_2)_{43}$.

Il est intéressant de remarquer que ces clusters ont subi un réarrangement structural conséquent. Dans le cas du cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$, cette relaxation se situe principalement à la surface, le cœur restant inchangé.

De façon similaire, la diminution d'énergie est accompagnée de la disparition de liaisons pendantes, comme illustré sur la Figure 90 avec le cluster $(\text{ZrO}_2)_{16}$.

Avant relaxation structurale



Après relaxation structurale

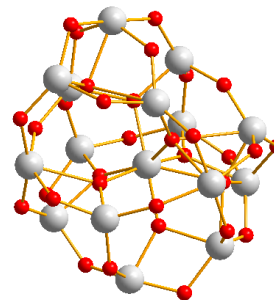


Figure 90 : Effet de la relaxation structurale sur le cluster $(\text{ZrO}_2)_{16}$ de centre O avec notamment la disparition des liaisons pendantes.

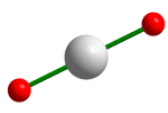
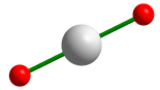
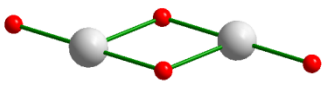
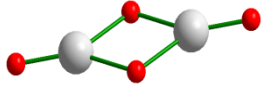
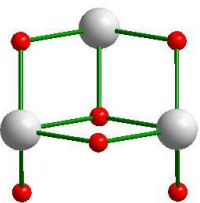
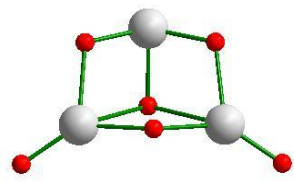
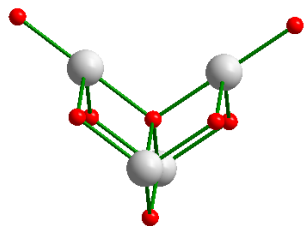
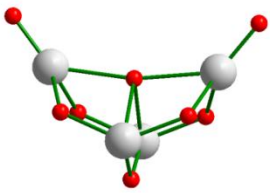
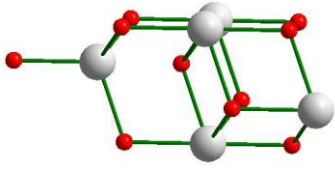
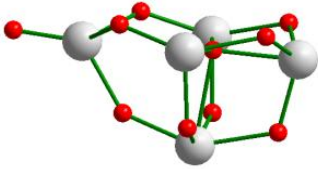
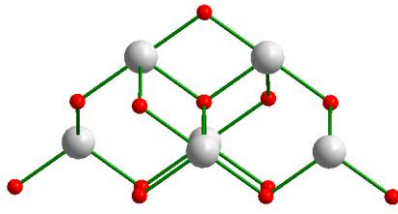
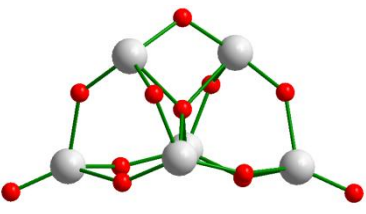
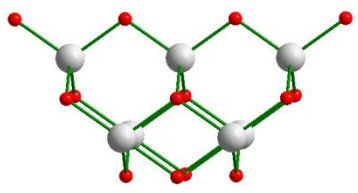
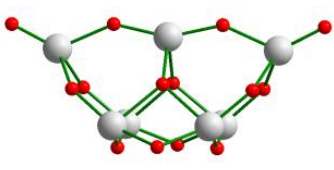
A l'échelle nanométrique, le rapport surface/volume est important. Les arêtes, sommets ou liaisons pendantes présents à la surface, contribuent donc fortement à une augmentation de l'énergie totale et ne sont pas favorables. Une forte réorganisation structurale telle que nous l'observons, conduisant notamment à des formes plus sphériques et possédant moins de liaisons pendantes est donc cohérente avec le fait que le système tende à minimiser son énergie. Il est par contre important de noter que ces relaxations structurales peuvent s'accompagner d'une diminution de la coordinence du zirconium en surface, comme par exemple dans le cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$. Ce phénomène pourrait être dû à l'utilisation des potentiels interatomiques qui ne sont pas satisfaisants pour décrire les polymorphes de la zircone.

3. Comparaison avec l'algorithme génétique

La méthode que nous venons de développer permet de construire de manière simple des clusters de tailles importantes. Cependant, les résultats d'optimisation sont influencés par la structure initiale contrairement aux résultats obtenus avec la première méthode de construction, purement prédictive. Nous avons alors essayé de voir s'il était possible, pour les plus petits clusters ($n \leq 7$), de trouver des fragments ressemblant aux résultats obtenus avec l'algorithme génétique. Pour les tailles supérieures à $n = 7$, il n'a pas été possible de réaliser le même type d'étude à cause de la complexité des clusters obtenus en algorithme génétique. Les clusters sont présentés dans le Tableau 20. Ils n'ont pas pu être construits à partir d'un fragment sphérique (ils n'apparaissent pas dans la liste des clusters retenus avec une telle approche), mais nous voyons que

certains possèdent tout de même un des centres Zr, O ou X. Après optimisation locale, les résultats sont identiques aux résultats obtenus en algorithme génétique et correspondent, à l'exception de $n = 3$, au minimum d'énergie obtenu avec ce dernier.

Tableau 20 : Configurations obtenues suite à une optimisation locale d'un fragment de cristal.

$(\text{ZrO}_2)_n$	Fragment utilisé	Configuration après optimisation locale
$(\text{ZrO}_2)_1$	 Centre X	
$(\text{ZrO}_2)_2$		
$(\text{ZrO}_2)_3$		
$(\text{ZrO}_2)_4$	 Centre O	
$(\text{ZrO}_2)_5$	 Centre X	
$(\text{ZrO}_2)_6$	 Centre O	
$(\text{ZrO}_2)_7$		

L'algorithme génétique est donc une méthode qui permet de trouver des configurations d'énergie minimale possédant de grandes similitudes avec la structure périodique. Nous pouvons alors nous demander si ces observations ne reflètent pas une tendance générale qui serait que les minima d'énergie sont atteints pour des configurations présentant des similitudes avec la structure périodique.

Nous comparons maintenant les énergies obtenues suite à une relaxation structurale avec les énergies les plus basses obtenues en algorithme génétique (Figure 91).

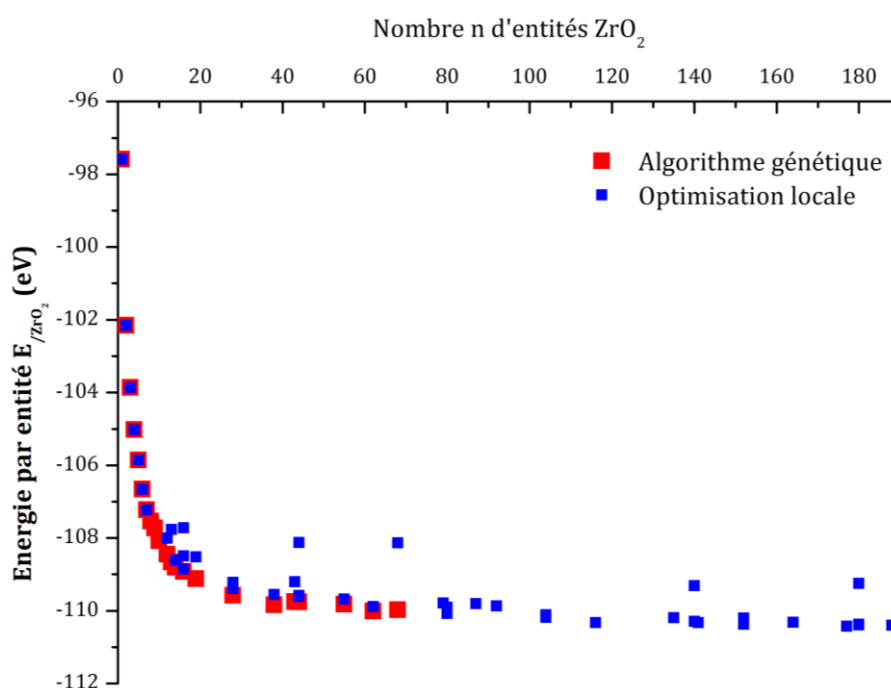
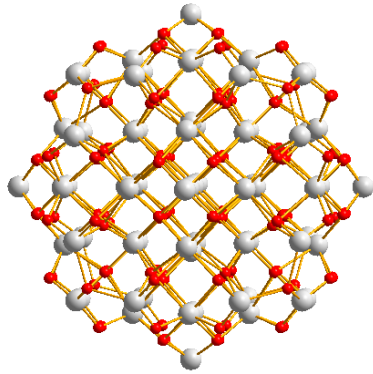


Figure 91 : Comparaison des énergies obtenues avec l'algorithme génétique et la relaxation géométrique.

Pour les clusters de taille supérieure à $(ZrO_2)_7$, nous voyons que les résultats sont proches mais que l'algorithme génétique donne des énergies plus basses. Les configurations obtenues sont beaucoup plus désordonnées, comme illustré sur la Figure 92.

Optimisation locale

$$E_{\text{ZrO}_2} = -108,14 \text{ eV}$$



Algorithme génétique

$$E_{\text{ZrO}_2} = -109,98 \text{ eV}$$

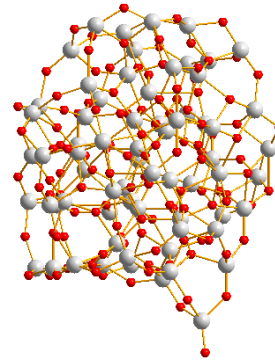


Figure 92 : Optimisation locale et globale (algorithme génétique) de deux clusters de même composition.

Il est maintenant intéressant de regarder les résultats obtenus avec la dynamique moléculaire. A la différence des calculs réalisés en dynamique moléculaire au paragraphe II de ce chapitre, rappelons que la simulation est réalisée sur des clusters présentant une configuration initiale choisie.

4. Optimisation des clusters par dynamique moléculaire

Dans ce paragraphe, nous traitons exclusivement le cas de la dynamique moléculaire classique, c'est-à-dire nécessitant l'utilisation de potentiels interatomiques. L'utilisation de la dynamique moléculaire *ab initio* demande beaucoup plus de temps de calculs et sera donc réservée à quelques clusters particuliers étudiés dans la dernière partie de ce chapitre.

Les configurations issues de la dynamique moléculaire sont présentées dans les annexes 3 à 11. Comme lors de la première approche de construction (approche prédictive), la simulation consiste en un seul cycle de recuit à 2500 K. D'un point de vue structural, nous voyons que les configurations obtenues par dynamique moléculaire, à la différence de celles provenant de l'algorithme génétique, ne possèdent jamais de liaisons pendantes, et ce, même si le fragment non optimisé en contient. Cependant, ces configurations sont très fortement désordonnées, à l'exception de quelques-unes (par exemple $(\text{ZrO}_2)_{79}$).

La Figure 93 représente les énergies obtenues en dynamique moléculaire ainsi que celles obtenues précédemment avec l'algorithme génétique et en optimisation

géométrique locale. Nous voyons que pour chaque taille, les systèmes obtenus avec les différentes méthodes d'optimisation se trouvent tous au même niveau d'énergie. Il n'est pas possible de distinguer une méthode plus favorable qu'une autre, la configuration la plus stable étant parfois issue de l'algorithme génétique et parfois de la dynamique moléculaire.

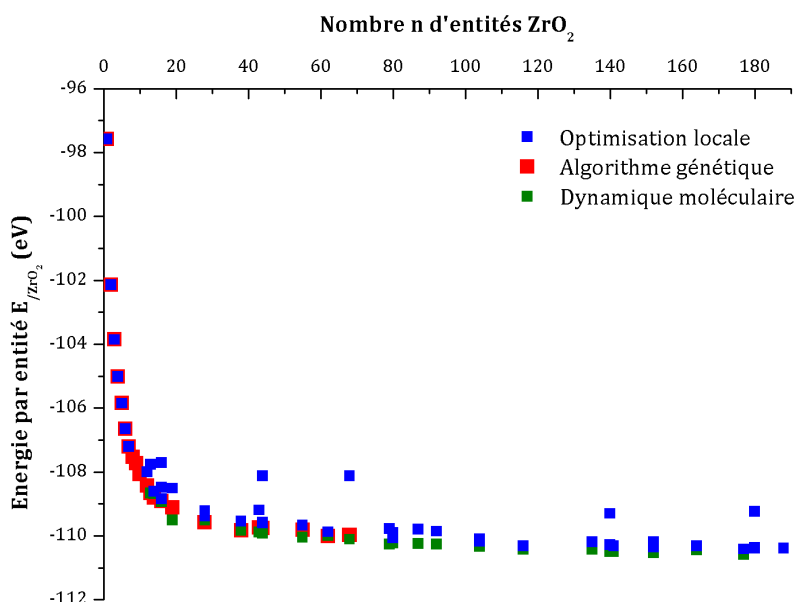


Figure 93 : Energies obtenues après optimisation géométrique locale, algorithme génétique et dynamique moléculaire classique.

Concernant l'évolution de l'énergie en fonction de la taille, il est maintenant intéressant de remarquer que les valeurs diminuent rapidement avant de se stabiliser vers une valeur constante. Pour expliquer cette évolution, nous pouvons nous appuyer sur l'expression de l'énergie d'un système E en fonction du nombre n d'unités de formule ZrO_2 telle qu'elle a été présentée dans le chapitre I :

$$E = E^{Bulk} \left(1 + \frac{c}{n^{1/3}} \right) \quad (23)$$

Avec c une constante associée à l'énergie de surface. Dans cette expression, le premier terme est uniquement associé à l'énergie de la structure périodique E^{Bulk} et le second représente la contribution de l'énergie de surface pour un cluster donné. Dans le cas de la structure périodique, autrement dit quand n tend vers l'infini, la contribution de l'énergie de surface devient négligeable et l'énergie E tend vers E^{Bulk} . Au contraire, lorsque n diminue, le rapport $c/(n^{1/3})$ augmente et la contribution de l'énergie de surface devient importante. Cela se caractérise par une augmentation de l'énergie E .

Un ajustement de c et E_{Bulk} (dans l'expression (23)) par la méthode des moindres carrés aboutis à : $c = -0,06$ et $E_{\text{Bulk}} = -111,77$ eV (Figure 94). Cette dernière valeur est très proche de la valeur d'énergie obtenue pour le cristal macroscopique (-112 eV). Pour $n \geq 28$, cette courbe explique l'évolution des valeurs d'énergie avec la taille. Cependant, pour $n < 28$, la courbe ne suit plus les énergies calculées avec GULP. Pour une valeur n donnée, la valeur de l'énergie est supérieure à celle calculée à partir de l'expression (23), traduisant l'existence d'une contribution supplémentaire. Celle-ci peut être attribuée à l'énergie des arêtes et sommets dont la contribution est d'autant plus prononcée que le cluster est petit.

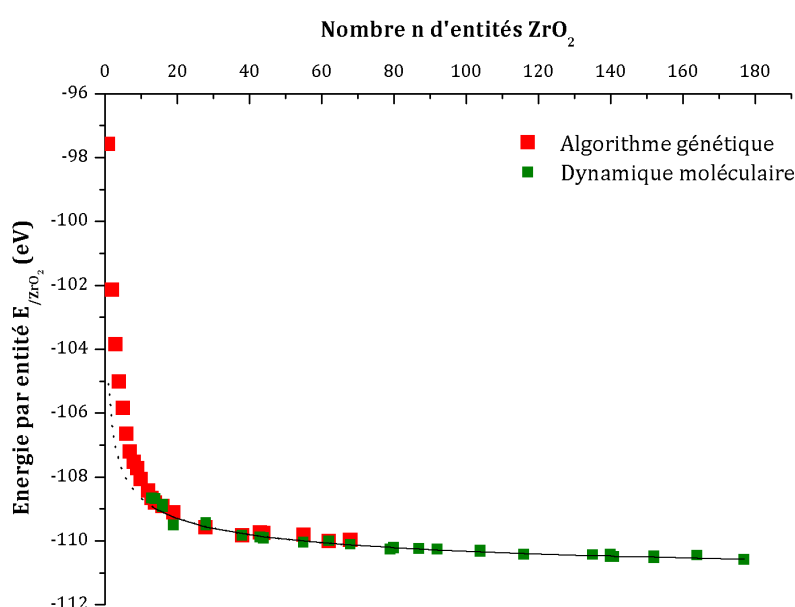


Figure 94 : Énergies obtenues en algorithme génétique et dynamique moléculaire et courbe représentant l'effet de l'énergie superficielle.

Nous avons montré à travers ce travail qu'il existe différentes méthodes pour construire des clusters compacts. La première méthode est intéressante car elle a permis d'obtenir des clusters relativement gros et de basse énergie. Par contre elle présente l'inconvénient d'avoir des temps de calculs relativement longs. Dans notre cas, nous avons donc choisi la deuxième méthode, plus facile à mettre en œuvre.

Nous avons également noté que l'effet de la relaxation structurale, quelle que soit la méthode d'optimisation utilisée, est très importante et conduit à des systèmes très désordonnés, d'énergie très similaire. Il est donc difficile dans ce contexte, de pouvoir comparer les clusters obtenus et seul le calcul de leur PDF pourrait nous livrer des informations pertinentes.

De plus, nous avons vu que les coordinences des atomes de zirconium des clusters formés étaient parfois éloignées de ce qui est pourrait être attendu. La présence de systèmes très désordonnés et possédant des coordinences inhabituelles nous amènent à penser que les potentiels interatomiques utilisés ne sont sûrement pas adaptés.

IV. Résultats obtenus pour les clusters de ZrO₂

Dans cette dernière partie nous présentons les résultats obtenus pour des clusters de ZrO₂ spécifiques en vue de trouver des modèles pertinents, comparables aux nanocristaux expérimentaux.

Idéalement, la taille des clusters simulés doit être similaire aux tailles des nanocristaux synthétisés (\approx 2-3 nm) afin de pouvoir comparer les structures. Malheureusement, les temps de calculs d'optimisation géométrique et de dynamique moléculaire utilisant la DFT sont trop longs et nous avons donc dû nous limiter à des tailles de clusters plus petites. Par contre nous avons choisi plusieurs tailles afin d'avoir des informations sur l'effet de la taille sur la structure. Finalement, notre choix s'est porté sur les clusters suivants : (ZrO₂)₄₃ (1,2 nm), (ZrO₂)₅₅ (1,6 nm) et (ZrO₂)₇₉ (1,8 nm). Le cluster (ZrO₂)₄₃ est très petit comparé aux objets expérimentaux. Cependant, il s'agit du meilleur compromis pour obtenir des résultats dans un temps de calculs raisonnables et la majorité des optimisations *ab initio* ont été réalisées sur lui.

Parmi les différentes méthodes d'optimisation, nous avons retenu la relaxation structurale par calculs DFT et la dynamique moléculaire (classique et *ab initio*). Les calculs *ab initio* permettent de s'affranchir de l'empirisme et sont donc nettement moins approximatifs. Les relaxations structurales ont été effectuées soit avec le code SIESTA, en utilisant les paramètres de calculs de [22] (SIESTA_1) et les paramètres que nous avons sélectionnés dans le chapitre II (SIESTA_2), soit avec le code CPMD. Nous rappelons que les caractéristiques propres aux programmes SIESTA et CPMD ont été détaillées dans le chapitre II. L'ensemble des calculs utilisant le code CPMD ont été réalisés par Roberto Grena du laboratoire italien ENEA (*Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia et l'Ambiente*).

En ce qui concerne la dynamique moléculaire *ab initio*, réalisée avec le code CPMD, deux cycles de recuit ont été testé :

surface a été en partie ou totalement passivée. Pour modéliser cet effet, nous avons choisi de saturer dans des proportions variables, les atomes de surface avec des liaisons OH en ajoutant à des atomes de zirconium des groupements OH et aux atomes d'oxygène des atomes d'hydrogène. Cela revient donc à dire que nous ajoutons une molécule d'eau dissociée. Le choix de l'eau est purement pratique : les résidus organiques réels, souvent sous forme de chaînes ou groupements complexes, sont beaucoup plus compliqués à représenter. Les molécules d'eau sont ajoutées à des atomes de faible coordinence. Afin de voir l'effet d'une telle stabilisation, différentes quantités de molécules H₂O ont été ajoutées au cluster (ZrO₂)₄₃ : 4, 8, 12, 16, 20 et 24. Cette dernière valeur correspond à une passivation complète de la surface avec des liaisons OH.

Nous dressons dans le Tableau 21, l'ensemble des optimisations réalisées et les numéros de chaque cluster servant à les identifier dans la suite de ce travail. Les clusters nommés « **cubique relaxé** » et « **orthorhombique relaxé** » correspondent aux clusters n°9 et 12, *i.e.* à des clusters ayant déjà fait l'objet d'une relaxation structurale avec SIESTA_1 [22].

Ces divers essais ont conduit à l'obtention de 36 clusters dont 30 non passivés et 6 passivés avec des molécules d'eau. Ces clusters sont présentés dans les Tableau 22 et Tableau 23.

Nous constatons qu'ils présentent des structures relativement différentes selon la procédure choisie, *i.e.* selon le programme et le calcul effectué. Certains d'entre eux sont très désordonnés et possèdent des liaisons pendantes (par exemple les clusters n°17 et 18), tandis que d'autres au contraire ont gardé des similitudes structurales avec le cluster initial (par exemple les clusters n°5, 6, 9, 10, etc...). Notamment, les clusters dont la surface a été stabilisée par des molécules d'eau sont d'autant moins désordonnés que le nombre de molécule ajoutée est important.

Tableau 21 : Ensemble des calculs réalisés sur différents clusters initiaux afin d'obtenir des modèles comparables aux nanocristaux expérimentaux

(ZrO₂)₄₃	Optimisation géométrique	CPMD	Cubique	PBE-MT	1
				PBE-Go	2
				BLYP-Go	3
			Monoclinique	PBE-MT	4
			Cubique relaxé - n°9	PBE-MT	5
				PBE-Go	6
			Orthorhombique relaxé - n°12	PBE-MT	7
				PBE-Go	8
		SIESTA_1 Anciennes bases	Cubique		9
			Tétragonale		10
			Monoclinique		11
			Orthorhombique		12
		SIESTA_2 Nouvelles bases	Cubique		13
			Tétragonale		14
			Monoclinique		15
			Orthorhombique		16
	Car-Parrinello	Cycle 1	Cubique	PBE-Go	17
				BLYP-Go	18
		Cycle 2	Cubique	PBE-MT - Min 1	19
				PBE-MT - Min 2	20
	Dynamique moléculaire classique	300 K	Cubique		21
		2500 K	Cubique		22
(ZrO₂)₅₅	Optimisation géométrique	SIESTA_1 Anciennes bases	Cubique		23
			Orthorhombique		24
	SIESTA_2 Nouvelles bases	Cubique		25	
	Car-Parrinello	Cycle 2	Cubique	PBE-MT - Min 2	26
	Dynamique moléculaire classique	300 K	Cubique		27
		2500 K	Cubique		28
(ZrO₂)₇₉	Dynamique moléculaire classique	1000 K+300 K	Cubique		29
		2500 K	Cubique		30
Clusters (ZrO₂)₄₃ avec une surface passivée par des molécules H₂O					
+ 4 H ₂ O	Car-Parrinello	Cycle 2	Cubique	PBE-MT - Min 2	31
+ 8 H ₂ O					32
+ 12 H ₂ O					33
+ 16 H ₂ O					34
+ 20 H ₂ O					35
+ 24 H ₂ O					36

Tableau 22 : Configurations obtenues avec les différents essais présentés dans le Tableau 9. Le nombre x de liaisons pendantes est indiqué par la notation x l.p.

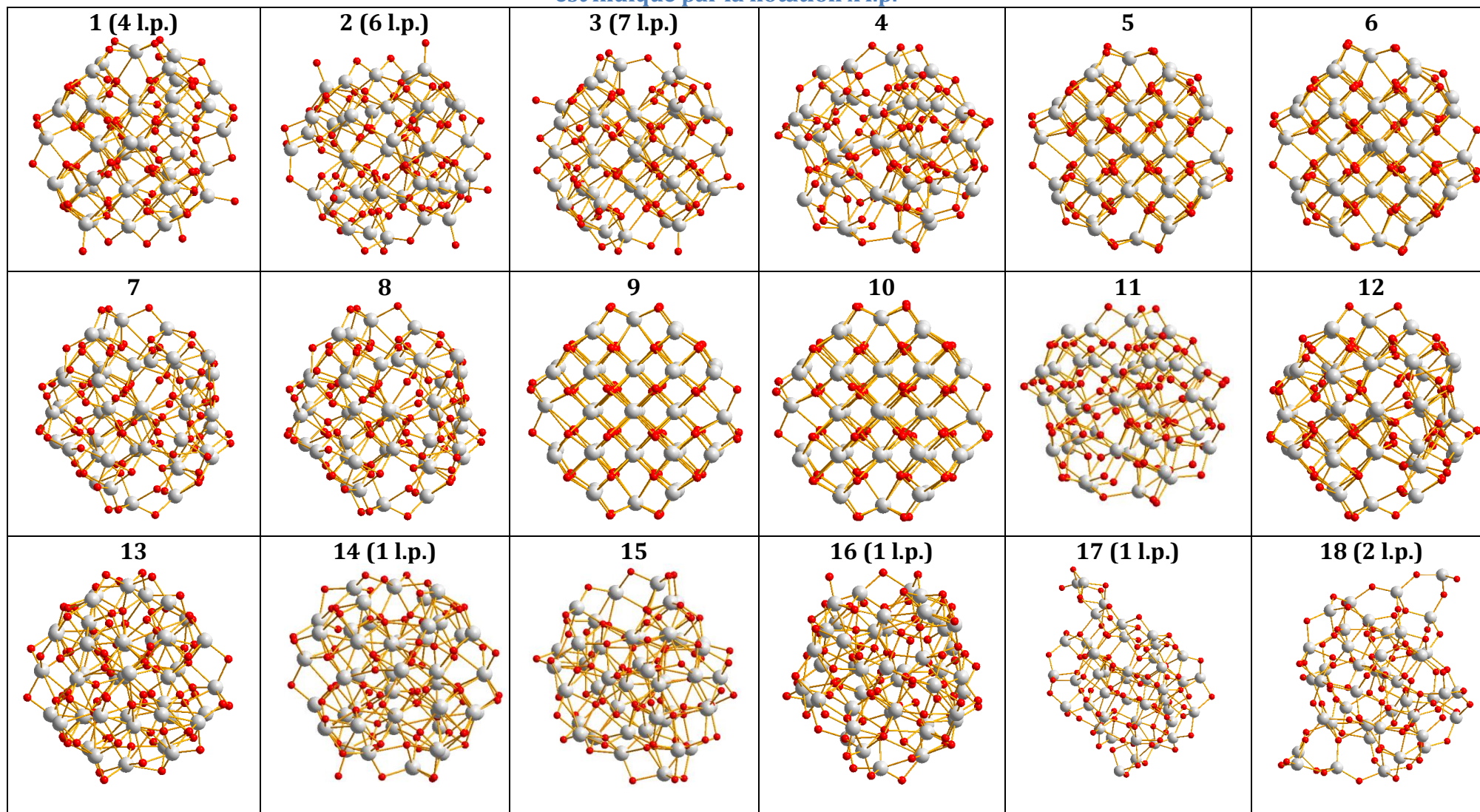
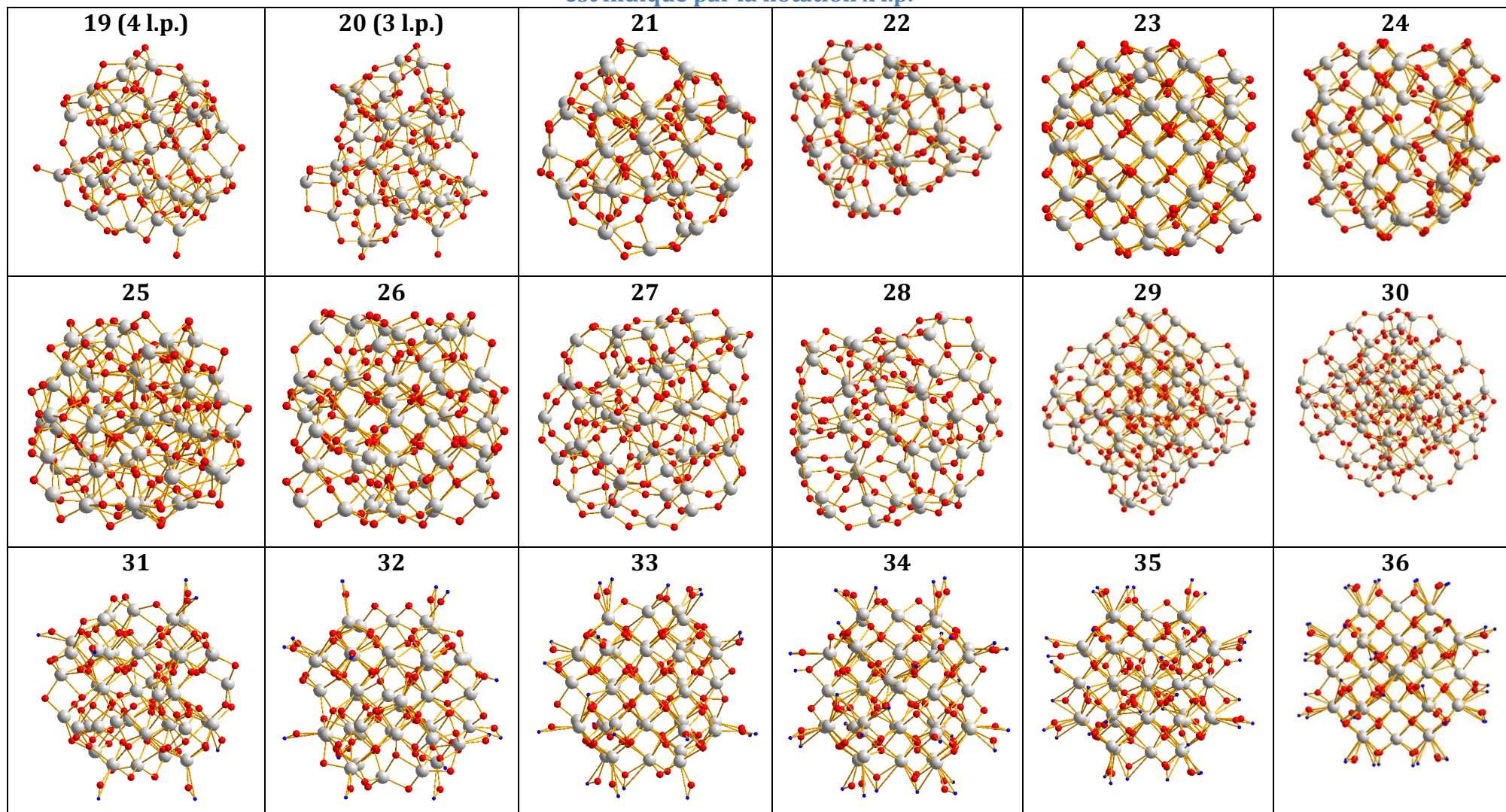


Tableau 23 : Configurations obtenues avec les différents essais présentés dans le Tableau 9. Le nombre x de liaisons pendantes est indiqué par la notation x l.p.



Nous avons choisi d'illustrer la diversité des résultats obtenus à travers la comparaison des clusters issus de procédures différentes. Les PDF présentées dans ce qui suit ont été calculées à l'aide d'un programme élaboré au laboratoire [226].

Tout d'abord nous considérons les clusters issus d'un même cluster initial, $(\text{ZrO}_2)_{55}$, mais ayant subi des calculs différents : relaxation structurale avec SIESTA et des paramètres différents (clusters n°23 et 25), dynamique moléculaire *ab initio* (cluster n°26) et dynamique moléculaire classique à 300 K (cluster n°27).

Les PDF obtenues pour chacun de ces clusters sont présentées sur la Figure 97. Nous rappelons que dans le cas des paramètres SIESTA_2, il est nécessaire d'effectuer une dilatation de la PDF d'environ 3% afin de s'affranchir du problème de contraction de la structure que nous avons observés dans le chapitre II.

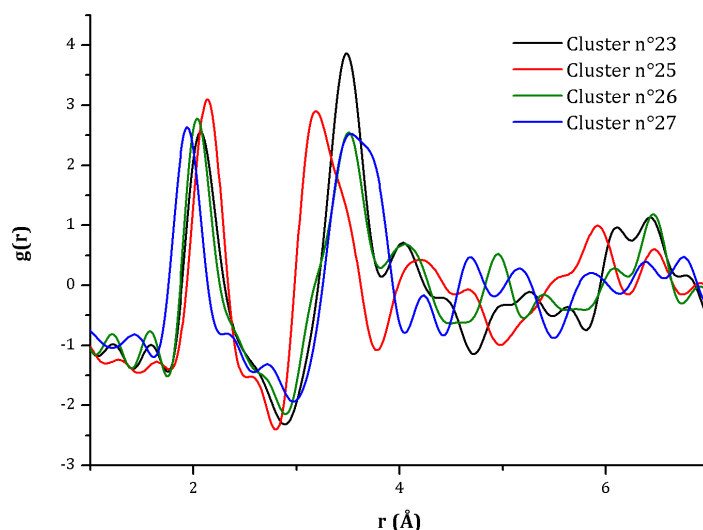


Figure 97 : PDF des clusters $(\text{ZrO}_2)_{55}$ issus de : relaxation structurale avec SIESTA_1 (cluster n°23) et SIESTA_2 (cluster n°25), dynamique moléculaire *ab initio* (cluster n°26) et dynamique moléculaire classique (cluster n°27).

Comme nous pouvons le constater, les PDF obtenues sont très différentes les unes des autres, présentant très peu de similitudes, excepté pour le premier pic à environ 2 Å.

Nous avons également comparé deux PDF provenant de structures relativement proches. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux clusters n°5 et 6, correspondant à des clusters ayant subi une première relaxation structurale avec SIESTA_1 puis une seconde relaxation avec CPMD. La différence entre ces deux clusters provient de la fonctionnelle utilisée dans CPMD : PBE-MT (cluster n°5) ou PBE-Go (cluster n°6).

D'après le Tableau 22, leurs structures sont très similaires et nous pourrions donc nous attendre à avoir des PDF identiques. Celles-ci sont présentées sur la Figure 98.

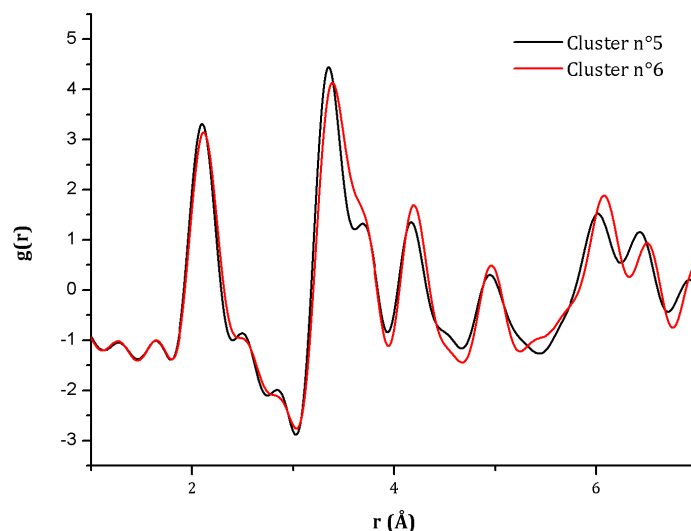


Figure 98 : PDF des clusters $(\text{ZrO}_2)_{43}$ issus : relaxation structurale dans CPMD avec la fonctionnelle PBE-MT (cluster n°5) et avec la fonctionnelle PBE-Go (cluster n°6).

Les PDF obtenues présentent beaucoup plus de similitudes que l'exemple précédent (Figure 97). Cependant, malgré des structures quasi-similaires, nous voyons tout de même quelques différences, notamment au niveau de l'épaule à 3,7 Å, beaucoup plus prononcée avec la fonctionnelle PBE-MT, et au niveau de l'intensité des pics après 4 Å. Un léger décalage des pics est également visible.

Dans un dernier temps, nous avons souhaité tester si les minima obtenus pour chaque calculs, étaient dépendants de la procédure suivie et notamment du programme de calcul utilisé. Autrement dit, si une structure est stable à la fin d'une simulation utilisant un programme A, est-elle également considérée comme stable avec un programme B ? Pour vérifier cela, deux essais sont effectués :

- Les clusters optimisés avec CPMD sont à nouveau optimisés avec SIESTA_2.
- Les clusters optimisés dans SIESTA_1 sont à nouveau optimisés avec SIESTA_2.

CPMD/SIESTA 2 :

Les énergies de l'ensemble des clusters $(\text{ZrO}_2)_{43}$ obtenus à la suite de calculs avec le code CPMD, sont indiquées sur la Figure 99.

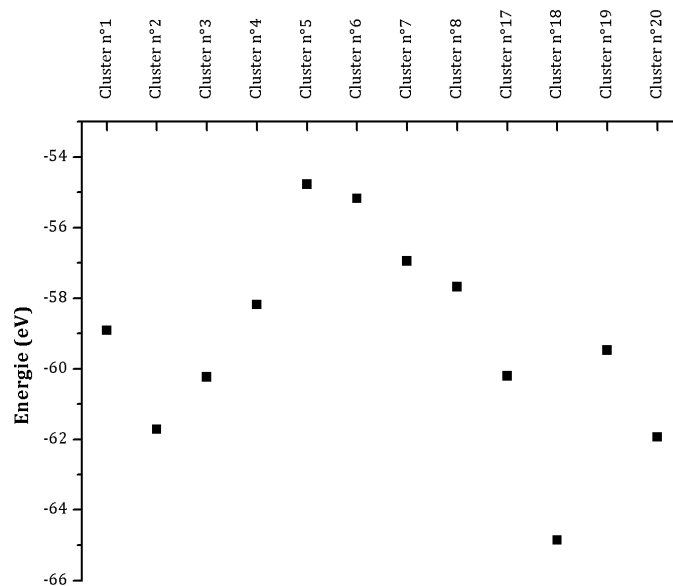


Figure 99 : Énergies (en eV) obtenues avec CPMD.

Cette figure nous montre qu'il existe des écarts importants d'énergie entre les différentes configurations obtenues. Nous voyons également que les clusters issus d'une relaxation structurale ne sont pas moins stables que ceux provenant d'une simulation en dynamique moléculaire et qu'ils se trouvent tous dans un même domaine d'énergie. La différence la plus marquée concerne les clusters n°5 et 6 qui sont les moins favorables énergétiquement. Ils correspondent aux clusters présentant le moins de désordre structural. Au contraire, le cluster le plus stable (cluster n°18), est un cluster présentant beaucoup de désordre et deux liaisons pendantes. Le code CPMD nous donne donc des résultats semblant montrer que différents types de structures peuvent se trouver dans un même domaine d'énergie mais avec tout de même un léger avantage énergétique pour les structures les plus désordonnées.

Regardons maintenant s'il en est de même avec le code SIESTA. Les énergies des clusters présentés ici sont calculées avec SIESTA_2 avant et après une relaxation géométrique (Figure 100).

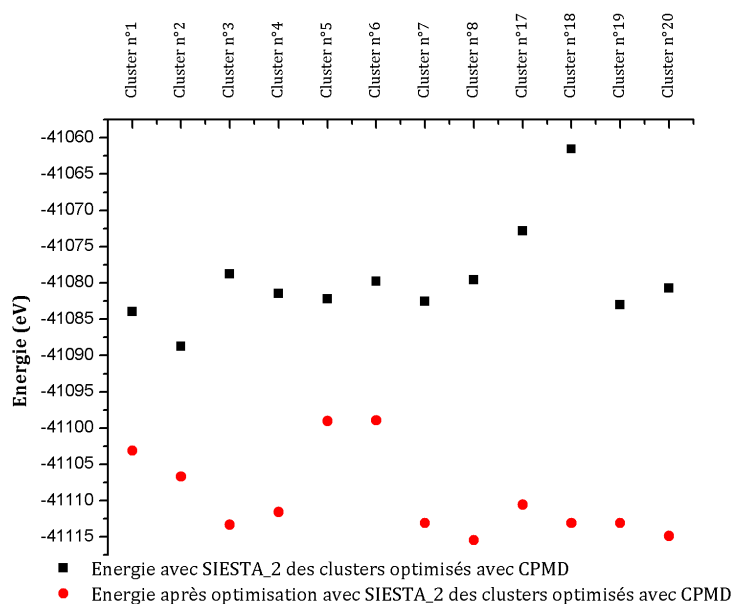


Figure 100 : Energies (en eV) obtenues avec SIESTA_2 de clusters préalablement optimisés avec CPMD, avant (noir) et après (rouge) relaxation dans SIESTA

En comparant avec la Figure 99, nous constatons qu'avant relaxation, la stabilité relative des clusters obtenus avec le code CPMD change lorsque l'énergie est calculée par SIESTA. Par exemple, le cluster n°18 apparaît comme étant le cluster le moins stable avec SIESTA, alors qu'il était au contraire celui possédant l'énergie la plus basse avec CPMD. Cela peut se justifier par les différences entre les programmes, notamment au niveau des bases, des pseudopotentiels et des fonctionnelles utilisées (*cf.* Chapitre II).

Après relaxation avec SIESTA, l'énergie des clusters diminue fortement et les modifications structurales sont plus ou moins prononcées (Figure 101). Par exemple, pour le cluster n°6, la structure semble peu évoluer. En revanche pour le cluster n°18, nous obtenons un résultat complètement différent.

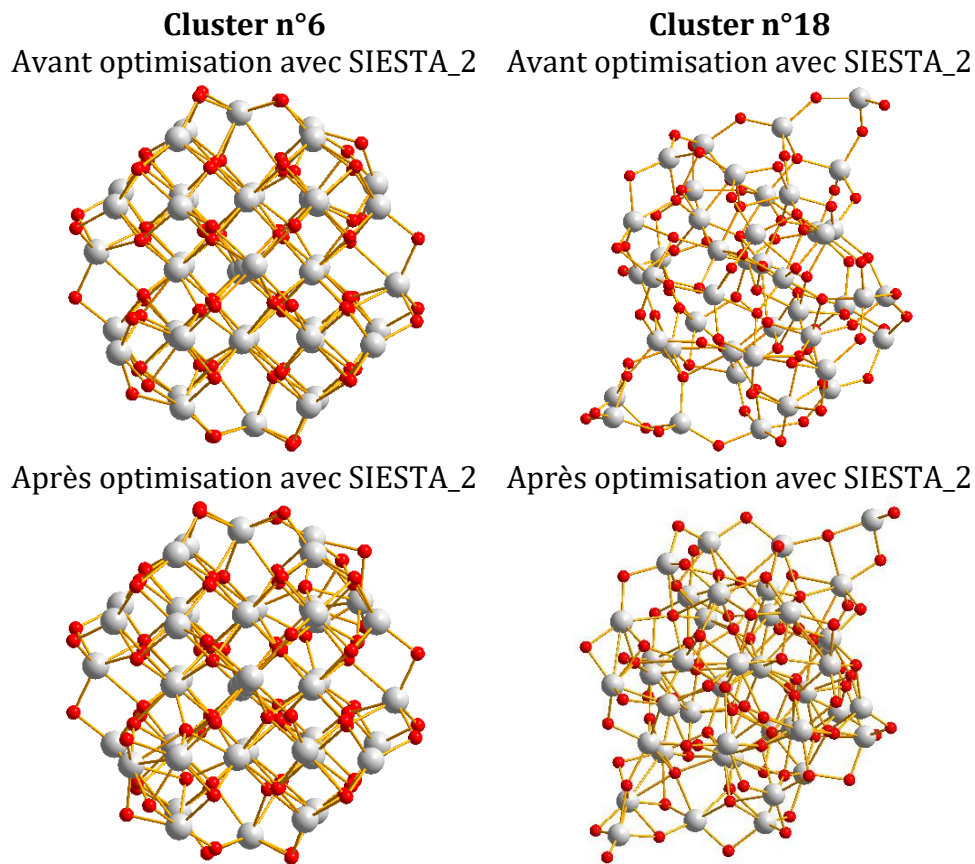


Figure 101 : Exemples d'un cluster issu de CPMD qui a peu évolué après une relaxation dans SIESTA (cluster n°6) et d'un cluster dont la relaxation dans SIESTA a permis d'obtenir une structure différente (cluster n°18).

En ce qui concerne le cluster n°18, il n'est pas nécessaire de comparer ici les PDF avant et après relaxation, puisque nous pouvons déjà deviner qu'elles seront très différentes.

La comparaison des PDF du cluster n°6 avant et après relaxation (Figure 83) nous montre des similitudes mais également quelques différences indiquant que ces structures ne sont pas similaires.

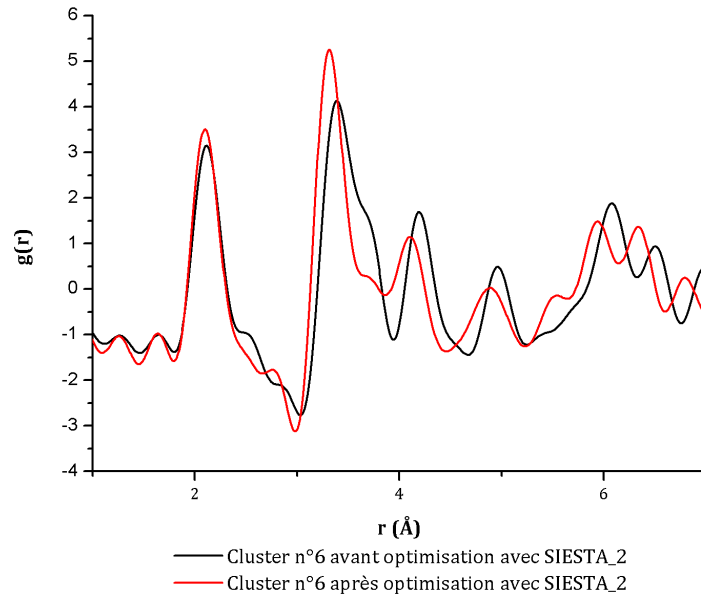


Figure 102 : PDF obtenues à partir du cluster n°6 avant et après optimisation avec SIESTA_2.

SIESTA 1 /SIESTA 2 :

De la même manière que nous avons regardé l'évolution d'une structure provenant d'un calcul avec CPMD et optimisé à nouveau avec SIESTA_2, nous nous intéressons maintenant à l'effet d'une relaxation avec SIESTA de clusters issus d'une relaxation avec SIESTA_1. Pour cela, regardons le cluster $(ZrO_2)_{55}$ n°23. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 103, après la relaxation avec SIESTA_2, ce cluster a évolué et présente un désordre plus prononcé. De plus, son énergie s'est abaissée, traduisant le fait qu'il n'était pas considéré comme stable selon les paramètres de SIESTA_2.

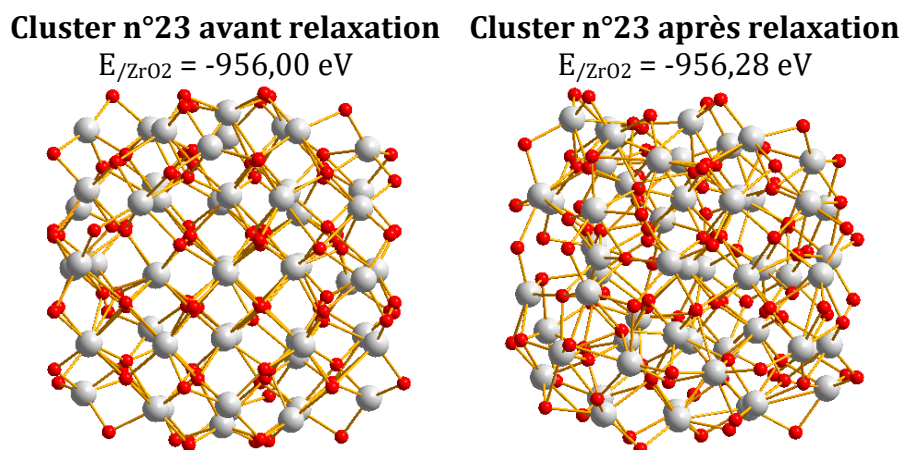


Figure 103 : Configurations et énergies (en eV) obtenues à partir du cluster n°23 avant et après relaxation avec SIESTA_2.

Compte tenu des différences structurales que nous observons, il n'est pas étonnant d'obtenir également des PDF différentes :

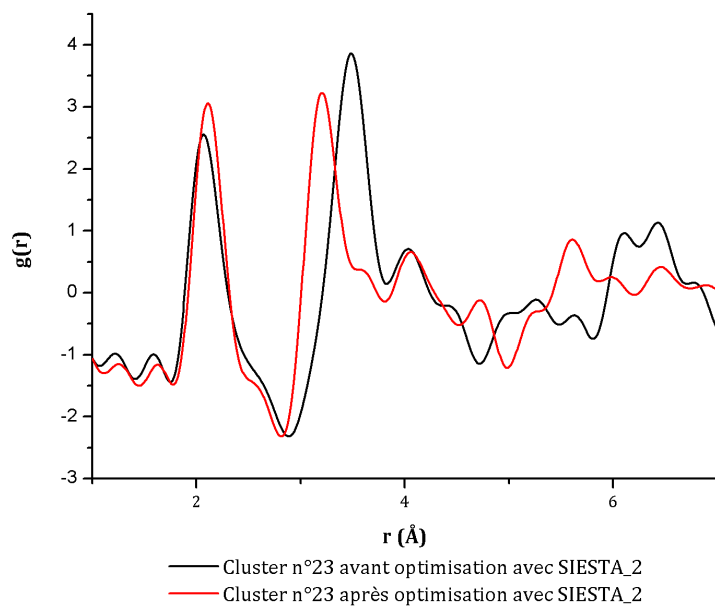


Figure 104 : PDF obtenues à partir du cluster n°23 avant et après optimisation avec SIESTA_2.

Conclusion

Les objectifs de ce chapitre étaient de (i) tester et comparer deux méthodes différentes permettant de construire des nano-objets ; (ii) déterminer des modèles structuraux pertinents pouvant être comparés aux nanoparticules obtenues expérimentalement dont le diamètre est compris entre 2 et 3 nm. Nous avons utilisé comme critère de qualité de ces clusters l'énergie potentielle du système en essayant de satisfaire des règles générales de construction : forme isotrope et peu facettée, structures compactes, absence de défauts structuraux et de liaisons pendantes, stœchiométrie.

Concernant le point (i), nous avons détaillé deux approches de construction différentes. La première approche est purement prédictive, ne nécessitant pas de connaissance *a priori* de la structure finale des clusters. L'optimisation des configurations a été effectuée à l'aide de l'algorithme génétique et de la dynamique moléculaire classique. Cette approche a été utilisée pour des clusters compris entre 0,5 nm ((ZrO₂)₁) et 1,5 nm ((ZrO₂)₆₈) et a permis d'obtenir des clusters compacts et de basse énergie, notamment avec l'algorithme génétique. Les configurations (ZrO₂)_n obtenues pour les très petites tailles ($n \leq 7$) se sont révélées par la suite présenter des similitudes avec des fragments de la structure périodique. Par contre, nous avons mis en évidence que lorsque la taille augmente, le désordre dans la structure devient important. De plus, les temps de calcul deviennent très longs lorsque la taille des clusters augmente. La seconde approche de construction, dépendant cette fois-ci du choix de la configuration initiale, a été employée pour des clusters de taille allant jusqu'à 2,3 nm ((ZrO₂)₁₈₈). De la même manière, les optimisations effectuées localement ou en dynamique moléculaire ont conduit à des systèmes compacts mais très désordonnés. De plus, les coordinences des atomes de zirconium présents à la surface des clusters diminuent lors de l'optimisation.

Il semble donc que pour satisfaire le critère d'énergie, quelle que soit la méthode d'optimisation utilisée, les systèmes tendent toujours vers des configurations très désordonnées. Il est important de noter que l'utilisation de potentiels interatomiques non satisfaisants peut être une explication pour justifier le désordre dans les systèmes mais également la diminution des coordinences lors d'une optimisation.

Concernant le point (ii), la deuxième approche de construction a été utilisée dans le but d'obtenir des clusters de zircone de tailles variées : 1,2 nm ((ZrO₂)₄₃), 1,6 nm ((ZrO₂)₅₅) et 1,8 nm ((ZrO₂)₇₉). Un ensemble d'essais d'optimisation a été réalisé (relaxation structurale, dynamique moléculaire classique et *ab initio*) et deux programmes de calculs *ab initio* ont été utilisés : CPMD et SIESTA. Dans cette partie nous avons mis en évidence la complexité à rechercher des modèles structuraux. En effet, nous avons vu ici que l'état de départ ainsi que le chemin suivi, notamment le programme utilisé et le type d'optimisation réalisé, influent sur le résultat final et il semble être possible de construire autant de modèles possibles qu'il y a de chemins. Nous avons également mis en évidence une solution pouvant éviter l'apparition d'un désordre trop prononcé dans la structure : la stabilisation de la surface par des molécules. Ici, nous avons choisi des molécules d'eau et les clusters obtenus semblent garder une structure moyenne moins désordonnée. A partir des résultats obtenus dans cette dernière partie, il n'est pas possible de dégager une procédure à suivre assurant d'obtenir le modèle adéquat et seule la comparaison des PDF aux PDF expérimentales permettra de juger de la pertinence d'un modèle (*cf.* Chapitre V).

CHAPITRE V : Etude structurale de nanoparticules de zircon

Nous présentons dans ce dernier chapitre les résultats de l'étude structurale effectuée sur des nanocristaux de zircon. Notre premier objectif est de mettre en évidence les modifications structurales pouvant avoir lieu au sein de nanoparticules de faible taille. Pour effectuer ce travail, nous avons procédé à des mesures de diffusion totale des rayons X sur des échantillons présentés dans le chapitre III. Dans la première partie de ce chapitre, les fonctions de distribution de paires des échantillons de zircon sont étudiées de manière qualitative et leur affinement structural global puis pic par pic permet d'en extraire des caractéristiques structurales.

Le deuxième objectif de ce chapitre s'inscrit dans le cadre de la recherche de modèles structuraux pertinents. Pour cela, les clusters de ZrO_2 construits en utilisant différentes méthodes d'optimisation dans le chapitre précédent sont utilisés. Leurs PDF sont calculées et confrontées aux PDF expérimentales afin de juger de la pertinence des modèles proposés. La modélisation de la passivation partielle ou totale de la surface des clusters par l'ajout de molécules d'eau est discutée en fin de chapitre.

I. Etude des PDF expérimentales de la zircon

1. Présentation des variétés polymorphiques

Nous avons vu dans le chapitre III que la zircon présente trois variétés polymorphiques à pression atmosphérique : monoclinique [124], tétragonale [129], cubique [128]. Il existe également deux variétés à hautes pressions, les variétés orthorhombique I et orthorhombique II, qui apparaissent respectivement entre 3 et 11 GPa [227] et entre 9 et 15 GPa [120].

Rappelons que la variété cubique possède une structure de type fluorine, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, et que les autres polymorphes dérivent de cette structure (Figure 105), à l'exception de l'orthorhombique II qui possède une structure très éloignée dérivant de la phase pyrochlore $PbCl_2$ (Tableau 24).

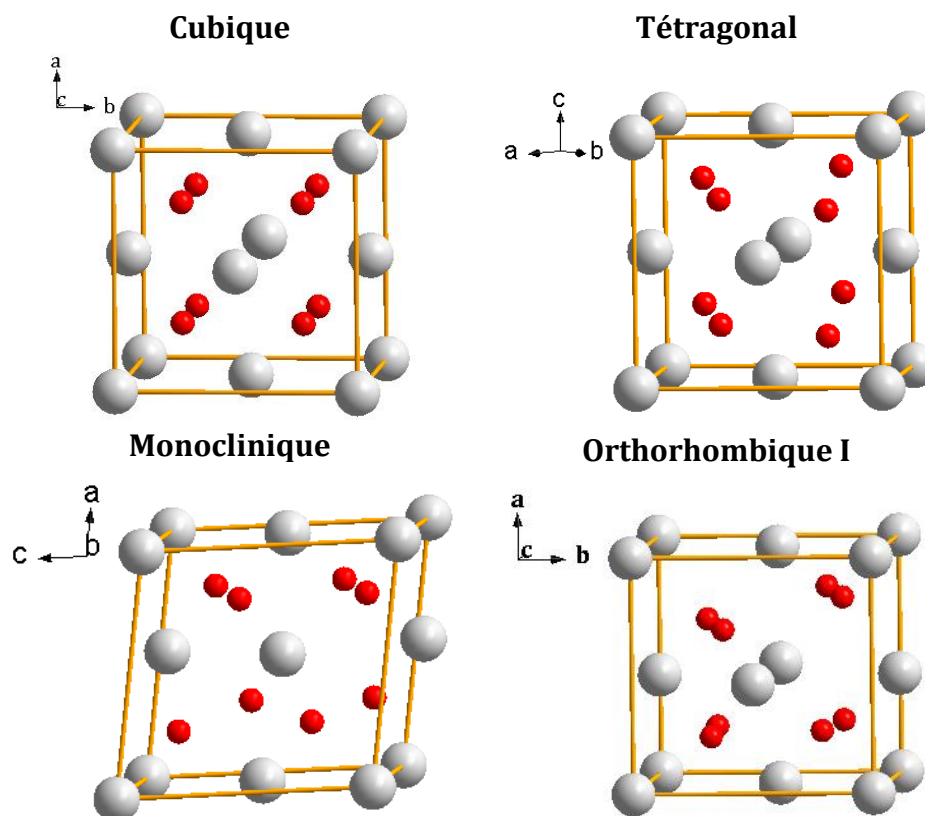
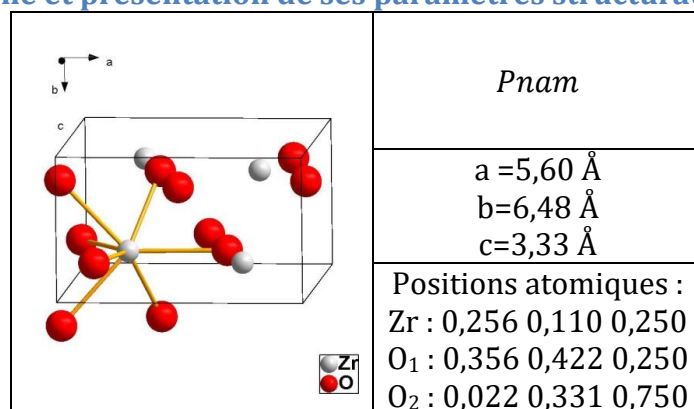


Figure 105 : Représentation dans une description de type fluorine des variétés cubique, tétragonale, monoclinique et orthorhombique I de la zircon. Les atomes Zr et O sont représentés en blanc et rouge respectivement.

Tableau 24 : Vues en perspective de la phase haute pression orthorhombique II de la zirconite et présentation de ses paramètres structuraux [120].



Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés aux variétés polymorphiques dérivant de la structure fluorine, et avons donc écarté la variété orthorhombique II. Regardons maintenant les structures des quatre polymorphes retenus à travers l'étude de leur fonction de distribution de paires respective.

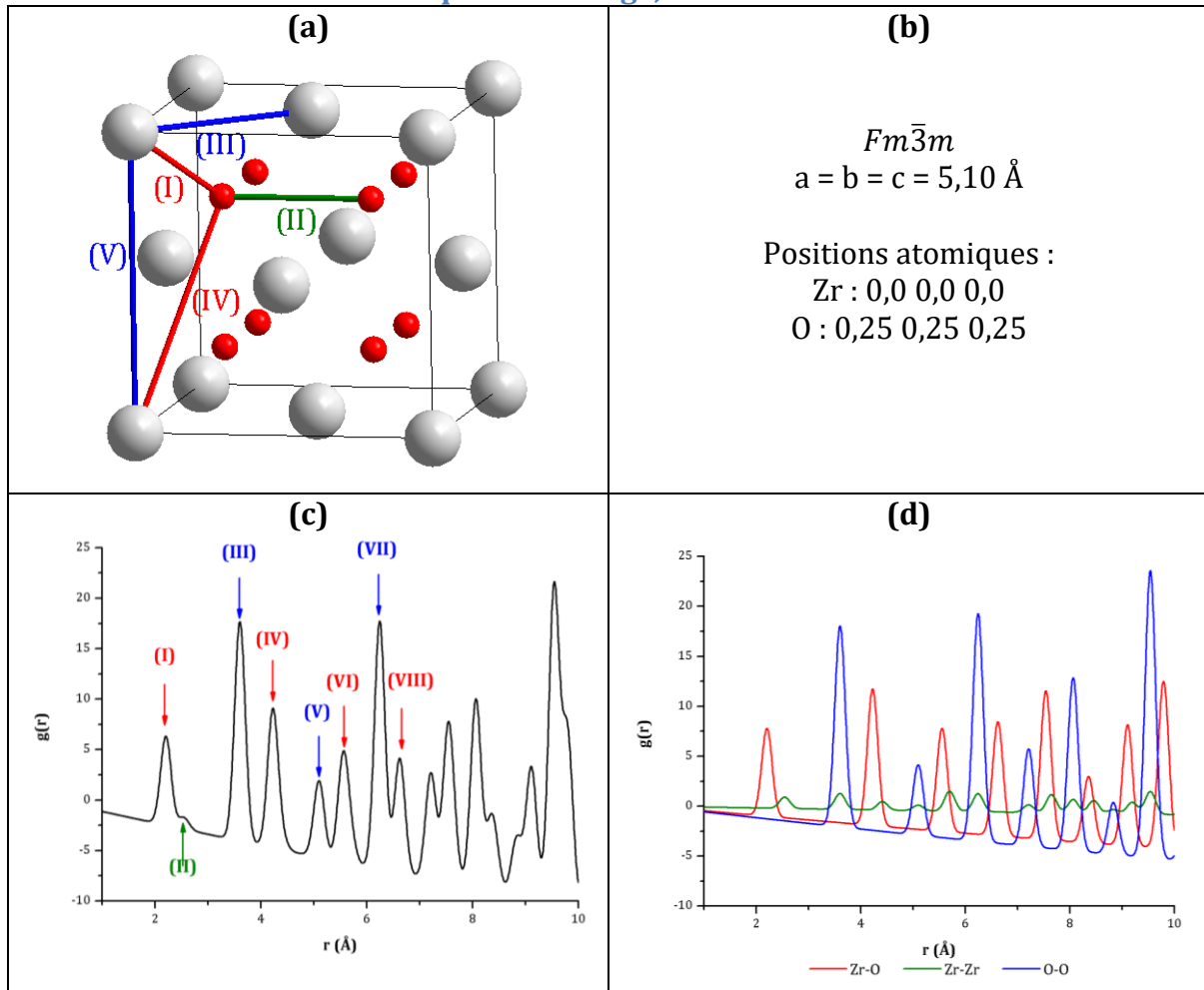
a) Variété cubique

Les cations Zr^{4+} forment un réseau cubique face centré au sein duquel les huit sites tétraédriques sont occupés par les anions O^{2-} . Chaque cation Zr^{4+} est donc situé au centre d'un cube formé par huit anions O^{2-} . La maille élémentaire, les paramètres structuraux [128] ainsi que les PDF totale et partielles de la variété cubique sont présentés dans le Tableau 25.

La PDF correspondant à cette variété et les PDF partielles nous donnent quelques distances intéressantes. Nous voyons tout d'abord la distance (I) à $2,21 \text{ \AA}$ qui correspond aux liaisons Zr-O. Le pic visible à $2,55 \text{ \AA}$, (II), correspond aux distances les plus courtes O-O, à savoir les arêtes du cube formé par le réseau anionique. Les paires d'atomes O-O ayant une contribution moins importante que les autres paires, les autres distances O-O ne sont pas visibles. La distance (III) à $3,61 \text{ \AA}$ correspond à la première distance Zr-Zr qui se trouve dans la maille fluorine, c'est-à-dire la demi-diagonale d'une face. Il est alors normal de retrouver une autre distance Zr-Zr (V) pour la valeur $3,61 \cdot \sqrt{2}$ soit $5,1 \text{ \AA}$, qui correspond au paramètre a de la maille fluorine. Enfin, notons que la distance (IV) se trouvant à $4,23 \text{ \AA}$ correspond à une autre distance Zr-O indiquée sur la représentation de la maille. Par souci de clarté les distances Zr-O plus grandes (VI) et

(VIII), à 5,56 et 6,53 Å ne sont pas indiquées sur la maille fluorine. Il en est de même pour la distance (VII) Zr-Zr à 6,24 Å.

Tableau 25 : (a) Représentation de la maille cubique de la zirconite et des premières distances interatomiques, (b) paramètres structuraux [128], (c) PDF totale et (d) PDF partielles. Les distances Zr-O, Zr-Zr et O-O sont respectivement indiquées en rouge, bleu et vert.



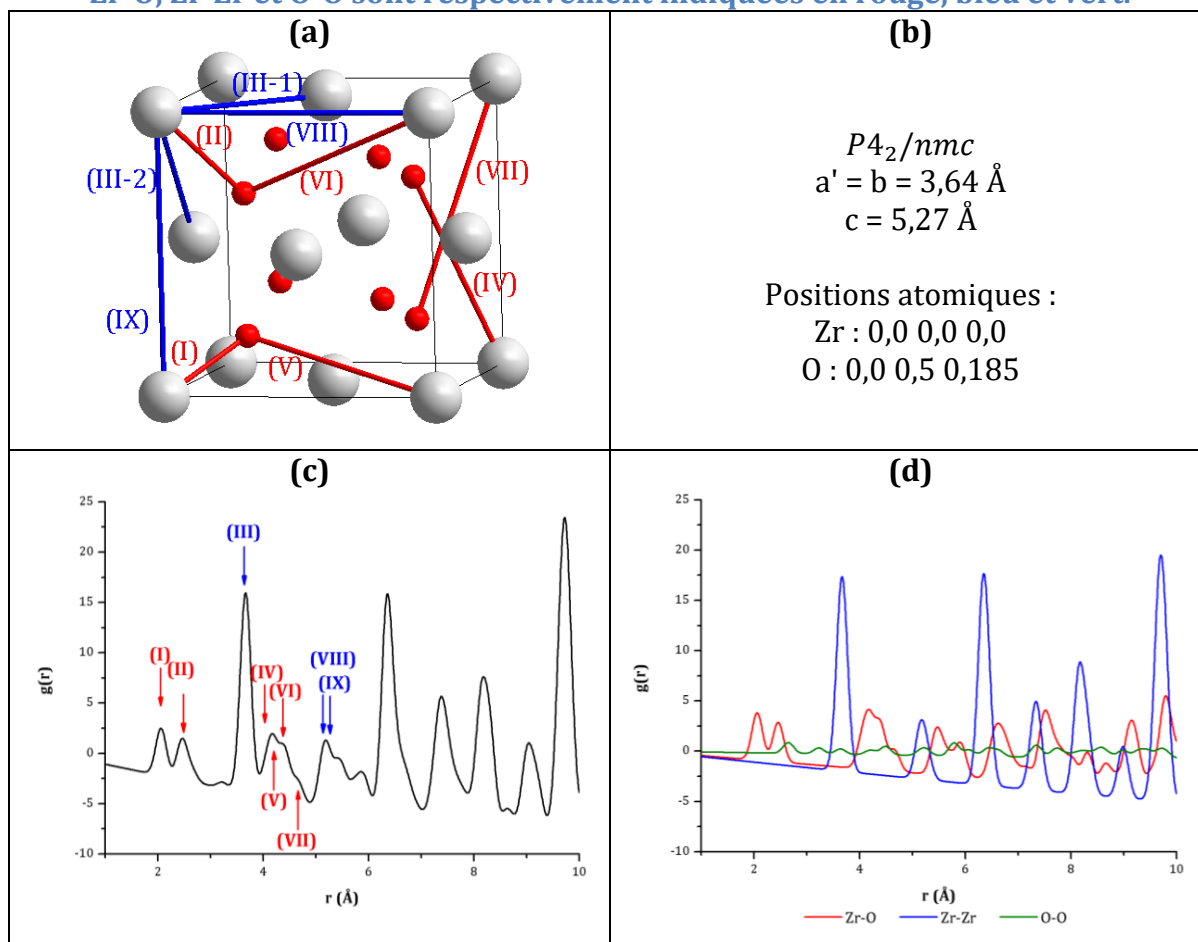
b) Variété tétragonale

De la même manière que pour la phase cubique, nous présentons dans le Tableau 26, la maille élémentaire de la variété tétragonale ainsi que la PDF totale et les PDF partielles associées. Dans ce polymorphe de groupe d'espace $P4_2/nmc$, une distorsion du réseau initial de la fluorine est visible (Figure 105). Elle correspond à un déplacement du sous-réseau anionique selon l'axe z. En effet, la moitié des atomes d'oxygène se déplace suivant la direction [100] et l'autre moitié dans la même direction mais dans le sens opposé, créant ainsi un allongement de la maille selon l'axe z et donc une augmentation du paramètre c. Cette distorsion du réseau est habituellement évaluée

à l'aide de la mesure du rapport $c/(a\sqrt{2})$ dans lequel $a\sqrt{2} = a_{cubique}$. Ce rapport est de 1,024 dans la variété tétragonale [129] et de 1 dans une maille cubique.

La coordinence d'un atome Zr est toujours égale à 8 mais contrairement à la phase cubique, deux liaisons Zr-O, (I) et (II), coexistent à 2,06 et 2,46 Å. Du fait du déplacement des atomes O, ceux-ci ne représentent plus un cube parfait et la distance correspondant aux arêtes à 2,55 Å se transforme en trois distances de 2,64, 2,66 et 3,64 Å. Elles ne sont pas représentées dans la maille car elles ne sont pas visibles sur la PDF et ne seront donc pas utilisées lors de la description des PDF expérimentales. Le pic à 3,64 Å correspond en réalité à deux distances Zr-Zr (III-1) et (III-2). La première se trouve dans les plans (001) et représente le paramètre de maille a de la variété tétragonale tandis que la deuxième correspond à la demi-diagonale dans le plan (010).

Tableau 26 : (a) Représentation dans une description de type fluorine de la maille tétragonale de la zirconite et des premières distances interatomiques, (b) paramètres structuraux [129], (c) PDF totale et (d) PDF partielles. Les distances Zr-O, Zr-Zr et O-O sont respectivement indiquées en rouge, bleu et vert.



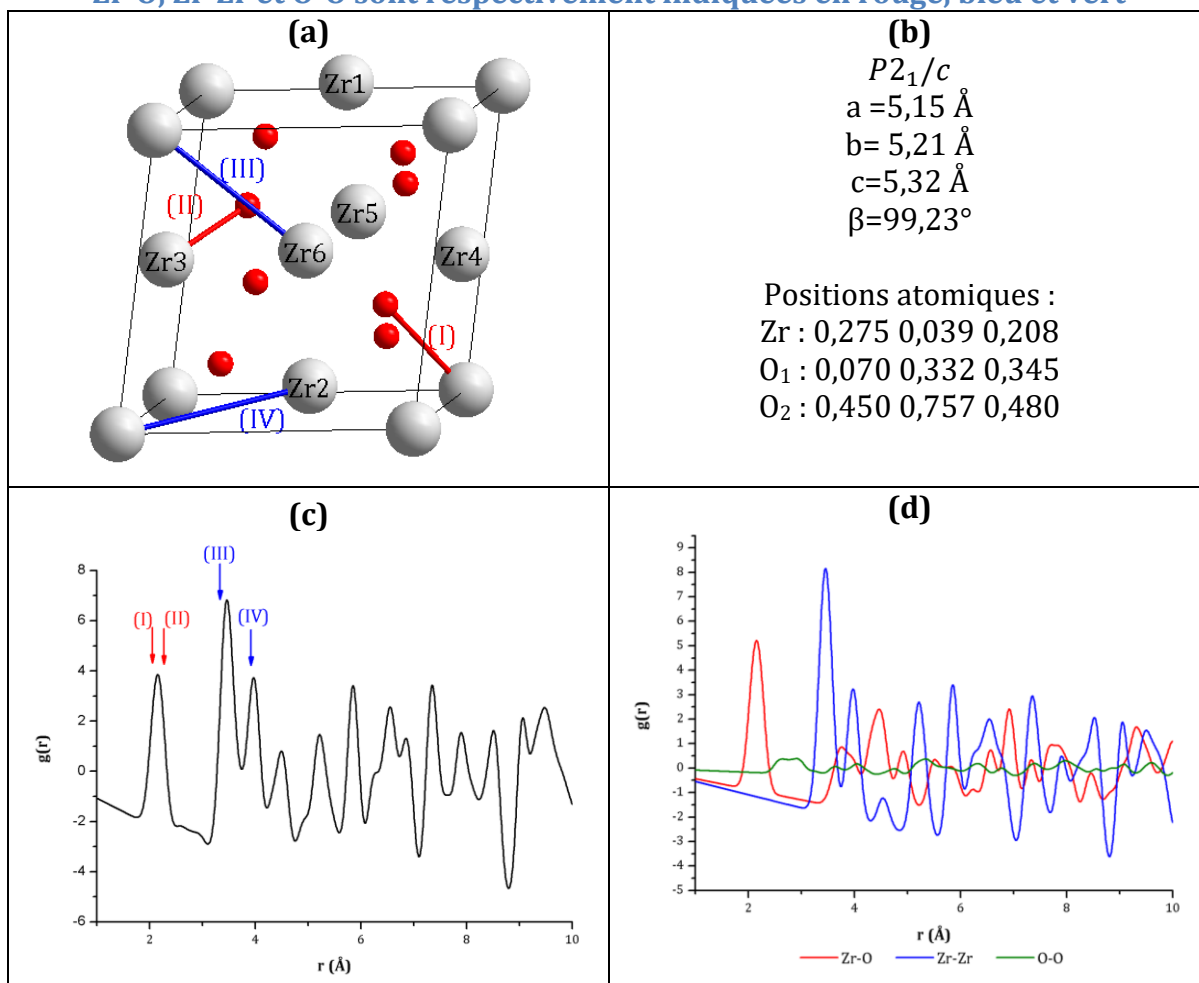
La variété tétragonale étant déformée par rapport à la maille fluorine parfaite, il n'y a plus une distance unique à 5,1 Å mais deux distances : (VIII) qui correspond à $3,64 \cdot \sqrt{2}$ soit 5,15 Å et (IX) à 5,27 Å. Cependant, ces distances étant très proches, elles sont caractérisées par un seul pic. Le déplacement des atomes O entraîne l'apparition de quatre distances ((IV), (V), (VI) et (VII)) entre 4 et 5 Å au lieu d'une seule pour la variété cubique, ce qui se traduit par un triplet sur la PDF. Le premier pic à 4,15 Å correspond à la superposition des distances 4,04 et 4,18 Å.

c) Variété monoclinique

La variété monoclinique découle d'un cisaillement cristallographique de la variété tétragonale (Tableau 27). Elle appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ et possède un volume de maille plus important que les deux phases précédemment citées (3 à 5 % supérieur). Le cisaillement entraîne un changement dans la coordinence de chaque atome Zr, qui cette fois se trouve entouré de 7 atomes d'oxygène. Dans une maille fluorine parfaite, les atomes de zirconium nommés Zr1 à Zr6 se situent normalement au centre des faces du cube. Ici, ce n'est plus le cas du fait du cisaillement de la maille, mais pour faciliter la lecture, nous conservons le terme « atomes au centre de la face ».

Le pic de la PDF à 2,15 Å correspond en réalité à 7 liaisons Zr-O différentes comprises entre 2,06 et 2,27 Å. Nous retrouvons parmi celles-ci des distances entre un atome O et un atome Zr au sommet de la maille (ex : distance (I) à 2,27 Å) mais également des distances entre un atome O et un atome Zr se trouvant au centre d'une face (ex : distance (II) à 2,06 Å). L'ensemble de pics de faible intensité entre 2,5 et 3,0 Å est dû aux nombreuses distances O-O présentes dans ce domaine. Il est intéressant de voir que le pic habituellement visible à environ 3,6 Å est ici dédoublé en deux pics distincts à 3,45 Å et 3,98 Å. Ils correspondent à 6 distances Zr-Zr, comprises entre 3,33 (III) et 3,93 Å (IV), entre un atome Zr au sommet de la maille et un autre au centre d'une des faces adjacentes. Le décalage du deuxième pic légèrement vers la droite est dû à l'existence de 10 distances Zr-O entre 4 et 5 Å.

Tableau 27 : (a) Représentation dans une description de type fluorine de la maille monoclinique de la zirconite et des premières distances interatomiques, (b) paramètres structuraux [124], (c) PDF totale et (d) PDF partielles. Les distances Zr-O, Zr-Zr et O-O sont respectivement indiquées en rouge, bleu et vert

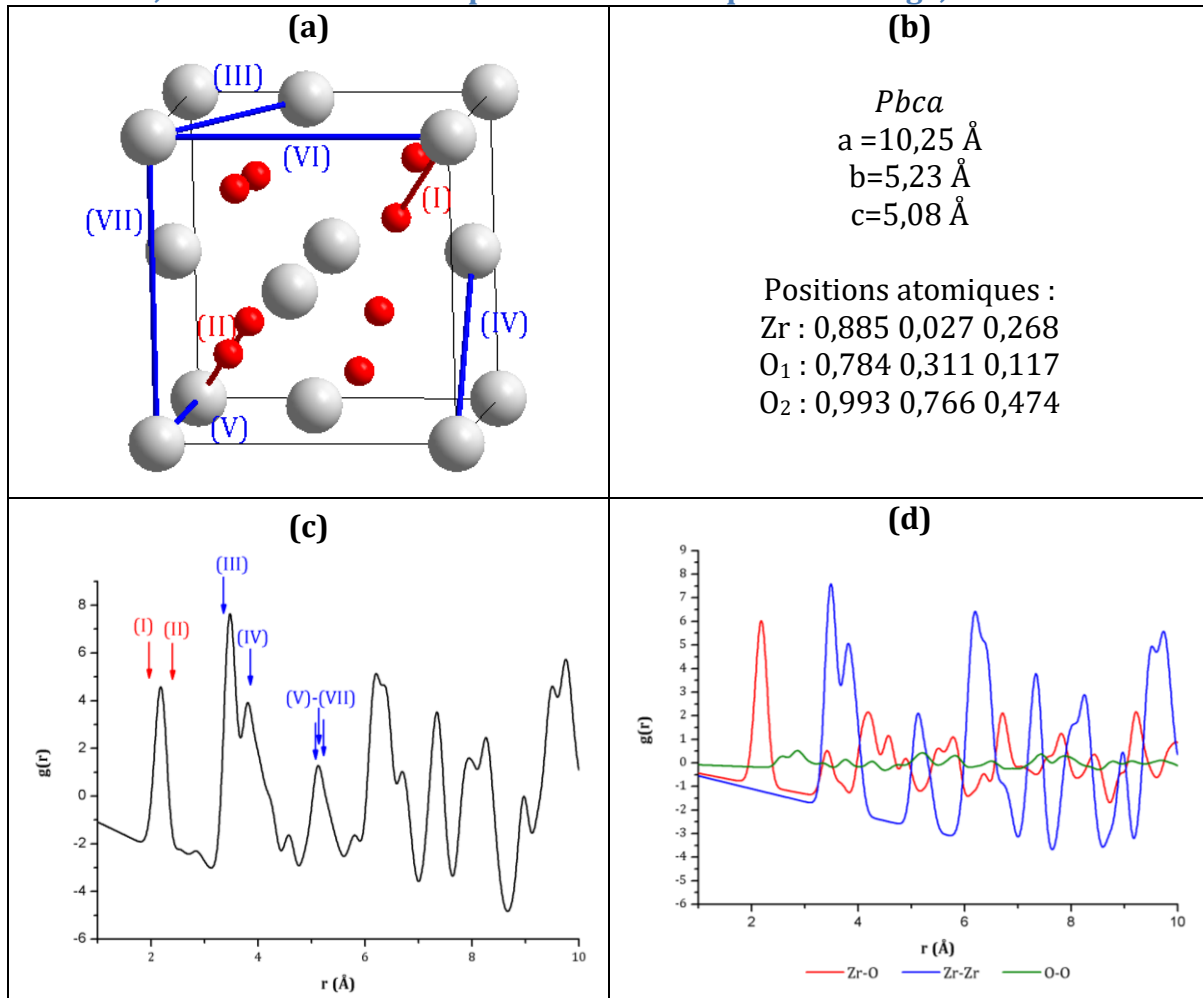


d) Variété orthorhombique I

Pour la variété orthorhombique I (Tableau 28), la coordinence d'un atome Zr est la même que dans la phase monoclinique, c'est-à-dire 7. Le premier pic est toujours caractéristique des premières distances Zr-O, qui sont au nombre de 6 et comprises entre 1,97 Å (I) et 2,41 Å (II). De même que pour la variété monoclinique, un faible et large pic entre 2,5 et 3,0 Å correspond aux distances O-O. Apparaît également un dédoublement pour les premières distances Zr-Zr. Les deux pics sont moins distincts que pour la variété monoclinique et représentent 7 distances Zr-Zr allant de 3,35 Å (III) à 3,85 Å (IV). Le fait que la distance maximale soit plus petite que celle dans le cas de la variété monoclinique (3,93 Å) est à l'origine du décalage vers la gauche du deuxième pic. Les distances Zr-O entre 4 et 4,7 Å explique l'épaule visible à 4,2 Å ainsi que le pic de faible intensité autour de 4,5 Å. Enfin, le pic se trouvant à 5,15 Å est principalement

formés par les trois paramètres de la maille décrit dans la maille fluorine, à savoir 5,08 (V), 5,13 (VI) et 5,23 Å (VII).

Tableau 28 : (a) Représentation dans une description de type fluorine de la maille orthorhombique I de la zircone et des premières distances interatomiques, (b) paramètres structuraux [227], (c) PDF totale et (d) PDF partielles. Les distances Zr-O, Zr-Zr et O-O sont respectivement indiquées en rouge, bleu et vert.



2. Etude qualitative des PDF expérimentales

Dans le chapitre III de ce manuscrit nous avons mis en évidence plusieurs méthodes de synthèse conduisant à l'obtention de nanoparticules de zircone. Parmi elles, nous avons retenu la synthèse d'aérogels de zircone dopés à l'yttrium, réalisée lors de travaux antérieurs [7]. Cette synthèse, effectuée par voie sol-gel hydrolytique, est suivie d'un recuit à différentes températures conduisant à des nanoparticules de tailles variées, estimées par la loi de Scherrer [22] :

Tableau 29 : Taille moyenne des cristaux obtenue par la loi de Scherrer [22].

Echantillon	Taille moyenne des cristaux
Aérogel recuit 1000°C	> 20 nm
Aérogel recuit 600°C	5-6 nm
Aérogel recuit 350°C	2-3 nm
Aérogel en sortie d'autoclave (T = 270°C, P = 5,5 GPa) « non recuit »	< 2 nm

Une analyse en microscopie électronique en transmission a montré des particules cristallisées et de forme sphérique mais possédant une distribution en taille importante, les valeurs du Tableau 29 n'étant que les tailles moyennes calculées.

Un deuxième type de synthèse, cette fois-ci non-hydrolytique et utilisant du benzylate de sodium pour éviter la formation d'une phase secondaire, a conduit à des nanoparticules cristallisées et sphériques d'environ 3 nm et de distribution en taille étroite. Cet échantillon est nommé par la suite « échantillon NH ».

a) Présentation des PDF

Nous présentons ici les PDF de chaque échantillon obtenues à partir des données de diffusion totale des rayons X. Nous comparons la PDF de l'aérogel non recuit obtenue dans le cadre des travaux de thèse de Richard Mayet en 2008 [22] avec celle obtenue dans notre travail (Figure 106). Les principales différences observées proviennent d'une amélioration des corrections apportées à l'aide d'un nouveau programme [228]. Les corrections datant de 2008 avaient pour effet de masquer, ou du moins atténuer, des informations pourtant propres à la structure, comme par exemple un double épaulement entre 4 et 4,5 Å beaucoup mieux défini avec les corrections actuelles (*cf.* Chapitre II).

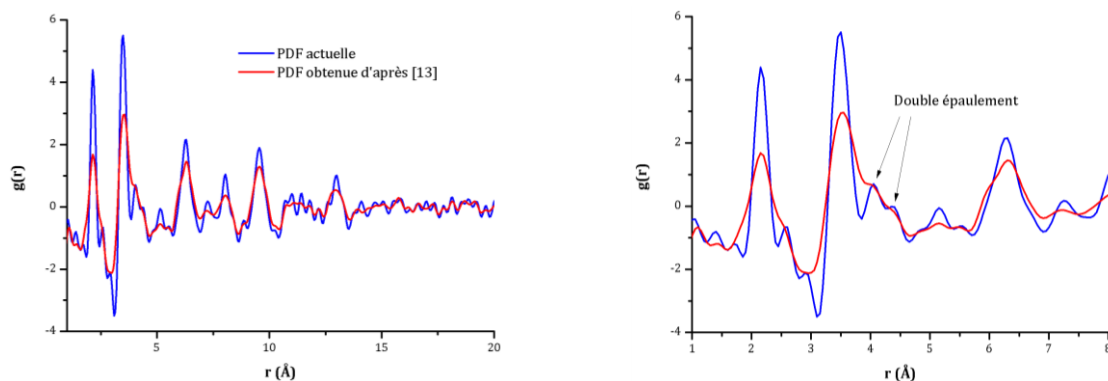


Figure 106 : Comparaison des PDF expérimentales de l'aérogel non recuit obtenues avant et après les améliorations apportées aux corrections.

Les PDF des quatre aérogels recuit à 1000°C, 600°C, 350°C et non recuit, ainsi que la PDF de l'échantillon NH, sont présentées respectivement sur les Figure 107 et Figure 111. Pour chacune de ces PDF, les oscillations observées à des distances inférieures à 2 Å ne sont que le résultat de l'effet de troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max} = 17 \text{ \AA}$. Ce type de comportement est toujours observé (plus ou moins marqué selon la qualité des corrections) mais n'est pas gênant dans notre cas car les oscillations sont très faibles (signe d'une bonne correction des données brutes) et se situent à des distances inférieures aux distances interatomiques de ZrO_2 .

Les pics de corrélation de la PDF de l'échantillon recuit à 1000°C sont encore visibles à 50 Å. On en déduit que les particules ont une taille moyenne supérieure à 50 Å, ce qui est compatible avec l'estimation de la taille obtenue avec la loi de Scherrer (> 20 nm). L'amortissement de la PDF est en fait ici due à un effet d'instrument (résolution angulaire finie) et non à la taille des particules. Cette PDF met également en évidence des pics de corrélation fins, caractéristiques de l'ordre dans la structure. Il s'agit en effet d'un échantillon possédant des particules de taille suffisamment importante pour présenter les caractéristiques structurales d'un cristal. En ce qui concerne l'aérogel recuit à 600°C, l'amortissement de sa PDF est beaucoup plus rapide, montrant une taille de particules d'environ 45-50 Å, en accord avec les résultats présentés dans le Tableau 29. La PDF de l'aérogel recuit à 350°C, nous donne quant à elle une taille de particules d'environ 25 Å. Enfin l'échantillon qui n'a pas subi de recuit après synthèse à 270°C à haute pression (5,5 GPa) possède les particules de plus petites tailles. Les pics de corrélation sur la PDF s'atténuent avant 20 Å.

En ce qui concerne l'échantillon NH, nous mettons en évidence une disparition des pics à environ 30 Å en accord avec les observations en microscopie qui donne une gamme de taille de 25-35 Å (cf. Chapitre III). Nous pouvons noter que cet échantillon possède des nanoparticules de taille moyenne similaire à celle obtenue avec l'aérogel recuit à 350°C.

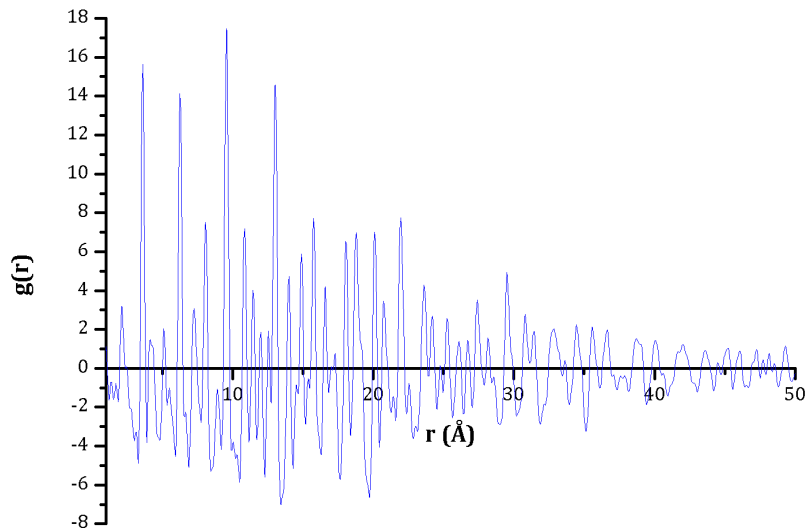


Figure 107 : PDF de l'aérogel recuit à 1000°C.

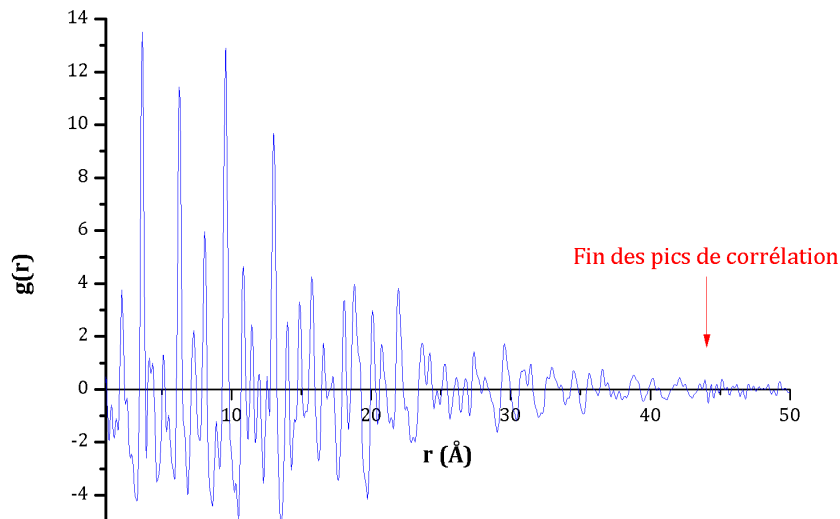


Figure 108 : PDF de l'aérogel recuit à 600°C.

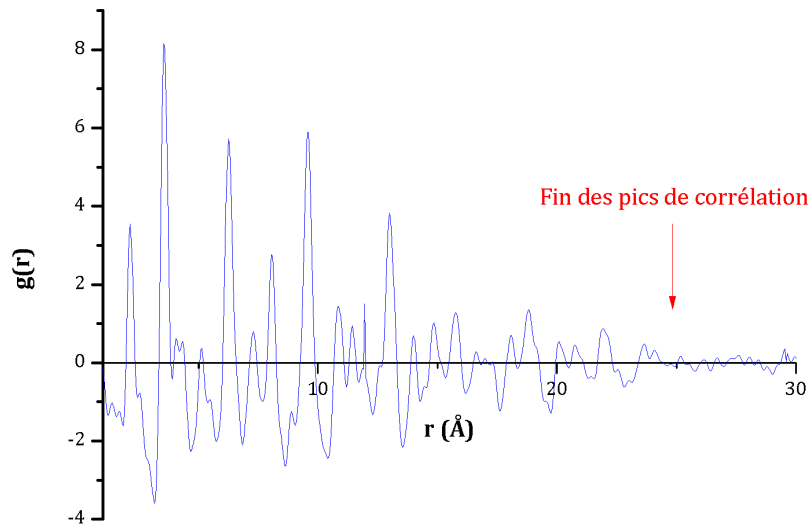


Figure 109 : PDF de l'aérogel recuit à 350°C.

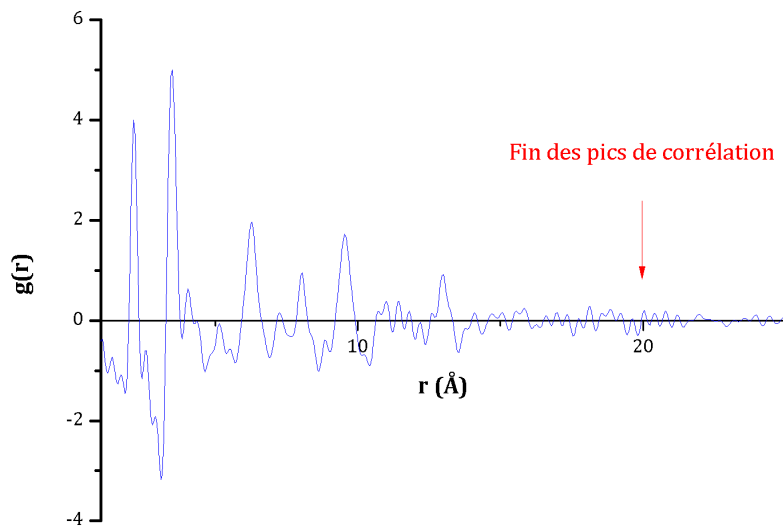


Figure 110 : PDF de l'aérogel en sortie d'autoclave.

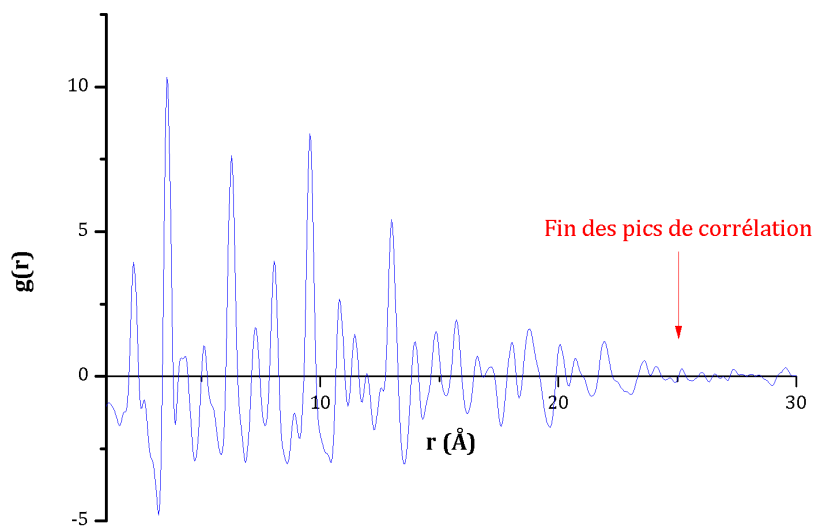


Figure 111 : PDF de l'échantillon NH.

b) Etude qualitative des PDF

Lors de l'étude en diffraction des rayons X, tous les échantillons présentés ici ont montré une enveloppe similaire à celle de la zirconone tétragonale (*cf.* Chapitre III et [22]). Il n'est donc pas étonnant, en superposant les PDF de ces échantillons, de constater des similitudes quant à leur forme globale (Figure 112). Par contre on note des différences claires au niveau des positions, intensités et largeurs des pics.

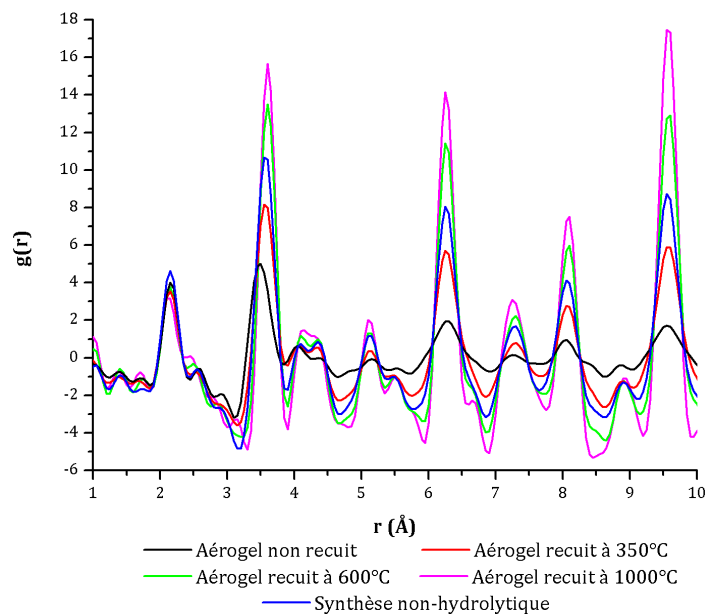


Figure 112 : Comparaison des PDF des quatre aérogels et de l'échantillon NH présentant des tailles de particules différentes.

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'évolution des PDF avec la taille des particules, et plus particulièrement aux très courtes distances. Pour cela, nous ne regardons que les PDF sur des zones plus étroites (Figure 113 et Figure 114).

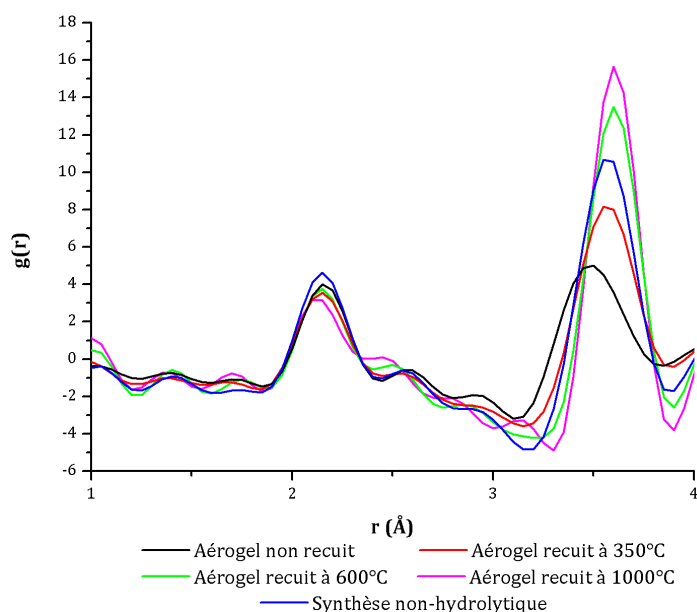


Figure 113 : Comparaison des PDF sur la zone de 1 à 4 Å des quatre aérogels et de l'échantillon NH.

Le premier pic qui apparaît à 2,15 Å (Figure 113) correspond aux liaisons Zr-O, comme nous l'avons vu lors de la description des structures périodiques de la zircone. Sa position semble ne pas évoluer d'un échantillon à l'autre, les liaisons Zr-O ne semblent donc pas influencées par l'effet de la taille. Le léger décalage observé dans le cas de l'aérogel recuit à 1000°C n'est à ce stade pas facile à expliquer car ce pic est perturbé par les oscillations induites par l'effet de troncature de la transformée de Fourier à $Q_{\max} = 17$ Å correspondant au pic de 3,5 Å. Pour les autres échantillons, ces oscillations sont visibles entre 2,4 et 3,1 Å et ne permettent d'ailleurs pas de voir les distances O-O habituellement situées dans cette zone. Or dans le cas du recuit à 1000°C, ces rebonds sont décalés vers la gauche, ce qui peut entraîner le décalage que nous observons à 2,1 Å.

Le pic le plus intense, à 3,5 Å (Figure 113) est caractéristique des distances Zr-Zr et nous livre une information intéressante. Il se décale fortement vers les plus courtes distances et s'élargit lorsque la taille des particules diminue. La distance moyenne entre atomes de zirconium (les plus proches) diminue donc avec la taille. Cela montre l'augmentation d'un désordre ou d'une distorsion du sous réseau de zirconium.

Entre 4 et 4,7 Å, nous observons la présence de deux pics (Figure 114). Plus la taille moyenne des particules de l'échantillon est petite, plus le premier pic se décale vers la gauche tandis que le second reste fixe, ce qui se traduit par une séparation bien distincte des deux pics. Lorsque la taille augmente, la séparation entre le pic à 3,5 Å et ces pics est beaucoup plus prononcée avec un creux de plus en plus visible à 4 Å. Nous distinguons ici une nette séparation entre les échantillons recuits à 1000°C et 600°C et ceux recuit à 350°C et non recuit. L'échantillon recuit à 1000°C est composé de particules de taille suffisamment importante (> 20 nm) pour penser qu'il possède une structure semblable à la structure périodique tétragonale. L'échantillon recuit à 600°C, avec des particules d'environ 5-6 nm s'en approche fortement, laissant supposer que pour une telle taille, les particules sont bien cristallisées. Pour ces deux températures, les pics observés dans cette zone sont similaires à ceux observés pour la zircone tétragonale parfaite. Cette constatation est moins prononcée pour l'échantillon recuit à 350°C qui se rapproche davantage de l'échantillon en sortie d'autoclave qui possède un plus grand désordre. Les pics à 6,2 et 7,3 Å ne présentent plus l'évolution pourtant très clair, observé sur le pic à 3,5 Å.

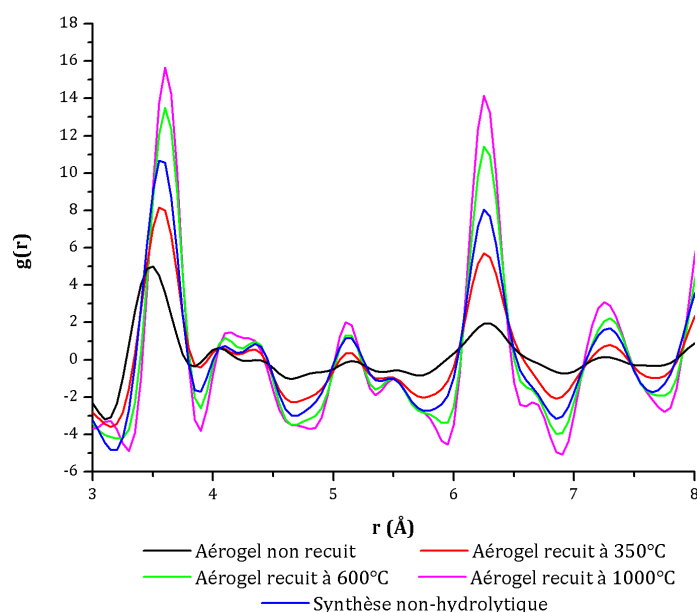


Figure 114 : Comparaison des PDF sur la zone de 3 à 8 Å des quatre aérogels et de l'échantillon NH.

L'échantillon issu de la synthèse non-hydrolytique possède des nanoparticules de l'ordre de 3 nm. Regardons maintenant si les informations structurales que nous obtenons à partir de sa PDF sont comparables aux PDF des aérogels présentant des particules de taille voisine, *i.e.* les aérogels recuits à 350°C et 600°C (Figure 115 et Figure

116). En regardant les PDF jusqu'à 30 Å, celles de l'échantillon NH et de l'aérogel recuit à 350°C semblent relativement proches. Les nanoparticules de ces échantillons possèderaient donc une structure moyenne semblable.

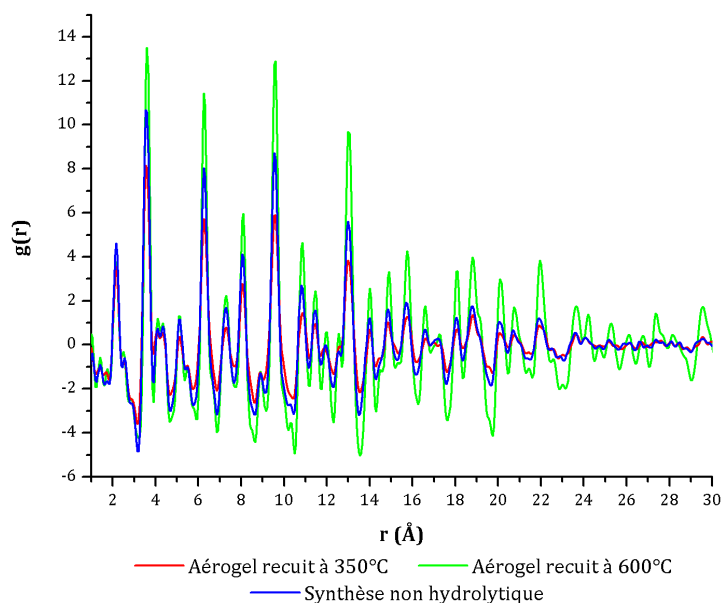


Figure 115 : Comparaison des PDF des aérogels recuits à 600°C et 350°C et de l'échantillon obtenu par voie non-hydrolytique entre 1 et 30 Å.

Cependant, si nous regardons les distances les plus courtes, sur une petite zone (de 1 à 7 Å), cette ressemblance n'est pas parfaite (Figure 116). Tout d'abord les intensités des pics ne sont pas identiques. De plus, il existe des zones dans lesquelles la structure de l'échantillon NH se rapproche plus de celle du recuit à 600°C. Notamment, dans la zone comprise entre 4 et 4,5 Å, le double épaulement est identique pour ces deux échantillons, alors que le recuit à 350°C voit son premier pic, à 4,1 Å se décaler vers la droite. Des différences apparaissent également aux pics à 5,1 et 5,5 Å, zone dans laquelle l'échantillon recuit à 350°C présente des pics de corrélation moins intenses.

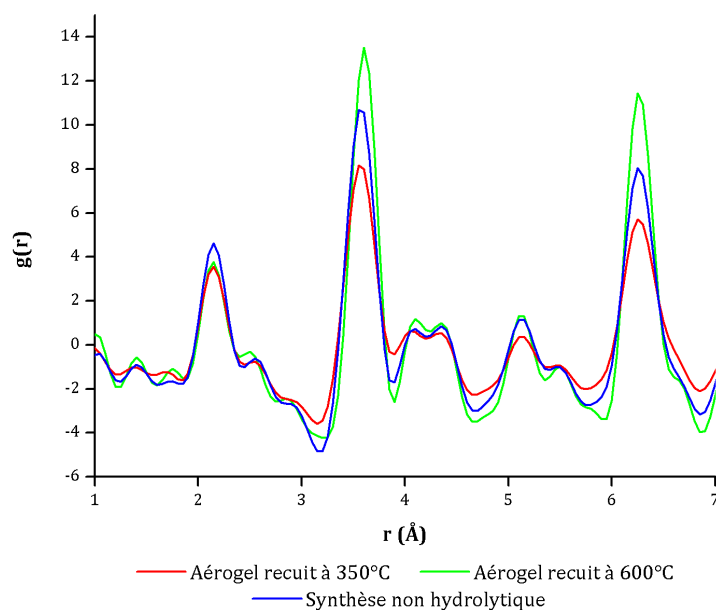


Figure 116 : Comparaison des PDF des aérogels recuits à 600°C et 350°C et de l'échantillon obtenu par voie non-hydrolytique entre 1 et 7 Å.

Nous mettons donc en évidence ici que l'échantillon recuit à 350°C et l'échantillon NH présente une taille moyenne de particules similaire et une allure de PDF globale identique, malgré le fait que l'échantillon NH possède également des caractéristiques structurales proche de l'échantillon recuit à 600°C.

Cette première étude qualitative a permis de mettre en évidence une modification structurale des nanocristaux en fonction de leur taille. Nous allons maintenant tenter de quantifier cette modification à l'aide d'affinements structuraux.

3. Affinements structuraux

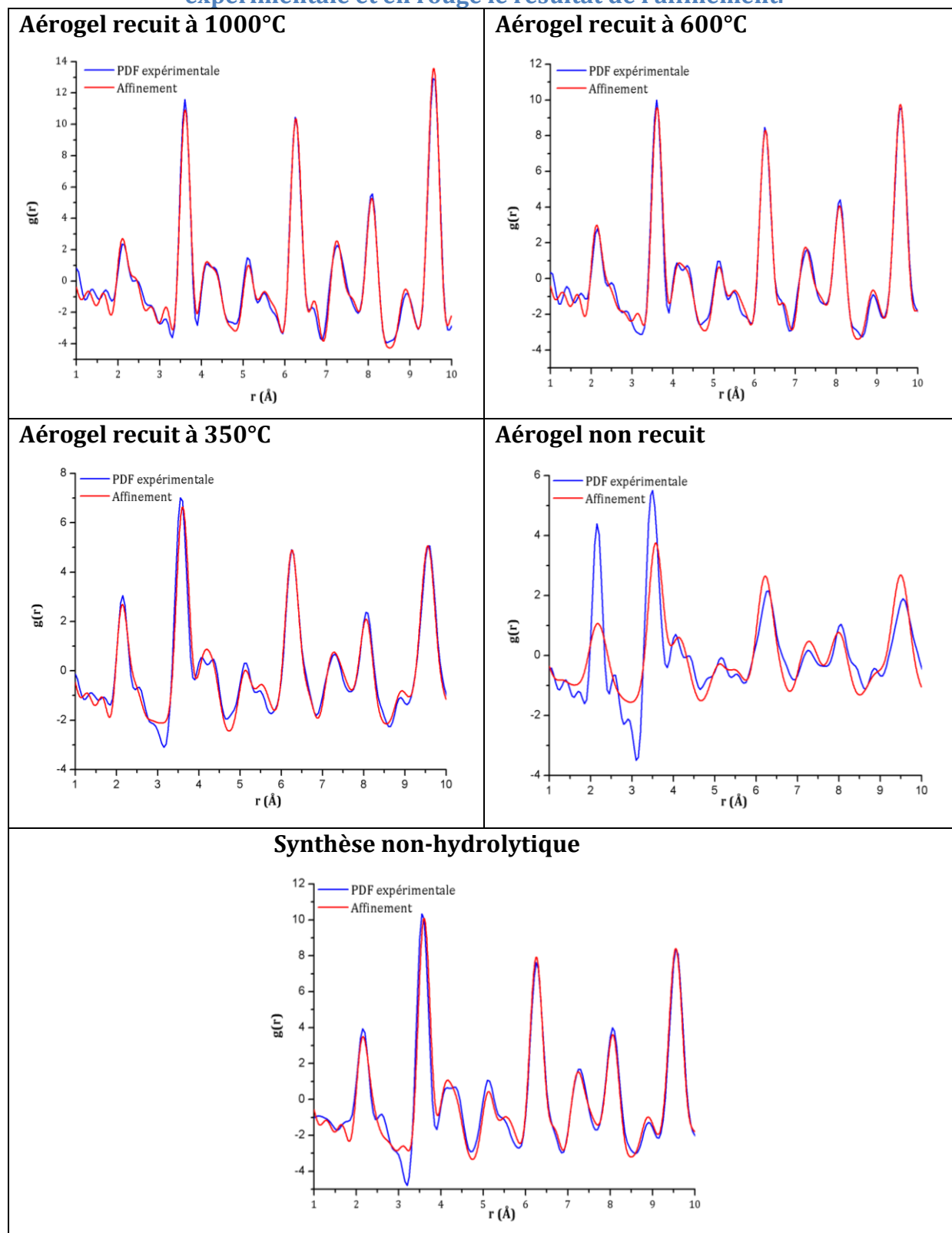
Malgré des résultats par diffraction des rayons X montrant la présence de raies caractéristiques de la variété tétragonale, nous venons de mettre en évidence, en comparant les différentes PDF, des particularités structurales dépendant de la taille des particules. Le modèle tétragonal présenté dans le Tableau 26 reste tout de même être le plus adéquat pour décrire la structure moyenne des échantillons. En effet, nous retrouvons bien deux pics entre 2,0 et 2,5 Å caractéristique des liaisons Zr-O, un pic intense vers 3,6 Å caractéristique des distances Zr-Zr, deux pics entre 4 et 5 Å pour les distances Zr-O et à nouveau des pics entre 5,1 et 5,3 Å associés aux paramètres de maille. Nous avons donc conservé le modèle tétragonal pour réaliser des affinements

structuraux à l'aide de PDFFIT [82] mais également avec une méthode d'affinement pic par pic [83].

a) Affinements avec PDFFIT

Les affinements réalisés sur l'ensemble des échantillons dans une zone de 1 à 10 Å sont présentés dans le Tableau 30. Dix paramètres ont été affinés : les paramètres de maille a et c , la position z de l'oxygène, les cinq facteurs de déplacement atomique, le facteur d'échelle et la taille des particules.

Tableau 30 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-10 Å, des données des aérogels recuits et non recuit et de l'échantillon NH. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.



Ce tableau nous montre une nette diminution de la qualité de l'affinement lorsque la taille des particules décroît. En effet, l'affinement réalisé sur l'échantillon recuit à 1000°C permet de reproduire très correctement la fonction de distribution de paires expérimentale. Les légères différences observées peuvent être dues à l'utilisation par le logiciel PDFFIT de l'approximation de Warren, Krutter et Morningstar (*cf.* Chapitre II). Même si nous remarquons quelques différences plus marquées, il en est de même pour l'échantillon recuit à 600°C. Par contre, les PDF obtenues après un affinement réalisé sur la PDF de l'échantillon recuit à 350°C et celle de l'échantillon NH (de tailles moyennes similaires) sont déjà plus éloignées des résultats expérimentaux. Cela sera plus visible dans les pages suivantes.

Enfin l'affinement de la PDF de l'échantillon non recuit, *i.e.* possédant les tailles de cristallites les plus faibles, il est clairement de mauvaise qualité. Les intensités et positions des pics de corrélation sont mal reproduites, notamment pour les distances inférieures à 5 Å.

Ces premières figures nous donnent déjà quelques informations sur la structure des particules et notamment le fait qu'il soit difficile de reproduire la PDF de l'échantillon possédant les particules les plus petites (< 2 nm) en utilisant le modèle tétragonal. Afin d'obtenir des informations plus précises sur la structure (paramètres de maille et position des atomes d'oxygène) et la qualité des affinements, il est intéressant maintenant de se concentrer sur des zones d'affinement plus étroites.

- **Aérogel recuit à 1000°C :**

Nous avons réalisé dans un premier temps un affinement de la PDF de cet échantillon sur la zone 5-20 Å (Figure 117). Ce type d'affinement permet de ne pas considérer la structure locale et d'être de ce fait plus sensible à la structure moyenne.

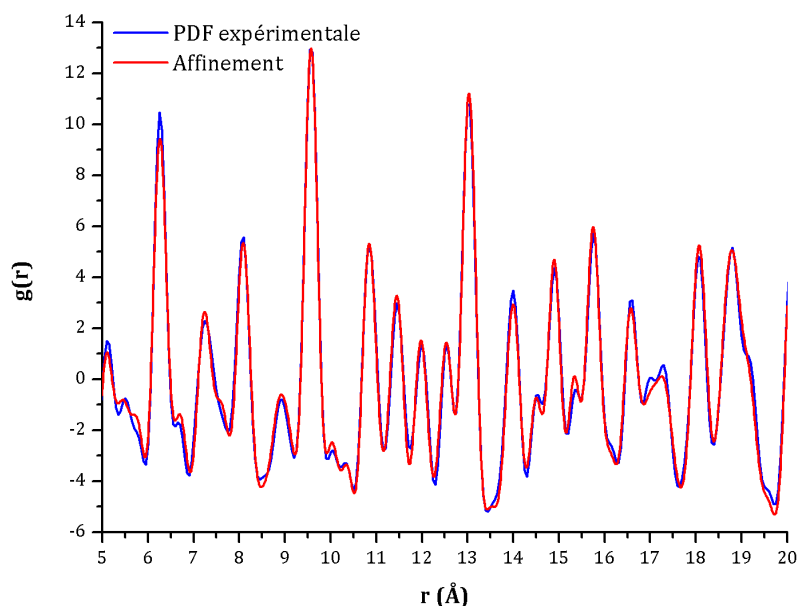


Figure 117 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 5-20 Å, des données de l'aérogel recuit à 1000°C. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

La bonne qualité de cet affinement, déjà observée précédemment, est confirmée. Les paramètres structuraux affinés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 31 : Paramètres structuraux affinés pour l'échantillon recuit à 1000°C.

Paramètres	Résultats de l'affinement	ZrO ₂ tétragonale [129]
Paramètre de maille a	3,59 Å	3,64 Å
Paramètre de maille c	5,16 Å	5,27 Å
Rapport $c/(a\sqrt{2})$	1,015[5]	1,024
Position z de l'oxygène	0,69	0,685

Faisons une remarque sur les incertitudes. Nous n'avons pas pu estimer par la méthode des moindres carrés les incertitudes sur nos paramètres affinés car les incertitudes de nos PDF ne sont pas calculées. Mais nous pouvons penser que considérer le centième de Å sur a et c est raisonnable.

Les paramètres structuraux sont cohérents avec la description d'une structure tétragonale à savoir notamment un rapport $c/(a\sqrt{2})$ légèrement supérieur à 1. Cette tétragonalité semble par contre légèrement inférieure à celle de la référence [129] tandis que la position z est légèrement supérieure. Il est maintenant intéressant de vérifier si les paramètres structuraux ainsi obtenus permettent d'expliquer la structure à une échelle plus locale, en comparant la PDF expérimentale sur [1-7 Å] et celle calculée avec ces paramètres. Ceci est illustré sur la Figure 118.

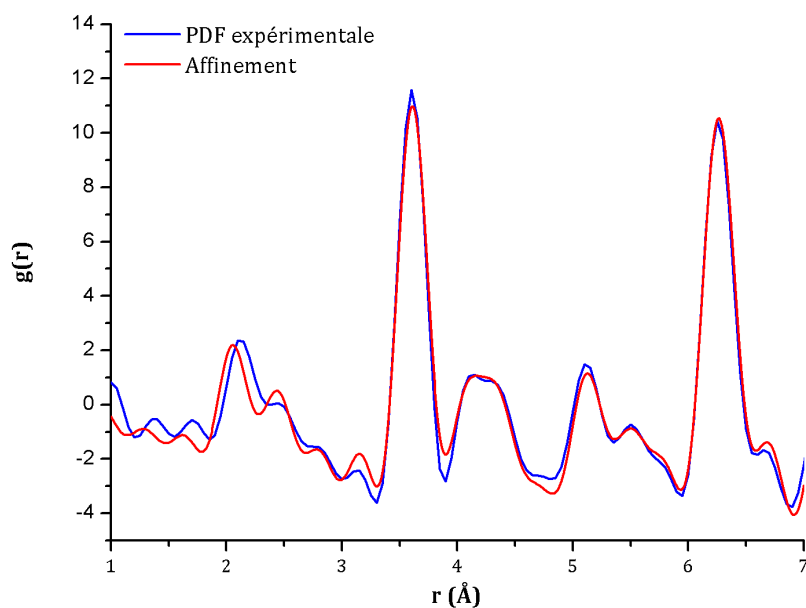


Figure 118 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'aérogel recuit à 1000°C, en fixant les paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement sur la zone 5-20 Å (Tableau 31). En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Les paramètres structuraux établis précédemment permettent globalement d'expliquer la PDF sur une zone de plus courtes distances. On peut noter un léger décalage du premier pic calculé vers les trop faibles valeurs de r . Les différences observées entre la PDF calculée et la PDF expérimentale, notamment entre 2 et 3 Å peuvent être atténuées en affinant légèrement les paramètres structuraux. Le nouvel affinement ainsi que les nouveaux paramètres sont présentés sur la Figure 119. Bien que l'affinement soit meilleur, nous voyons que les nouveaux paramètres affinés sont peu différents des paramètres obtenus dans la zone 5-20 Å. Cela montre que notre affinement initial permet d'expliquer l'ensemble de la PDF de l'échantillon recuit à 1000°C.

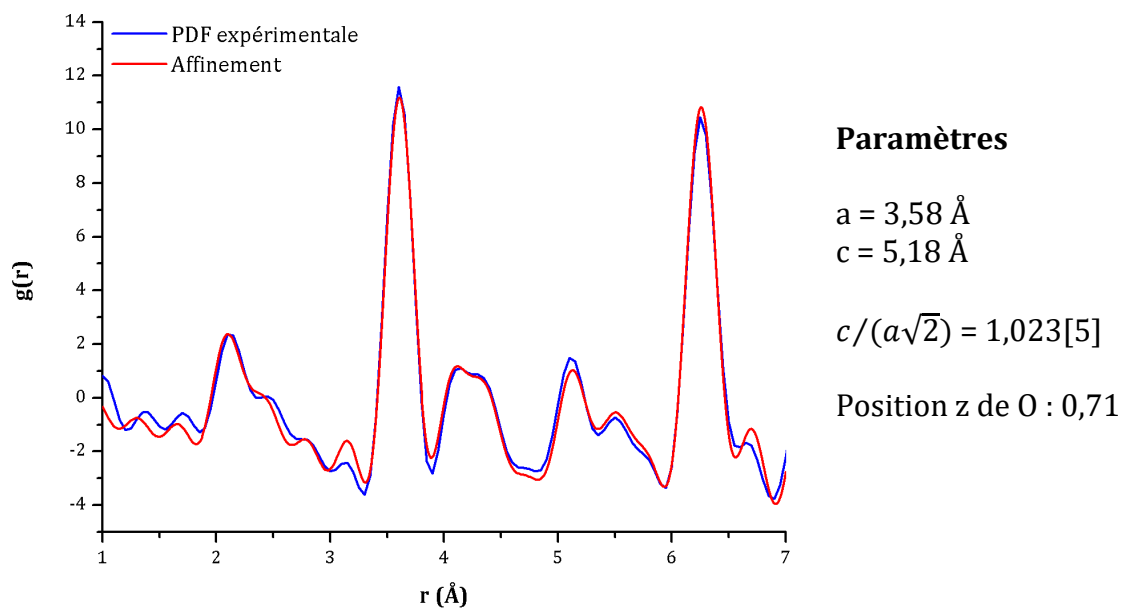


Figure 119 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'aérogel recuit à 1000°C et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

▪ **Aérogel recuit à 600°C :**

Nous effectuons le même type d'étude sur l'échantillon recuit à 600°C. Tout d'abord, l'affinement réalisé entre 5 et 20 Å ainsi que les paramètres structuraux associés sont indiqués sur la Figure 120.

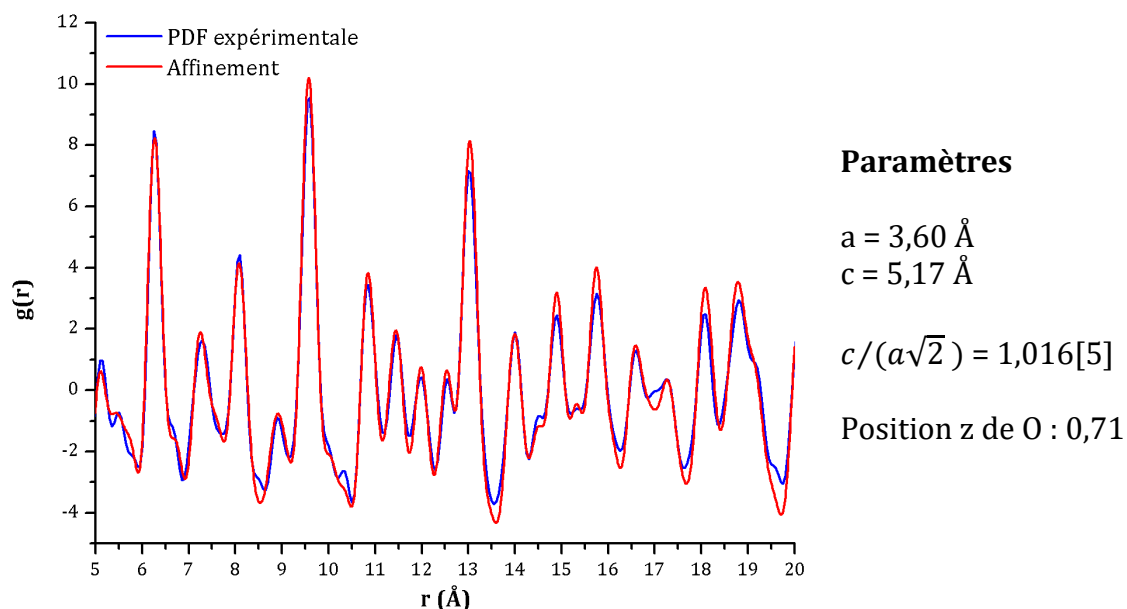


Figure 120 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 5-20 Å, des données de l'aérogel recuit à 600°C et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Comme pour l'échantillon recuit à 1000°C, l'affinement à partir du modèle tétragonal est correct, conduisant à des paramètres de maille cohérents. Ces derniers ont tous les deux augmenté par rapport au recuit à 1000°C et le rapport $c/(a\sqrt{2})$ n'a pratiquement pas évolué. Sur la zone des courtes distances (1-7 Å), les paramètres obtenus permettent de reproduire la PDF expérimentale mais un léger affinement est tout de même nécessaire. Les résultats de cet affinement sont présentés sur la figure suivante :

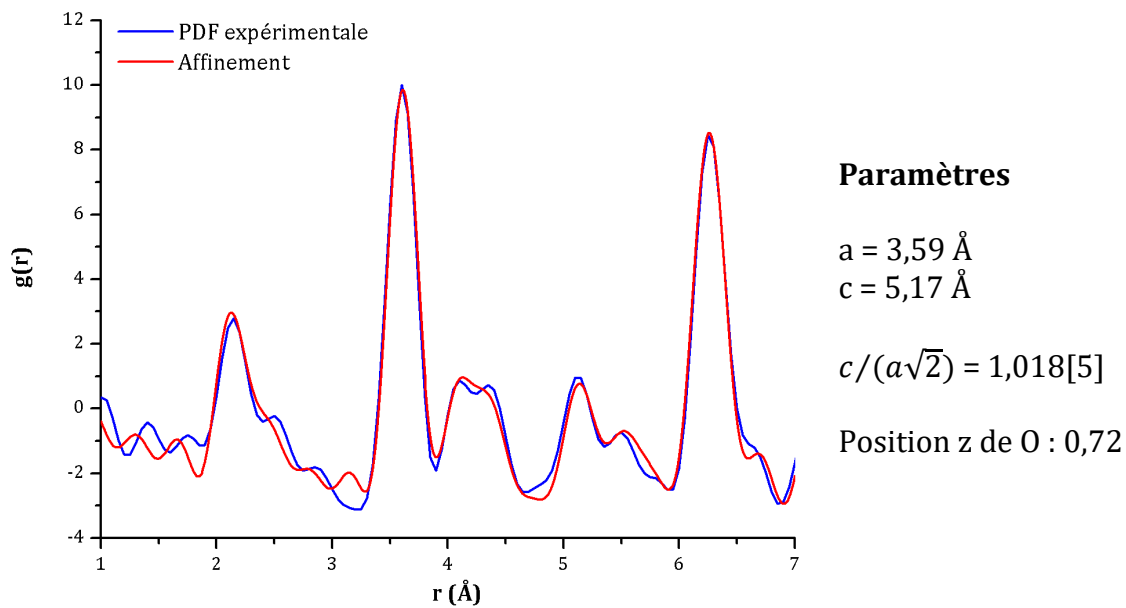


Figure 121 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'aérogel recuit à 600°C et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Les résultats restent encore relativement corrects. Les paramètres de maille obtenus et la position z de l'oxygène sont peu différents de ceux trouvés pour la zone 5-20 Å.

▪ **Aérogel recuit à 350°C :**

Les résultats de l'affinement dans la zone 5-20 Å sont présentés sur la Figure 122. Une nouvelle fois, l'affinement donne un résultat correct bien que quelques imperfections soient plus marquées que pour les échantillons ayant subi un recuit plus important, notamment la zone après 16 Å. Dans l'incertitude estimée, le rapport $c/(a\sqrt{2})$ est plus faible et proche de 1, caractéristique d'une métrique moins tétragonale.

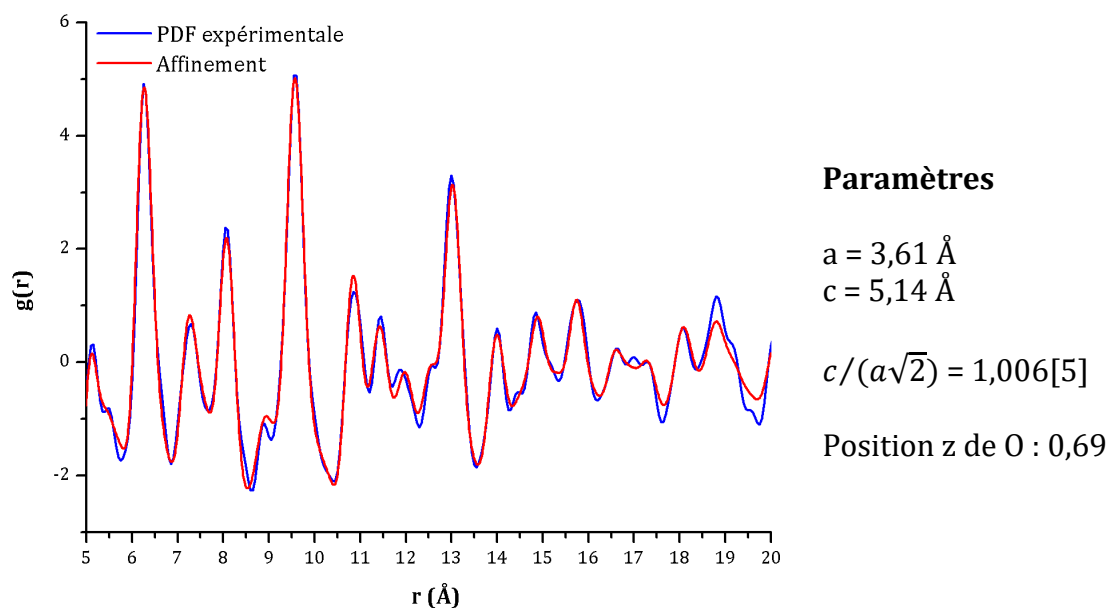


Figure 122 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 5-20 Å, des données de l'aérogel recuit à 350°C et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

L'accord sur la zone 1-7 Å (Figure 123) avec ces paramètres structuraux sur la zone est cette fois nettement moins bonne que précédemment. Notamment, nous voyons un décalage important des pics à 2,1 et 3,5 Å.

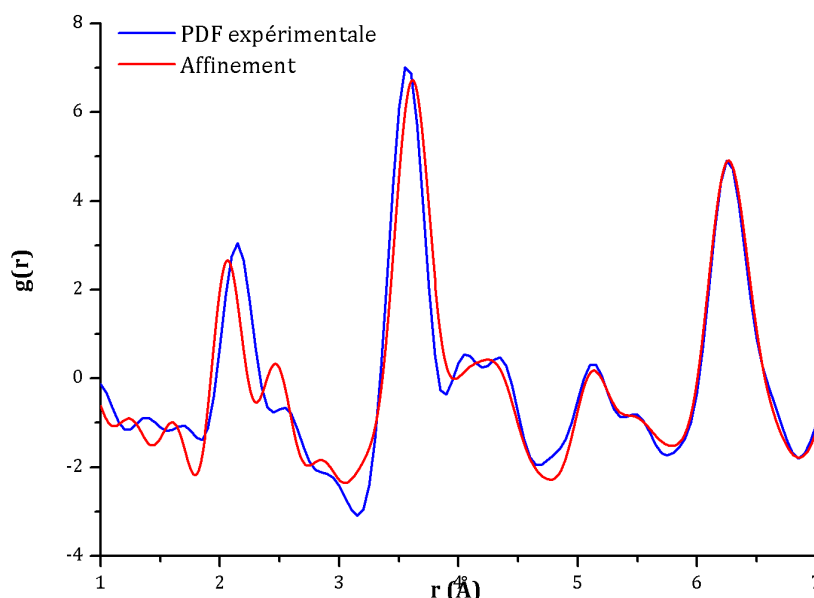


Figure 123 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'aérogel recuit à 350°C, en fixant les paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement sur la zone 5-20 Å (Figure 122). En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Seules la position et l'intensité du pic à 6,3 Å sont fidèlement reproduites. En affinant cette zone, nous pouvons nous attendre à ce que les paramètres évoluent plus

fortement que ce que nous avons observé pour les plus hauts recuits. Ceci est illustré sur la Figure 124.

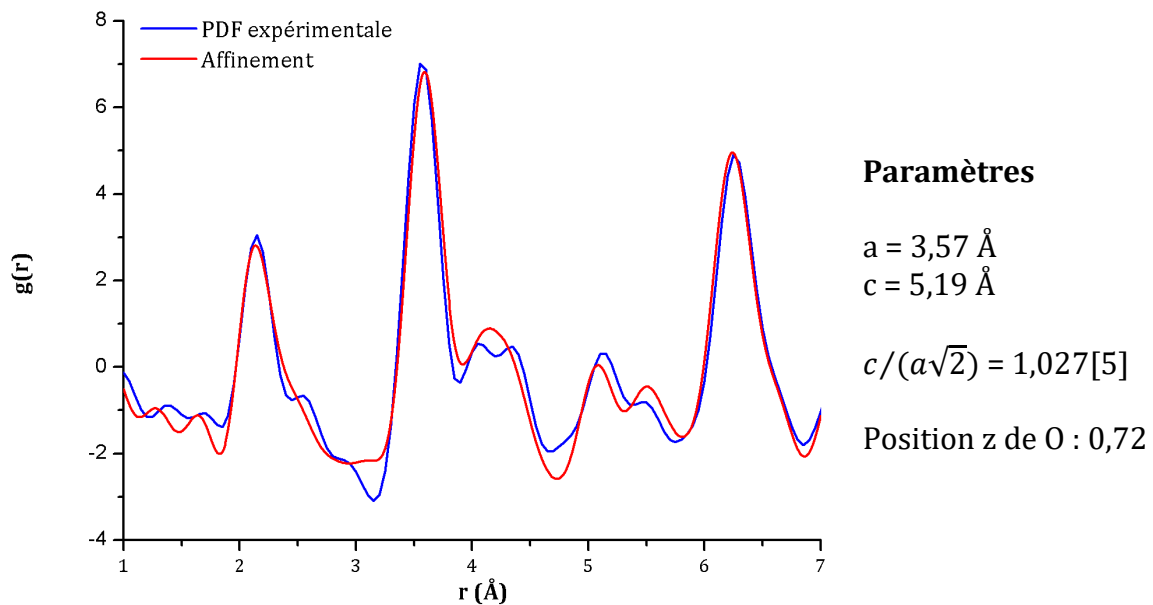


Figure 124 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'aérogel recuit à 350°C et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

L'affinement obtenu sur la zone 1-7 Å est meilleur que précédemment, les pics à 2,2 et 3,6 Å sont mieux reproduits, mais il présente encore des imperfections marquées sur les positions et formes des pics. De plus, cet affinement s'accompagne d'un changement des paramètres de maille plus conséquent que pour les autres échantillons. En effet, le paramètre a a diminué d'environ 0,04 Å, ce qui représente plus de trois fois la diminution observée dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C. Le paramètre de maille c , quant à lui, a augmenté de 0,05 Å, ce qui est également plus important que précédemment. La position z de l'oxygène varie également puisqu'elle passe de 0,69 à 0,72.

Avec cet échantillon, nous commençons à mettre en évidence les limites du modèle tétragonal lorsque la taille des cristallites devient très faible.

Avant d'étudier le cas de l'aérogel non recuit, qui contient les cristallites les plus petites, nous nous intéressons à l'échantillon NH issu de la synthèse non-hydrolytique, car celui-ci possède des nanoparticules de taille moyenne similaire à l'échantillon recuit à 350°C.

▪ **Echantillon NH :**

L'affinement de la PDF de cet échantillon ainsi que les paramètres structuraux retenus pour la zone 5-20 Å sont présentés sur la Figure 125.

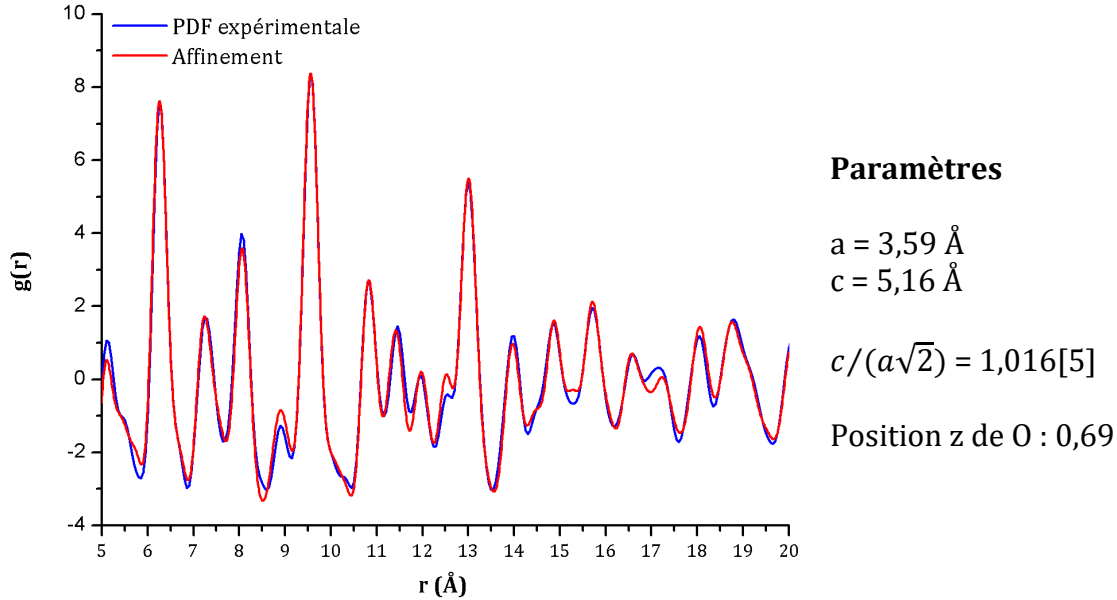


Figure 125 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 5-20 Å, des données de l'échantillon NH et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Il est intéressant de remarquer que l'affinement de cet échantillon semble de meilleure qualité que celui de l'échantillon recuit à 350°C. La zone après 16 Å en particulier est mieux reproduite. Les différences observées entre les échantillons NH et recuit à 350°C peuvent s'expliquer par des distributions en taille différentes. En effet, l'échantillon NH présente des nanoparticules de distribution en taille étroite, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon recuit à 350°C. Par conséquent, la présence de particules de faible taille, présentant un désordre plus prononcé, influence l'allure de la PDF.

Comme pour les autres échantillons, nous regardons la zone 1-7 Å avec les paramètres obtenus précédemment (Figure 126).

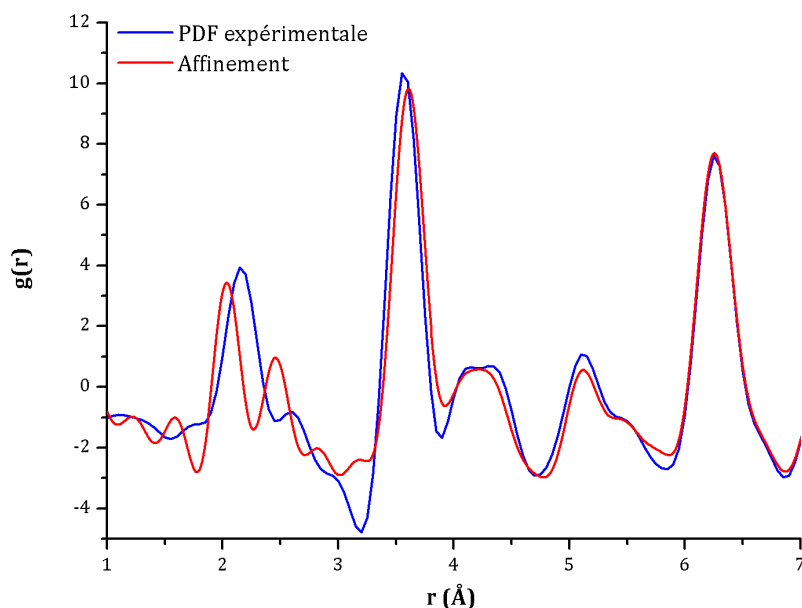


Figure 126 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'échantillon NH, en fixant les paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement sur la zone 5-20 Å (Figure 125). En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Bien que les paramètres obtenus permettent de décrire la structure moyenne de l'échantillon NH, nous voyons que l'accord n'est pas bon pour les plus courtes distances et notamment pour reproduire le pic à 2,2 Å. Nous procédons donc à un nouvel affinement sur la zone 1-7 Å, présenté sur la Figure 127.

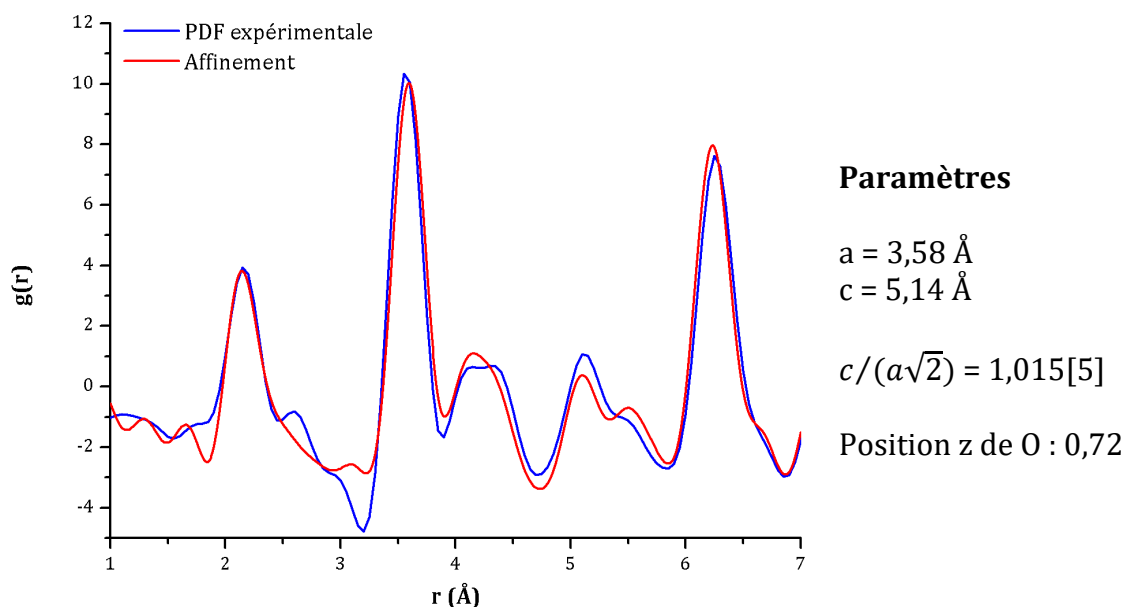


Figure 127 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'échantillon NH et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Nous voyons que ce nouvel affinement a conduit à des paramètres de maille peu différents des paramètres obtenus sur une zone plus large. De plus, la position z a clairement varié.

Nous allons maintenant aborder le cas de l'aérogel non recuit, dont l'affinement sur la zone 1-10 Å n'avait pas montré de bons résultats (Tableau 30).

▪ **Aérogel non recuit :**

L'affinement réalisé sur la zone 5-20 Å est montré sur la Figure 128.

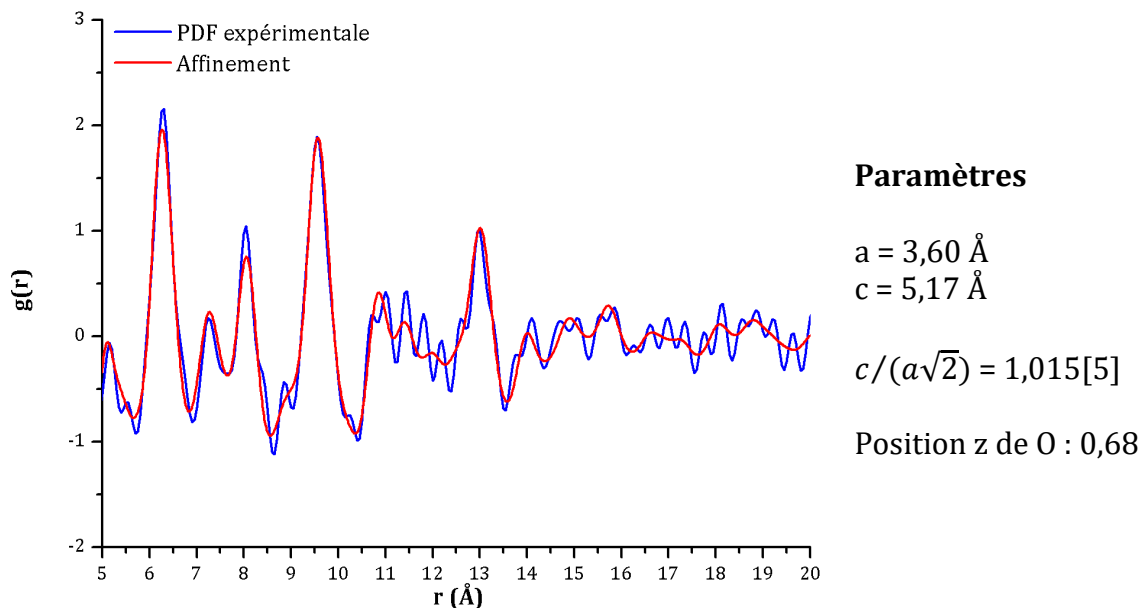


Figure 128 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 5-20 Å, des données de l'échantillon non recuit et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

L'affinement de la PDF est de qualité moins bonne que pour les échantillons précédents mais nous arrivons tout de même à reproduire l'enveloppe globale de la PDF. Cela est en accord avec le diagramme de diffraction RX décrivant la variété tétragonale. Par contre en procédant comme avec les échantillons précédents, nous constatons que les paramètres obtenus ne permettent plus du tout d'expliquer la zone 1-7 Å (Figure 129).

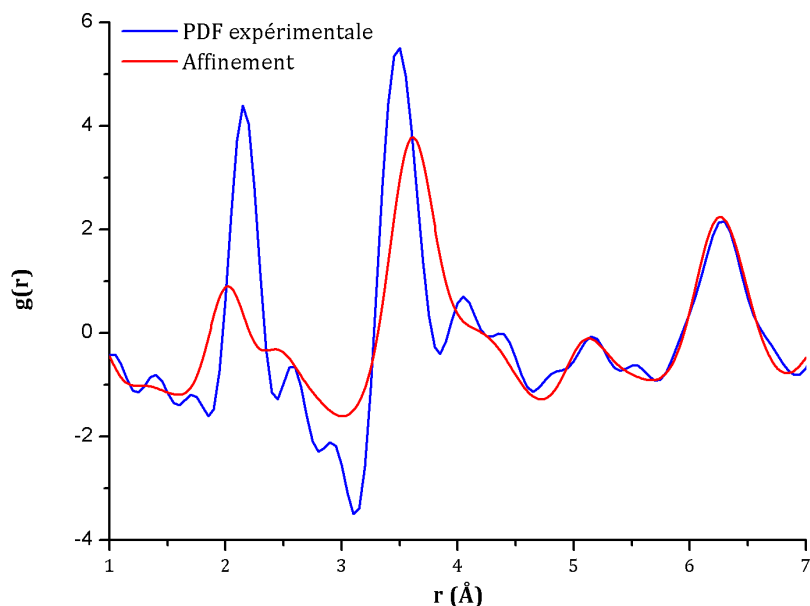


Figure 129 : Affinement réalisé avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'échantillon non recuit, en fixant les paramètres structuraux obtenus lors de l'affinement sur la zone 5-20 Å (Figure 125). En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Un affinement sur cette zone, 1-7 Å, permet d'améliorer le résultat, mais celui-ci reste néanmoins de qualité relativement mauvaise, comme nous pouvons le constater sur la Figure 130. De plus, la position z de l'oxygène varie très fortement.

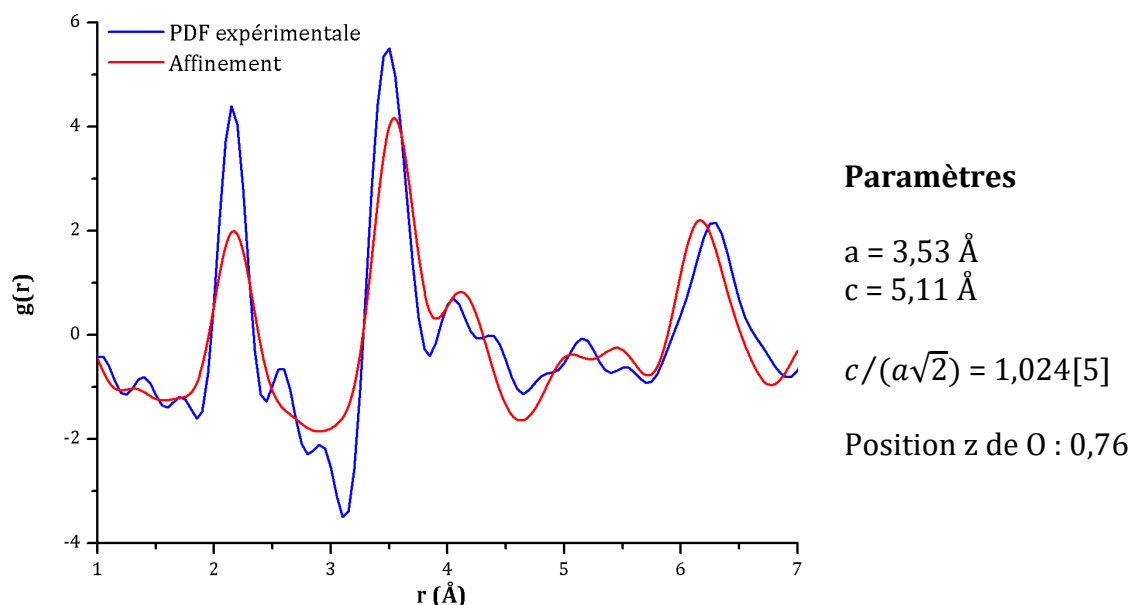


Figure 130 : Affinement avec un modèle tétragonal, sur la zone 1-7 Å, des données de l'échantillon non recuit et paramètres obtenus. En bleu, la PDF expérimentale et en rouge le résultat de l'affinement.

Les affinements réalisés avec PDFFIT ont montré que le modèle tétragonal permet de décrire les échantillons les plus recuits à 1000°C et à 600°C mais qu'il fournit des

résultats moins satisfaisants pour les échantillons NH, recuit à 350°C et non recuit. En ce qui concerne ces derniers échantillons, les résultats des affinements effectués sur l'ordre à courte distance (zone 1-7 Å) sont différents de ceux des affinements effectués sur l'ordre à plus longue distance avec une variation de la position z importante. Cela montre que l'ordre local de ces nanocristaux n'est pas correctement décrit par leur structure moyenne.

Il est malheureusement difficile d'aller plus loin avec une telle méthode. En effet, il est nécessaire d'avoir un modèle structural plus adéquat pour décrire la structure, ce que nous n'avons évidemment pas. Une possibilité pourrait consister à affiner une super-maille de symétrie plus basse que la zircone tétragonale (*cf.* Chapitre I) mais une telle procédure engendre un nombre de paramètres à affiner selon nous beaucoup trop important. Nous avons donc décidé d'utiliser une méthode de traitement pic par pic décrite dans le paragraphe qui suit. Elle permet d'obtenir des informations structurales plus pertinentes sur nos échantillons.

b) Affinements pic par pic

Nous avons utilisé pour cela un programme développé au laboratoire [83]. Le principe consiste à décomposer une zone réduite de la PDF en choisissant le minimum de pics permettant d'expliquer la PDF expérimentale. Nous avons choisi une zone entre 1 et 6,8 Å car elle contient les informations sur la structure locale des nanocristaux et ne présente pas une superposition des pics trop importante. Comme expliqué au chapitre II, la position et l'intensité de chaque pic est libre durant l'affinement. Par contre les largeurs des pics sont contraintes par une relation affine. Dans notre cas, il a été nécessaire de considérer 12 pics libres et un pic fixé, soit 24 paramètres affinés.

Entre 2,0 et 2,5 Å, la structure périodique présente deux pics Zr-O que nous avons pris en compte dans notre affinement. De la même manière, bien qu'un seul pic soit visible à 3,6 Å, il correspond en réalité à 2 distances Zr-Zr induites par la distorsion du réseau de la variété tétragonale. Il a donc été nécessaire de considérer deux pics dans notre programme afin d'obtenir une largeur du pic à 3,6 Å cohérente avec les PDF expérimentales. En procédant de cette manière, nous obtenons un total de 13 pics entre 1 et 6,8 Å correspondant à 4 pics Zr-Zr, 8 pics Zr-O et 1 pic O-O. Les intensités et positions de chaque pic sont libres et seule leur largeur est contrainte. La position et

l'intensité du pic O-O sont fixées car ce pic de faible intensité n'est utilisé que pour permettre un meilleur affinement.

Les expressions des évolutions affines des largeurs pour chaque échantillon sont indiquées dans le tableau suivant :

Aérogel recuit à 1000°C	$0,009 r + 0,054$
Aérogel recuit à 600°C	$0,009 r + 0,054$
Aérogel recuit à 350°C	$0,017 r + 0,054$
Aérogel non recuit	$0,017 r + 0,054$
Echantillon NH	$0,010 r + 0,054$

Les ordonnées à l'origine sont toutes identiques et seules les pentes ont dû être ajustées pour obtenir un bon affinement. Nous pouvons déjà préciser que plus la pente augmente plus la largeur des pics augmente, ce que nous pouvons interpréter comme une augmentation du désordre dans la structure.

Les affinements ainsi réalisés sur les cinq échantillons sont présentés sur les Figure 131 à Figure 135.

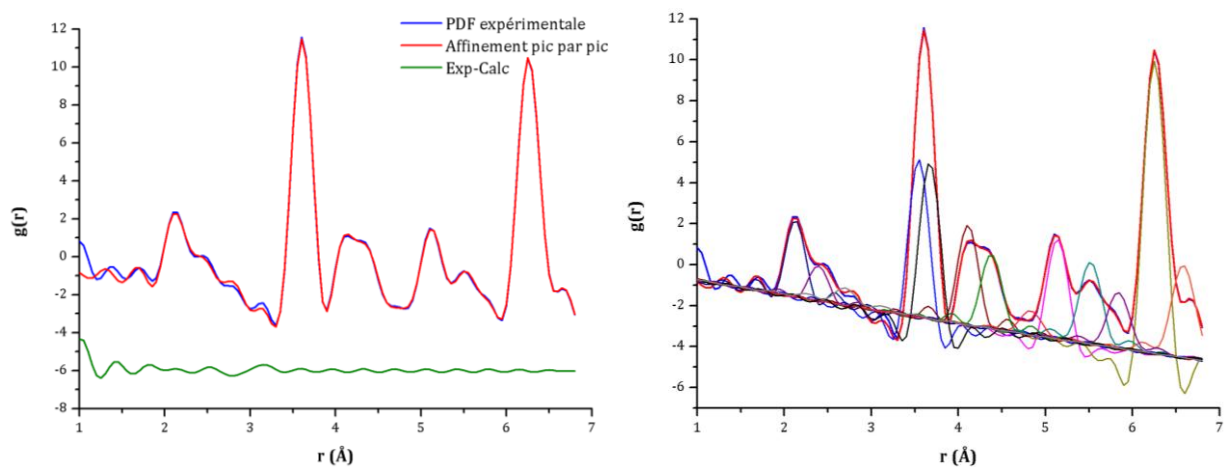


Figure 131 : Affinement pic par pic sur l'échantillon recuit à 1000°C. A gauche, en rouge, la PDF calculée, en bleu la PDF expérimentale. A droite, le détail de la composition de la PDF en 13 pics.

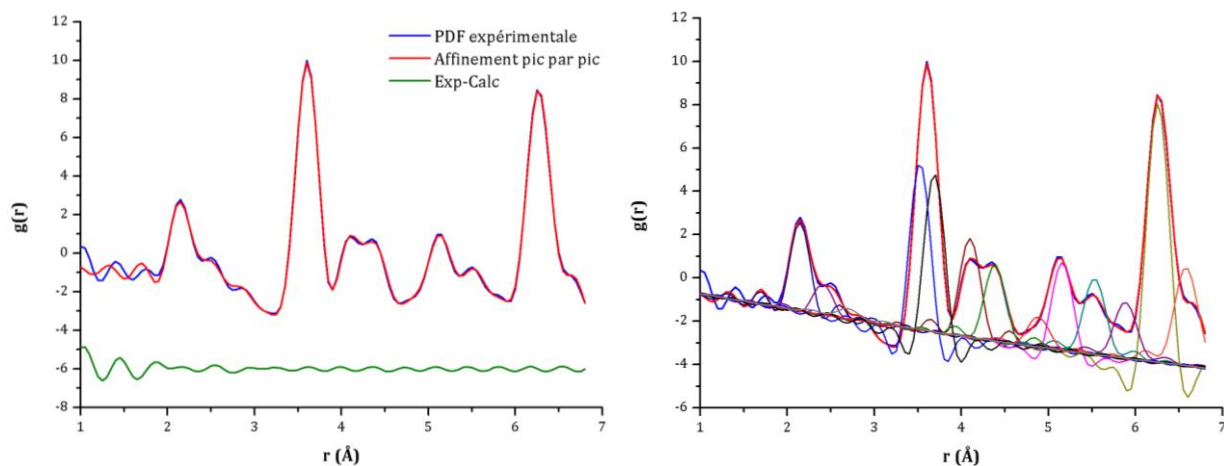


Figure 132 : Affinement pic par pic sur l'échantillon recuit à 600°C. A gauche, en rouge, la PDF calculée, en bleu la PDF expérimentale. A droite, le détail de la composition de la PDF en 13 pics.

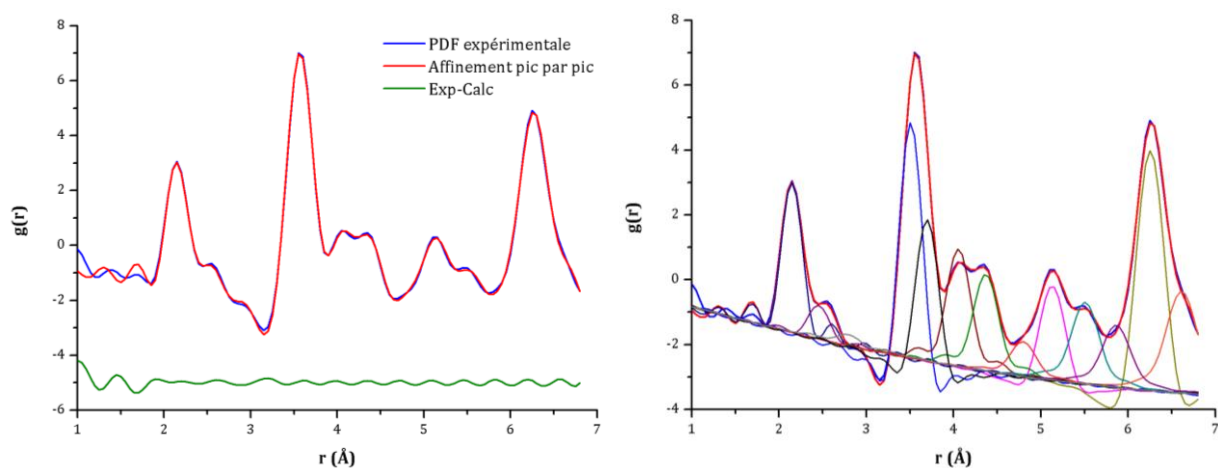


Figure 133 : Affinement pic par pic sur l'échantillon recuit à 350°C. A gauche, en rouge, la PDF calculée, en bleu la PDF expérimentale. A droite, le détail de la composition de la PDF en 13 pics.

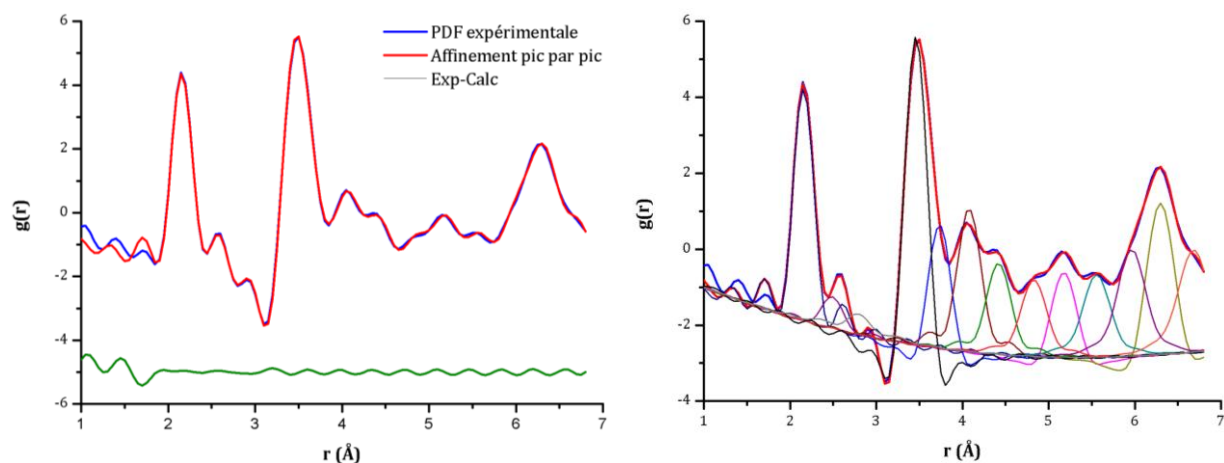


Figure 134 : Affinement pic par pic sur l'échantillon non recuit. A gauche, en rouge, la PDF calculée, en bleu la PDF expérimentale. A droite, le détail de la composition de la PDF en 13 pics.

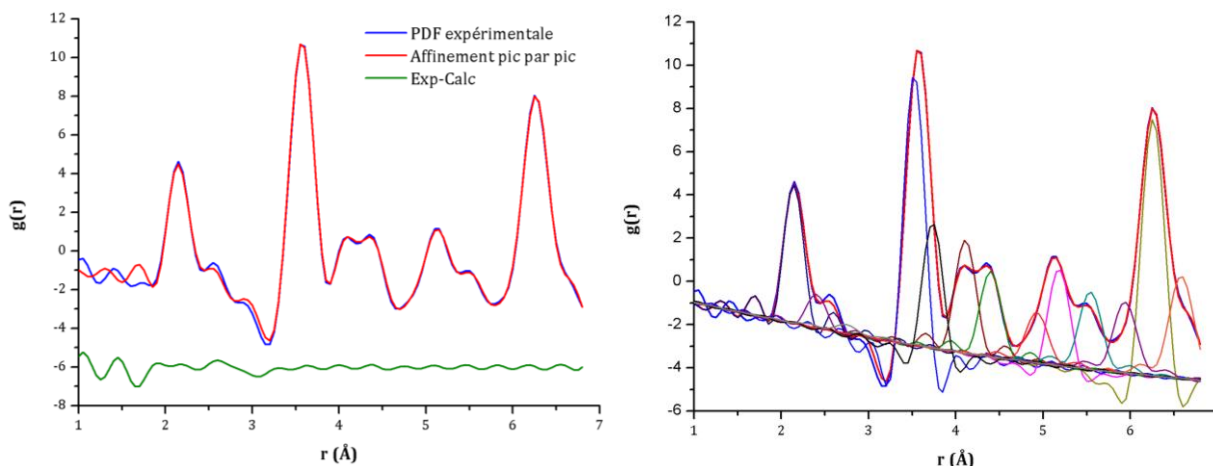


Figure 135 : Affinement pic par pic sur l'échantillon NH. En rouge, le résultat de l'affinement se superpose à la PDF expérimentale (en bleu).

Nous voyons que les affinements reproduisent parfaitement les PDF expérimentales, si bien que les PDF calculées et expérimentales sont quasiment confondues. En regardant alors les positions et intensités de chacun de ces pics, nous avons une information intéressante sur la structure des nanoparticules selon leur taille. Le Tableau 32 répertorie les positions et intensités des pics les plus intéressants pour cette étude : les pics entre 2,0 et 2,5 Å qui représentent les liaisons Zr-O ((Zr-O)1 et (Zr-O)2), les deux pics Zr-Zr ((Zr-Zr)1 et (Zr-Zr)2) se trouvant autour de 3,6 Å et enfin le pic Zr-Zr ((Zr-Zr)3) vers 5,15 Å qui, pour une structure périodique tétragonale, représente la valeur du paramètre de maille c .

Tableau 32 : Positions (en Å) et intensités des pics pour chaque échantillon considéré.

		(Zr-O)1	(Zr-O)2	(Zr-Zr)1	(Zr-Zr)2	(Zr-Zr)3
Aérogel recuit à 1000°C	Position	2,13	2,39	3,54	3,67	5,14
	Intensité	0,88	0,41	2,00	2,01	1,43
Aérogel recuit à 600°C	Position	2,15	2,41	3,52	3,69	5,16
	Intensité	1,00	0,35	2,12	2,04	1,29
Aérogel recuit à 350°C	Position	2,15	2,47	3,51	3,70	5,13
	Intensité	1,36	0,32	2,75	1,71	1,53
Aérogel non recuit	Position	2,16	2,49	3,46	3,74	5,18
	Intensité	1,99	0,29	3,71	1,60	1,65
Echantillon NH	Position	2,14	2,40	3,52	3,74	5,18
	Intensité	1,68	0,41	3,88	1,83	1,72

Intéressons-nous dans un premier temps aux liaisons caractérisées par les distances (Zr-O)1 et (Zr-O)2. Quel que soit l'échantillon considéré, la position du premier pic, (Zr-O)1 est toujours supérieure à la distance obtenue dans la structure périodique

(2,06 Å). De plus, comme nous l'avons observé lors de l'étude qualitative des PDF expérimentale, la première distance augmente légèrement lorsque la taille des cristallites diminue. Elle passe ainsi de 2,13 à 2,16 Å entre l'échantillon recuit à 1000°C et celui non recuit. Bien que nous n'ayons pas d'estimation des incertitudes (pour les mêmes raisons qu'avec PDFFIT), nous pouvons raisonnablement penser que cette différence bien que faible, est significative car en jouant manuellement sur les positions, nous dégradons l'affinement. La distance (Zr-O)₂ augmente également lorsque la taille des particules diminue, mais de manière plus marquée (de 2,39 à 2,49 Å). Il y a donc un allongement de la liaison Zr-O au sein du système lorsque la taille devient faible. Les positions de ces pics dans le cas de l'échantillon NH se trouvent entre celles des échantillons recuits à 600°C et 350°C, ce qui est en accord avec les observations précédentes.

De plus, la PDF de la structure périodique tétragonale nous montre que les deux pics caractéristiques des liaisons Zr-O possèdent une intensité équivalente (Tableau 26). Si nous traçons le rapport d'intensité des deux pics dans le cas de nos échantillons, ce n'est pas ce que nous observons (Figure 136). En effet, le rapport d'intensité est très élevé pour l'aérogel non recuit (rapport 7 :1) et diminue lorsque la taille des cristallites augmente (rapport 2 :1). Il semble d'ailleurs tendre vers le rapport observé pour la structure tétragonale (rapport 1 :1).

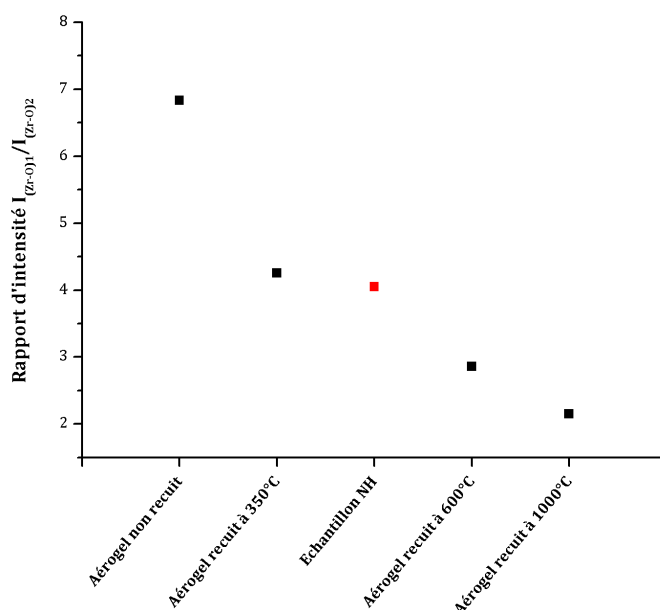


Figure 136 : Rapport des intensités $I_{(Zr-O)1} / I_{(Zr-O)2}$. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

L'écart entre les deux positions (Zr-O)1 et (Zr-O)2 nous livre également une information (Figure 137). Nous savons que dans le cas d'un système cubique, cet écart doit être nul. Ici, il vaut 0,34 Å pour l'aérogel non recuit, diminue pour l'aérogel recuit à 350°C (0,31 Å) puis se stabilise à 0,26 Å pour les aérogels recuits à 600 et 1000°C. En ce qui concerne l'échantillon NH, il est plus proche dans ce cas des clusters fortement recuits. Bien que l'on observe une diminution de cet écart lorsque la taille des particules augmente, il tend vers une valeur non nulle. Celle-ci est légèrement plus faible que la valeur théorique de la structure tétragonale (0,40 Å).

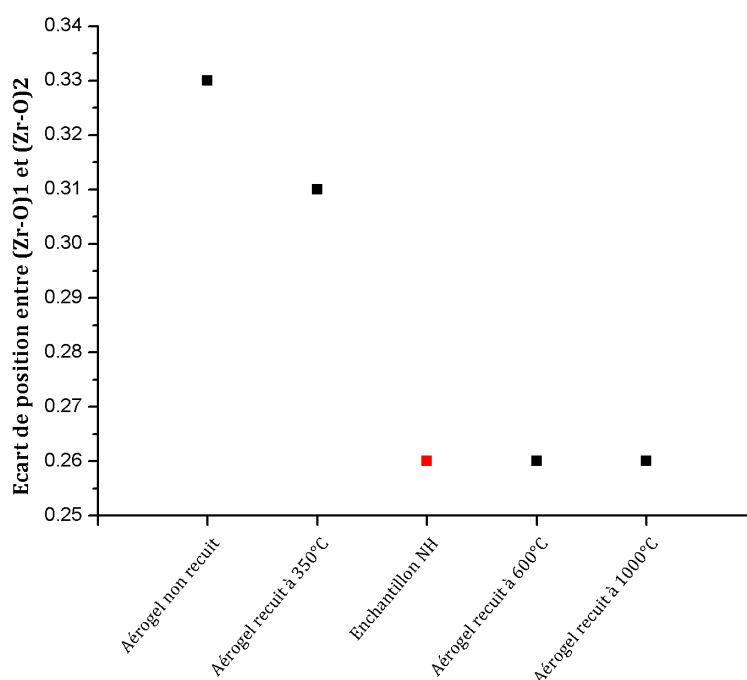


Figure 137 : Écart de position entre (Zr-O)1 et (Zr-O)2. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

En ce qui concerne les distances (Zr-Zr)1 et (Zr-Zr)2, nous voyons également des variations avec la taille des particules. L'intensité du premier pic, (Zr-Zr)1 augmente lorsque la taille des particules diminue, passant ainsi de 2,00 (aérogel recuit à 1000°C) à 3,71 (aérogel non recuit), tandis que sa position se décale vers des valeurs plus faibles (de 3,54 à 3,46 Å). Pour la même évolution en taille de cristallite, le deuxième pic, quant à lui, voit son intensité diminuer et sa position se décaler vers des valeurs plus élevées. Il y a donc une séparation des deux pics Zr-Zr, ce qui peut expliquer l'élargissement observé sur le pic représentant la somme de ces deux distances, et son décalage vers des distances plus faibles (Figure 138). Cette écart de position entre (Zr-Zr)1 et (Zr-Zr)2 est caractéristique de la distorsion du réseau nanocristallin. Celle-ci est d'autant plus

marquée que la taille des particules est faible. Une nouvelle fois, nous voyons que l'échantillon NH s'intègre parfaitement entre les échantillons recuits à 350°C et 600°C.

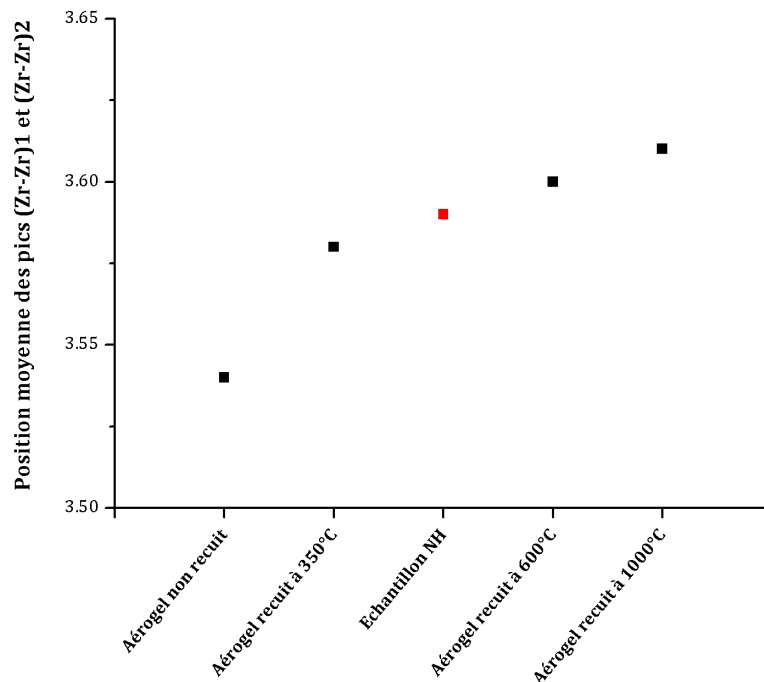


Figure 138 : Position moyenne des pics (Zr-Zr)1 et (Zr-Zr)2. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

Le rapport d'intensité $I(\text{Zr-Zr})1/I(\text{Zr-Zr})2$ évolue avec la taille. Lorsque la taille des cristallites diminue (Figure 139), il se rapproche non pas du rapport d'intensité observé dans la variété tétragonale ($\approx 0,5$), mais de celui observé dans la variété monoclinique ($\approx 2,5$). L'évolution de la distorsion observée avec la taille, conduirait donc plus vers une distorsion locale de « type monoclinique » et non tétragonale.

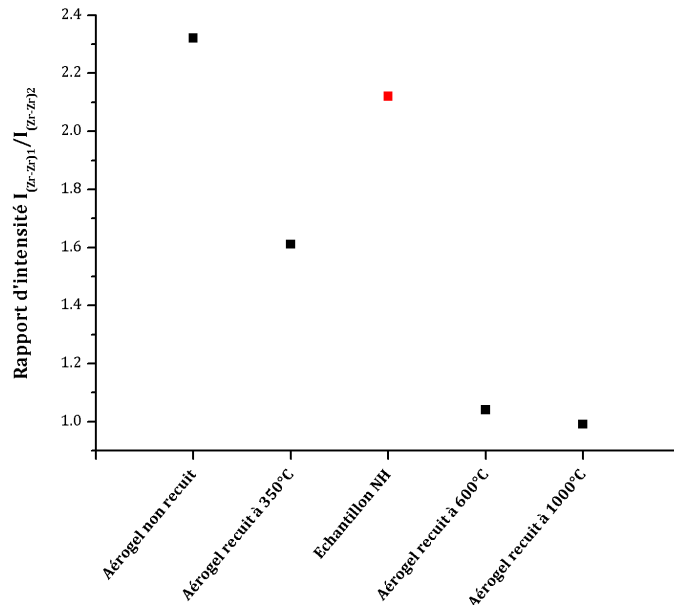


Figure 139 : Rapport des intensités $I_{(Zr-Zr)1} / I_{(Zr-Zr)2}$. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

Nous pouvons également mesurer une distorsion du réseau de type $c/(a\sqrt{2})$, rapport qui dans une maille tétragonale est d'autant plus prononcé que la maille est distordue. Ici, nous assimilons un paramètre a' à la position moyenne des deux premiers pics Zr-Zr calculée précédemment et un paramètre c' à la valeur de position obtenue pour le pic (Zr-Zr)3. Nous pouvons alors représenter le rapport $c'/(a'\sqrt{2})$ en fonction de la taille des particules sur la Figure 140.

Celui-ci est faible pour les échantillons présentant des tailles de particules élevées, mais il augmente fortement lorsque la taille diminue. Pour l'aérogel non recuit, il atteint la valeur de 1,033, ce qui montre une nouvelle fois, une distorsion locale du réseau qui augmente lorsque la taille diminue.

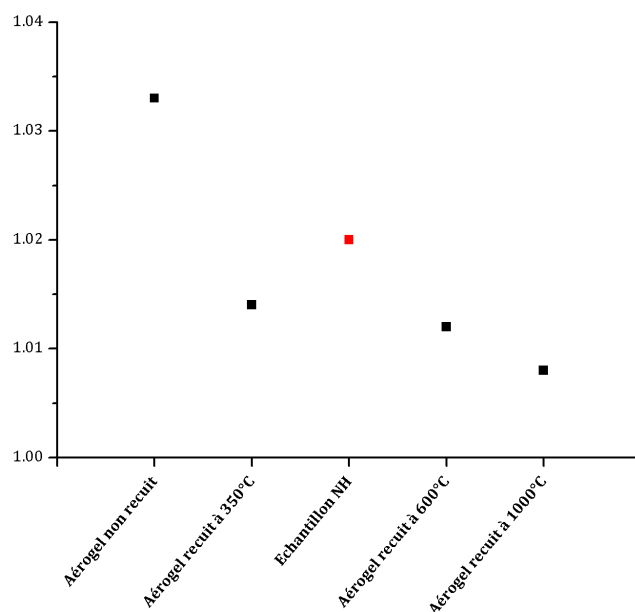


Figure 140 : Rapport $c'/(a'\sqrt{2})$. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

Nous avons vu avec cet ensemble de comparaisons que l'échantillon NH présente généralement un comportement similaire aux échantillons de taille de cristallites similaires. Les quelques différences observées peuvent être dû à deux choses : contrairement aux autres échantillons, l'échantillon NH n'est pas dopé à l'yttrium. Des modifications structurales peuvent donc intervenir dans les autres échantillons, notamment en ce qui concerne la stabilisation de la variété tétragonale facilitée par l'ajout d'yttrium. De plus, nous rappelons que l'échantillon NH possède une distribution en taille étroite, contrairement à l'échantillon recuit à 350°C. Ce dernier peut donc présenter des similitudes plus marquées avec l'échantillon non recuit, et s'éloigner des paramètres structuraux de l'échantillon NH, qui, quant à lui, tend vers les échantillons mieux cristallisés, c'est-à-dire recuits à 1000°C et 600°C.

Enfin, nous nous intéressons au rapport entre la somme $I_{(Zr-O)1}+I_{(Zr-O)2}$ et la somme $I_{(Zr-Zr)1}+I_{(Zr-Zr)2}$, illustré sur la Figure 141. Nous observons une augmentation très nette du rapport quand la taille diminue. Ce phénomène peut être expliqué par un effet de la surface des particules. En effet, l'analyse thermogravimétrique de l'aérogel a montré l'élimination de résidus organiques entre 200 et 500°C (*cf.* chapitre III). Cela signifie donc que les échantillons non recuit et recuit à 350°C possèdent des molécules organiques en plus grand nombre à leur surface que les autres échantillons et nous pouvons donc supposer que le nombre de liaisons Zr-O à la surface est de ce fait, plus

élevé. Le nombre de distances Zr-Zr, quant à lui, n'évolue pas. D'où l'augmentation du rapport des intensités. Au contraire, les échantillons recuits à 600°C et 1000°C ont une surface beaucoup plus propre et donc un nombre de liaisons Zr-O moindre, ce qui entraîne une diminution du rapport des intensités.

Nous remarquons que l'échantillon NH, quant à lui, semble plus proche de l'échantillon recuit à 350°C que de l'échantillon recuit à 600°C. Cela ne nous paraît pas anormal car une analyse thermogravimétrique de cet échantillon a montré un départ de résidus organiques après 400°C, laissant supposer que cet échantillon, qui n'est pas recuit, possède également des molécules organiques à sa surface. Il a donc un comportement similaire aux aérogels qui n'ont pas été recuits à une température supérieure à 500°C.

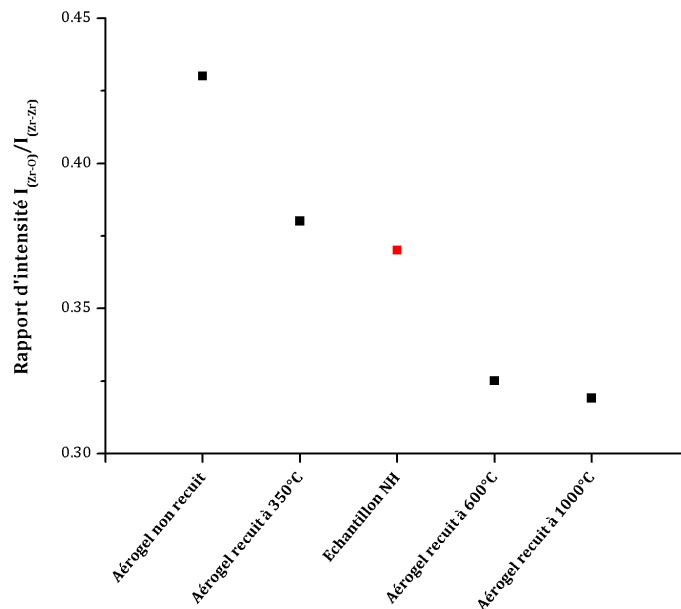


Figure 141 : Rapport des intensités $I_{(Zr-O)1} + I_{(Zr-O)2} / I_{(Zr-Zr)1} + I_{(Zr-Zr)2}$. En rouge, la valeur obtenue pour l'échantillon NH.

Cet affinement pic par pic sur l'ensemble des échantillons nous a donc permis de mettre en évidence plusieurs informations. Pour les échantillons possédant les particules de plus faibles tailles, il est évident que la structure locale n'est pas de type tétragonal, ce qui avait déjà été entrevu avec les affinements par PDFFIT. La distorsion qui apparaît lorsque la taille des particules diminue ne semble pas être une distorsion associée à la variété tétragonale. En effet, si tel était le cas, l'intensité du pic (Zr-Zr)1 devrait être inférieure à l'intensité du pic (Zr-Zr)2. Or, ici nous observons l'effet contraire qui semble indiquer une structure monoclinique. Nous notons également,

malgré ces différences structurales, une évolution continue de la structure avec la taille. Cet affinement nous a également permis de voir que l'échantillon NH a une structure similaire aux échantillons de même taille. Il est intéressant de remarquer qu'avec deux types de synthèse complètement différents, nous obtenons des structures semblables. Les quelques similitudes que l'échantillon NH présentent par rapport aux aérogels recuits à 1000°C et 600°C peuvent être le signe d'une meilleure cristallisation de cet échantillon par rapport aux échantillons recuit à 350°C et non recuit. Et enfin, nous avons proposé une explication pour expliquer l'évolution du rapport d'intensité des pics $I_{(Zr-O)}/I_{(Zr-Zr)}$: l'effet de la surface et notamment la présence de molécules organiques sur les échantillons les moins recuits.

Nous allons maintenant nous intéresser à la comparaison entre les modèles de nanocristaux décrits dans le chapitre IV et la PDF expérimentale de l'aérogel non recuit, *i.e.* possédant les tailles les plus faibles.

II. Comparaison des modèles structuraux et des résultats expérimentaux

Dans le chapitre IV, nous avons construit un ensemble de clusters de zircon de taille variée : $(ZrO_2)_{43}$ (1,2 nm), $(ZrO_2)_{55}$ (1,6 nm) et $(ZrO_2)_{79}$ (1,8 nm). 30 clusters isolés ainsi que 6 clusters dont la surface a été partiellement ou totalement stabilisée par des molécules d'eau ont ainsi été obtenus. La diversité des structures obtenues a été mise en évidence.

Nous proposons dans cette partie de confronter les PDF théoriques de certains de ces clusters avec la PDF expérimentale de l'échantillon possédant les tailles de cristallites les plus faibles, à savoir l'aérogel non recuit.

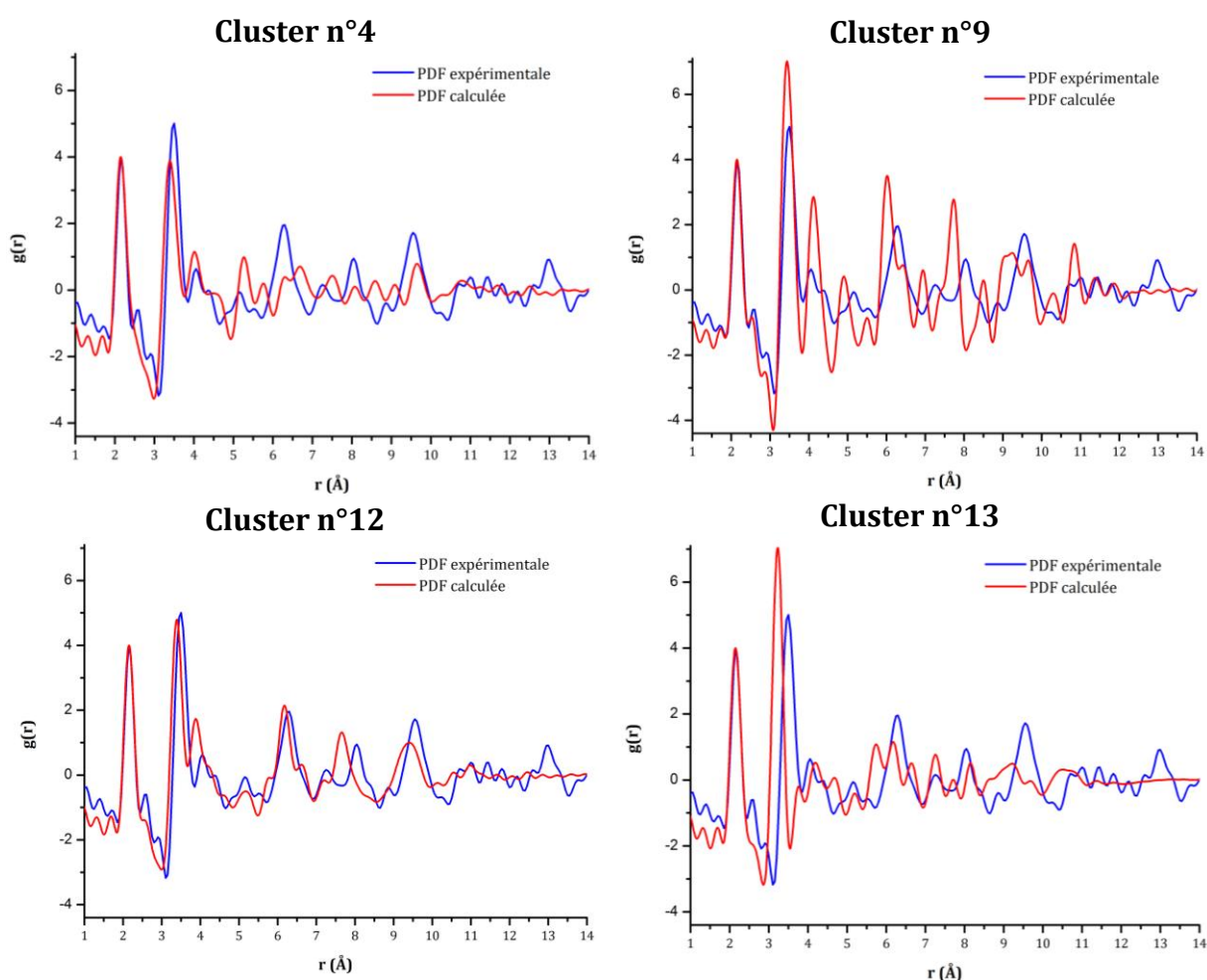
Dans un premier temps, sur le total des 30 clusters isolés formés précédemment, nous en avons sélectionné 10 représentatifs de l'ensemble des tailles et structures obtenues, mais également des méthodes d'optimisation utilisées. Dans un second temps, nous regarderons les résultats obtenus avec les clusters hydratés.

1. Cas des clusters isolés

Les 10 clusters sélectionnés ont été présentés dans les tableaux 10 et 11 du chapitre IV. Il s'agit des clusters n°4, 9, 12, 13, 18, 20, 21, 23, 27 et 29. Certains possèdent des

structures très ordonnées (cluster n°9) ou au contraire présentant un grand désordre (cluster n°18). Nous avons également choisi des clusters issus de polymorphes différents de la zircone cubique, telles que les variétés monoclinique (cluster n°4) ou orthorhombique (cluster n°12). Des clusters dont les procédures d'optimisation diffèrent sont également intéressants à comparer (cluster n°13, 20 et 21). Et enfin, nous avons souhaité évaluer l'effet de la taille (cluster n°27 (ZrO_2)₅₅ et cluster n°29 (ZrO_2)₇₉).

L'ensemble des PDF calculées à partir de ces clusters est comparé à la PDF expérimentale et présenté sur la Figure 142. Afin de faciliter cette comparaison, notons que pour chaque PDF calculée le premier pic caractéristique des liaisons Zr-O a été positionné à la valeur expérimentale (2,15 Å) et son intensité a été normalisée par rapport à l'intensité expérimentale.



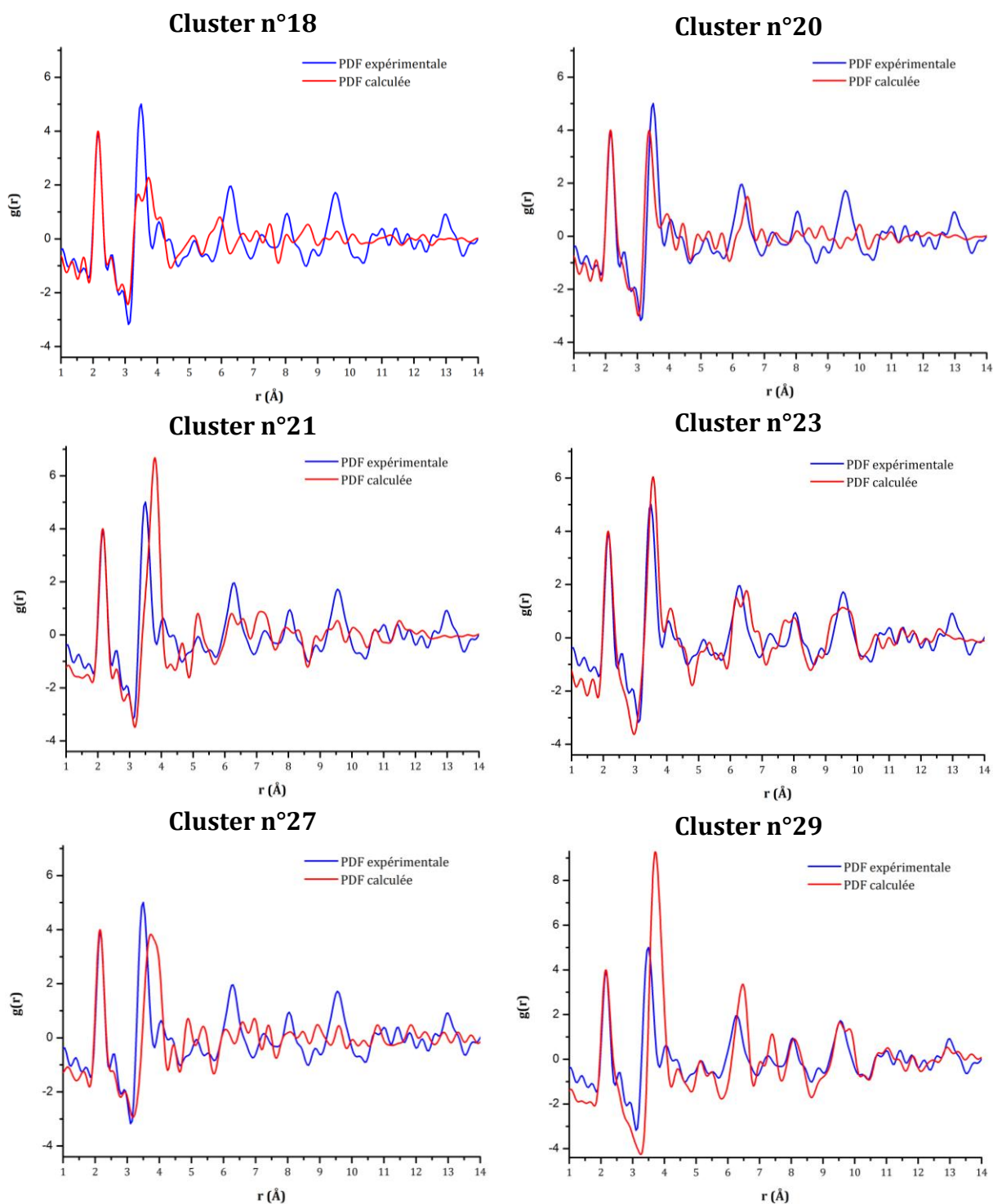


Figure 142 : Comparaison des PDF calculées de différents clusters avec la PDF expérimentale d'un aérogel non recuit.

Dans un premier temps, notons que les clusters n°4 à 21 sont des clusters $(\text{ZrO}_2)_{43}$ qui possèdent des tailles faibles comparées aux tailles des nanoparticules expérimentales. Cela se caractérise par une atténuation des PDF vers 10-11 \AA . Les PDF des clusters de tailles plus importantes (clusters n°23 et 27 pour $(\text{ZrO}_2)_{55}$ et cluster n°29 pour $(\text{ZrO}_2)_{79}$) présentent des pics à des distances plus élevées.

Si nous regardons maintenant la PDF correspondant à un cluster très désordonné (cluster n°18), nous voyons qu'elle est très éloignée de la PDF expérimentale, seul le premier pic étant reproduit convenablement. Ce résultat était plutôt attendu. En effet, nous avons vu précédemment que les particules obtenues présentent une structure moyenne proche de la phase tétragonale. Bien que nous ayons mis en évidence, grâce aux affinements structuraux, que l'échantillon présenté ici ne possédait pas une structure locale proche de la phase tétragonale, les nanoparticules qui le composent présentent tout de même une structure certes atypique mais organisée. Des clusters très désordonnés, peu compacts et présentant des liaisons pendantes, sont trop éloignés de ce qui est observé expérimentalement. Cette conclusion s'applique également au cluster n°20 dont la structure est également fortement désordonnée.

Au contraire, intéressons-nous à un cluster qui possède une structure très peu désordonnée et relativement proche de la structure périodique (cluster n°9). Ce cluster est issu de la variété cubique de la zirconie. Nous voyons que cette fois-ci l'ordre dans la structure est trop important et se caractérise par des pics trop bien définis, d'intensité supérieure à celle des pics de la PDF expérimentale. Cela montre qu'une nanoparticule ne possède pas une structure similaire à la structure périodique parfaite et qu'elle présente dans une certaine mesure du désordre structural.

L'utilisation de méthodes de construction différentes ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats. Citons par exemple les clusters n°13 et 21, issus respectivement d'une optimisation géométrique locale avec siesta (avec les paramètres établis dans le chapitre II) et d'une simulation en dynamique moléculaire classique à 300 K (*cf.* Chapitre IV). Dans les deux cas, les PDF obtenues ne reproduisent pas la PDF expérimentale. De plus, notons que dans le cas de siesta, malgré le fait que nous ayons procédé à une dilatation de la structure afin d'avoir des distances interatomiques comparables aux données des autres calculs, le deuxième pic, à environ 3,2 Å, est très décalé par rapport au pic Zr-Zr de l'échantillon.

Nous comparons également des PDF de clusters provenant des polymorphes monoclinique (cluster n°4) et orthorhombique (cluster n°12) de la zirconie. Là encore, les résultats ne sont pas satisfaisants. Cependant nous remarquons, notamment dans le cas de la phase monoclinique, que les pics jusqu'à 5 Å sont mieux représentés par la PDF calculée, que dans le cas des clusters provenant de la phase cubique. Ce résultat est

intéressant car il appuie une des conclusions obtenues lors de l'affinement pic par pic de l'échantillon non recuit. Nous avons en effet remarqué que la distorsion qui avait lieu dans le réseau Zr-Zr était plus proche d'une distorsion de type monoclinique que d'une distorsion de type tétragonal. Cette conclusion avait été émise en voyant que le rapport d'intensité des deux pics Zr-Zr présents à environ 3,6 Å était similaire au rapport que l'on trouve dans la variété monoclinique. L'échantillon non recuit, possédant des particules de taille inférieure à 2 nm, posséderait donc des similitudes avec la variété monoclinique, bien que sa structure globale moyenne se rapproche quant à elle de la variété tétragonale.

Regardons maintenant des clusters de tailles plus importantes que les clusters précédents. Les clusters n°23 et 27 correspondent à des clusters $(\text{ZrO}_2)_{55}$ donc leur PDF s'atténue moins vite que dans le cas de $(\text{ZrO}_2)_{43}$. Le cluster n°27, issu d'une simulation en dynamique moléculaire à 300 K, présente une structure désordonnée conduisant à une PDF non adaptée à la PDF expérimentale. Le cluster n°23 est finalement le plus intéressant de notre étude. Bien que sa PDF soit encore différente de la PDF expérimentale, elle constitue cependant le meilleur résultat que nous ayons obtenu. Le cluster associé est légèrement désordonné, ayant gardé des similitudes avec la structure périodique cubique sans pour autant être complètement similaire à celle-ci. Le cluster n°29 ($(\text{ZrO}_2)_{79}$), quant à lui, possède la plus grande taille étudiée ici, (1,8 nm). Sa PDF ne permet pas d'expliquer la PDF expérimentale mais est par contre plus structurée que les PDF des clusters plus petits, mettant ainsi en évidence l'effet de la taille sur la structure.

Aucun des clusters étudiés ici n'ayant conduit à une bonne reproduction de la PDF expérimentale, il a été nécessaire de nous tourner vers un autre type de clusters : les clusters dont la surface est stabilisée.

2. Cas des clusters avec une surface passivée

A partir du cluster cubique initial $(\text{ZrO}_2)_{43}$ nous avons modélisé une passivation partielle de sa surface (par l'ajout de 4, 8, 12, 16 ou 20 molécules d'eau) et une passivation totale (par l'ajout de 24 molécules d'eau). Les PDF calculées de ces six clusters hydratés et la PDF expérimentale sont présentées sur la Figure 143.

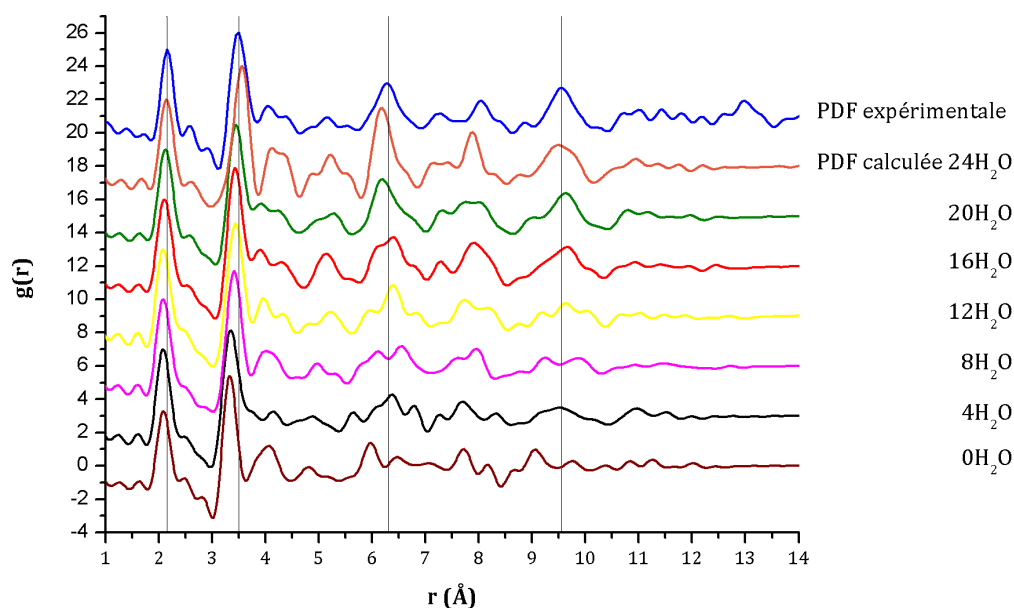


Figure 143 : Comparaison des PDF calculées à partir des clusters partiellement ou totalement passivés et de la PDF expérimentale d'un aérogel non recuit.

Dans un premier temps, sans nous occuper de la PDF expérimentale, nous voyons une évolution des PDF calculées avec l'ajout de molécules d'eau : le premier pic, caractéristique des liaisons Zr-O, se décale vers des distances plus grandes. Le pic Zr-Zr à environ 3,6 Å semble suivre la même évolution. Nous voyons également apparaître les deux pics entre 4 et 4,5 Å à partir de 12 molécules d'eau. Enfin le pic à 6,2 Å est de mieux en mieux défini avec l'ajout des molécules d'eau.

Nous comparons maintenant ces PDF avec la PDF expérimentale. Malgré des améliorations, les clusters possédant 4, 8 et 12 molécules d'eau peuvent être écartés car ils sont encore insuffisants pour décrire la PDF expérimentale, les pics de corrélation étant trop vite atténués. Au contraire, le cluster hydraté avec 24 molécules d'eau, soit entièrement hydraté, présente des pics trop bien définis, caractéristiques d'une structure très régulière, ce qui est compatible avec la structure obtenue et visible dans le tableau 11 du chapitre IV (cluster n°36).

Les clusters avec 16 et 20 molécules sont déjà plus intéressants. Pour rappel, leurs structures sont montrées sur la Figure 144 et nous superposons leur PDF à la PDF expérimentale, sur la Figure 145.

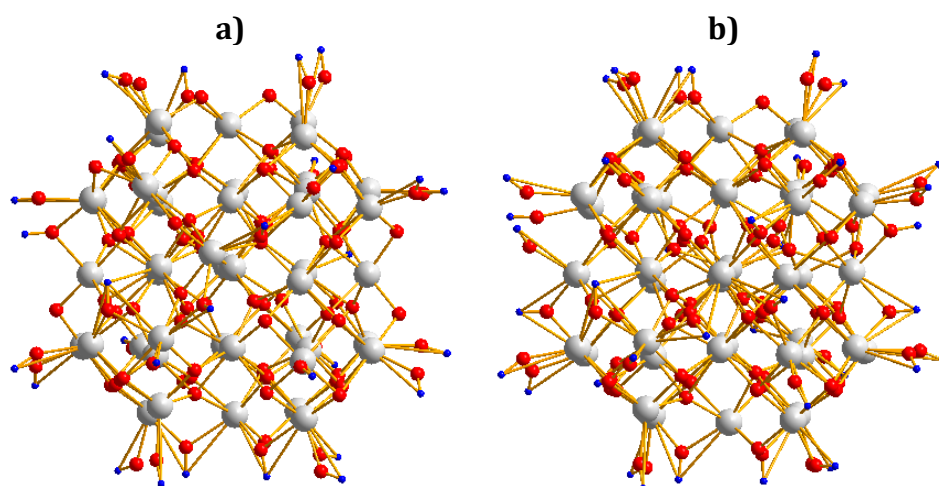


Figure 144 : Clusters dont la surface a été passivée par (a) 16 molécules d'eau et (b) 20 molécules d'eau. Les atomes Zr, O et H sont représentés en blanc, rouge et bleu respectivement.

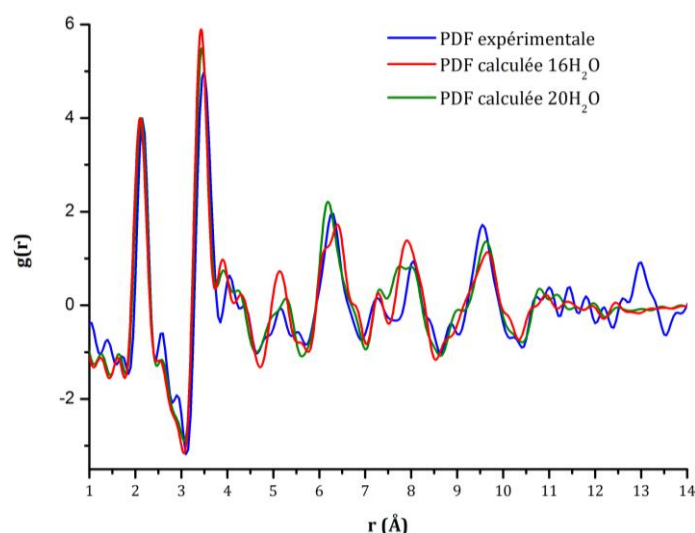


Figure 145 : Comparaison des PDF calculées à partir des clusters contenant 16 et 20 molécules d'eau et la PDF expérimentale de l'aérogel non recuit.

Nous voyons qu'ils permettent d'expliquer la PDF expérimentale de manière beaucoup plus satisfaisante que l'ensemble des clusters vus précédemment. Il y a très peu de différence entre les positions des pics Zr-O à environ 2,1 Å et le cluster avec 20 molécules d'eau voit son pic Zr-Zr à environ 3,6 Å se rapprocher de l'expérimental, malgré une légère différence d'intensité. La zone entre 4 et 4,5 Å reste cependant encore difficile à reproduire contrairement au pic entre 6 et 7 Å qui, malgré un décalage, est bien reproduit.

Malgré des différences encore visibles, ce résultat est encourageant car il nous permet de mettre en évidence l'importance de la surface sur la structure d'une nanoparticule. On se rend compte qu'il est sans doute nécessaire de stabiliser les

clusters contrairement à ce que nous avons fait lors de nos premières constructions. Si cela n'est pas fait, lorsque l'énergie du système est minimisée, ce dernier devient très désordonné quelle que soit la méthode d'optimisation utilisée et ne permet pas d'expliquer la PDF expérimentale.

Nous pouvons nous demander si l'utilisation d'un cluster de plus grande taille pourrait nous permettre de nous affranchir de cette passivation. Cependant, au vue des résultats obtenus en dynamique moléculaire classique sur $(\text{ZrO}_2)_{79}$, cela ne semble pas être le cas, bien qu'il faille garder à l'esprit que les potentiels interatomiques utilisés ne sont pas satisfaisant.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude structurale sur cinq échantillons différents (*cf.* Chapitre III). Les quatre aérogels issus d'une synthèse hydrolytique et recuits à différentes températures présentent des particules cristallisées de tailles comprises entre 1-2 nm et plus de 20 nm mais de distribution en taille large. Le cinquième échantillon issu d'une synthèse non hydrolytique possède des particules cristallisées de l'ordre de 3 nm et de distribution en taille étroite.

D'un point de vue qualitatif, l'étude des fonctions de distribution de paires obtenues pour ces échantillons a montré des singularités structurales avec la taille, notamment un décalage du pic Zr-Zr à environ 3,6 Å vers des distances plus courtes lorsque la taille des particules diminuent. Ceci est un premier élément quant à la distorsion du réseau cationique sous l'effet de la taille et peut également être caractéristique d'un réarrangement de la surface. Nous avons également mis en évidence une nette séparation entre les particules cristallisées de taille supérieure à 5 nm (aérogels recuits à 600 et 1000°C) et les particules présentant une petite taille et donc un désordre structural plus prononcé (aérogels non recuit et recuit à 350°C). Il est intéressant de remarquer que l'échantillon NH provenant d'une synthèse très différente possède cependant des similitudes avec l'échantillon recuit à 350°C dont les tailles de particules sont similaires. Nous pouvons attribuer les quelques similitudes observées entre les échantillons recuits à 600 et 1000°C et l'échantillon NH à une meilleure cristallisation de ce dernier par rapport aux recuits à température plus basse.

La description préalable des polymorphes de la zircone et les mesures en diffraction des rayons X nous ont laissés penser que ces échantillons possédaient une structure moyenne de type tétragonal. Nous avons alors utilisé ce modèle pour réaliser des affinements structuraux. L'affinement effectué avec PDFFIT a montré les limites du modèle tétragonal pour les tailles inférieures à 3 nm. Un affinement pic par pic nous a alors permis d'obtenir des informations plus précises sur les positions et intensités des pics caractéristiques des premières distances interatomiques. Nous avons ainsi mis en évidence la distorsion du réseau quand la taille des particules diminue. Cette distorsion s'est manifestée de plusieurs manières : un allongement des liaisons Zr-O, un décalage des premières distances Zr-Zr vers des valeurs plus faibles et une augmentation du

rapport c/a . Le rapport des intensités des deux pics se trouvant autour de $3,6 \text{ \AA}$, quant à lui, s'est trouvé être plus proche du rapport observé dans la phase monoclinique que dans la phase tétragonale. Nous avons donc exposé ici le fait que les nanoparticules de plus faible taille ne possèdent pas une structure locale de type tétragonal. Les distorsions que présente l'échantillon issu de la synthèse non hydrolytique se sont montrées similaires à celles observées pour les échantillons de taille voisine.

Ces affinements structuraux ont également mis en évidence l'effet de la surface à travers le calcul du rapport des intensités $I_{(\text{Zr-O})}/I_{(\text{Zr-Zr})}$: moins l'échantillon est recuit, plus ce rapport augmente. Cela est dû à une augmentation du nombre de liaisons Zr-O traduisant une surface polluée par des résidus organiques.

Une dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la validation des modèles structuraux dont nous avons vu la construction au chapitre IV. Leurs PDF ont ainsi été comparées à la PDF expérimentale de l'échantillon présentant les tailles de particules les plus faibles, l'aérogel non recuit. Malgré la diversité des clusters construits, aucun n'a permis d'obtenir une PDF similaire à la PDF expérimentale. Très souvent, les clusters présentent un désordre trop important qui se répercute sur les PDF par la présence de pics larges et peu intenses. Malheureusement, même les calculs de PDF réalisés sur les clusters les moins désordonnés n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Une dernière approche a alors été tentée et s'est finalement révélée être la plus intéressante : afin de prendre en compte la stabilisation de la surface correspondant à l'adsorption de molécules organiques, nous avons modélisé des molécules d'eau sur un cluster $(\text{ZrO}_2)_{43}$. Les résultats ont été beaucoup plus satisfaisants que précédemment et les PDF des clusters présentant 16 et 20 molécules d'eau sur leur surface se sont révélées être relativement proches de la PDF expérimentale. Ces résultats ont donc mis en évidence que pour construire des modèles pertinents, il semble nécessaire de stabiliser leur surface pour éviter un désordre trop important dans la structure.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne à la fois la synthèse et la compréhension de la structure de nanocristaux d'oxydes métalliques de dimensions inférieures à 5 nm, voire moins. Des particules de si faible dimension sont particulièrement difficiles à synthétiser et à caractériser expérimentalement. Dans ce travail nous avons couplé techniques expérimentales (diffusion totale des rayons X principalement) et méthodes de simulation numérique.

Notre démarche s'est focalisée principalement sur les trois points suivants :

- Synthétiser des nanoparticules cristallisées, de taille inférieure à 5 nm et de distribution en taille étroite.
- Construire des modèles structuraux théoriques (clusters) à l'aide de méthodes atomistiques (nécessitant des potentiels interatomiques) et *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité DFT).
- Obtenir des informations structurales sur les nanoparticules synthétisées à travers l'étude de leur fonction de distribution de paires obtenue par diffusion totale des rayons X et vérifier la validité des modèles théoriques en comparant les PDF calculées aux PDF expérimentales.

La première étape de notre étude a été de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de zirconium ZrO_2 et d'oxyde de titane TiO_2 . Dans le cas de TiO_2 , une synthèse consistant en la réaction entre le tétrachlorure de titane $TiCl_4$ et l'éther diisopropylique $O(iPr)_2$ dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 a été réalisée par l'équipe d'Hubert Mutin à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR CNRS 5253). Elle a conduit à l'obtention de nanoparticules cristallisées de taille inférieure à 5 nm avec une structure semble-t-il dérivée de l'anatase.

En ce qui concerne l'élaboration de nanoparticules de ZrO_2 , nous avons mis en évidence les difficultés à obtenir des nanoparticules monophasées. Une synthèse hydrolytique menée précédemment au laboratoire [7] avait conduit à des nanoparticules certes de taille moyenne très faible (< 5 nm) mais présentant une distribution en taille très large. Nous avons donc procédé à une nouvelle synthèse par

voie sol-gel non-hydrolytique consistant en la réaction entre l'isopropoxyde de zirconium (IV) et l'alcool benzylique (« synthèse benzylique »). Elle a conduit à des échantillons de nanoparticules cristallisées de taille moyenne de 3,7 nm, mais présentant les variétés tétragonale et monoclinique de la zircone. Afin d'éviter la présence de la phase monoclinique, deux stratégies ont été essayées. La première a consisté en un dopage à l'yttrium (III) et a conduit à une diminution de la proportion de phase monoclinique, en conservant des tailles de particules inférieures à 4 nm. La deuxième stratégie abordée s'est révélée être plus intéressante. Basée sur l'activation basique du milieu réactionnel grâce à la réaction entre l'isopropoxyde de zirconium (IV) et le benzylate de sodium, cette synthèse (« synthèse benzylate ») a conduit à l'obtention de nanoparticules cristallisées, monophasées, de taille estimée à environ 3 nm et de distribution en taille étroite. Des études complémentaires sur les synthèses benzylique et benzylate ont permis de mettre en évidence le rôle important de l'eau, présente seulement dans la synthèse benzylique, dans la formation de la phase monoclinique. De plus, dans le cas de la synthèse benzylate, les nanoparticules se sont révélées être « protégées » par la présence de solvant à leur surface.

Dans un second temps, notre travail a porté sur la construction de modèles structuraux pertinents de nanocristaux de zircone. Pour cela, nous avons utilisé comme critère de qualité l'énergie potentielle du système et avons défini des règles générales de construction : forme isotrope et peu facettée, structures compactes, absence de défauts structuraux et de liaisons pendantes, stœchiométrie. Deux méthodes de construction ont ensuite été testées et comparées. La première approche, purement prédictive, a été menée sur des objets compris entre 0,5 nm ($(\text{ZrO}_2)_1$) et 1,5 nm ($(\text{ZrO}_2)_{68}$) à l'aide de l'algorithme génétique et de la dynamique moléculaire classique. La seconde approche de construction, dépendant cette fois-ci du choix de la configuration initiale, a été employée pour des clusters de taille allant jusqu'à 2,3 nm ($(\text{ZrO}_2)_{188}$) et les optimisations ont été effectuées localement ou en dynamique moléculaire classique. Quelle que soit l'approche de construction utilisée, il a été possible de construire des objets compacts et de basse énergie. Cependant, les configurations obtenues après optimisation se sont révélées très désordonnées, éloignées de la structure périodique. Il a également été observé dans certains cas une diminution des coordinences surprenante des atomes de zirconium à la surface des objets. L'ensemble des méthodes d'optimisation citées ici étant des méthodes atomistiques, elles ont nécessité l'utilisation de potentiels

interatomiques. Dans le cas de la zircone, la recherche de potentiels interatomiques adéquats est délicate et les potentiels que nous avons sélectionnés permettent de décrire les variétés tétragonale et cubique de la zircone mais pas de la variété monoclinique. Ils peuvent donc être à l'origine de l'obtention de configurations très désordonnées, présentant des coordinences du zirconium étonnantes.

La première approche de construction demandant beaucoup de temps de calcul, c'est la seconde approche qui a ensuite été utilisée pour obtenir des modèles structuraux comparables aux nanoparticules de zircone synthétisées. Un ensemble d'essais d'optimisation (relaxation structurale, dynamique moléculaire classique et *ab initio*) a été réalisé sur des objets de tailles variées ($(\text{ZrO}_2)_{43}$ de 1,2 nm, $(\text{ZrO}_2)_{55}$ de 1,6 nm et $(\text{ZrO}_2)_{79}$ de 1,8 nm) et deux programmes de calculs *ab initio* ont été utilisés : CPMD et SIESTA. L'ensemble des calculs utilisant le code CPMD ont été réalisés par Roberto Grena du laboratoire italien ENEA (*Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia et l'Ambiente*). Avec ces divers essais, nous avons mis en évidence la complexité à rechercher des modèles structuraux en obtenant une multitude de résultats différents selon la procédure suivie. De plus, le désordre toujours très présent dans les structures laisse supposer que les modèles ainsi construits ne sont pas capables de décrire les structures des nanoparticules synthétisées. Nous avons également proposé une solution évitant l'apparition d'un désordre trop prononcé dans la structure : la modélisation de la stabilisation de la surface par des molécules. Ici, nous avons choisi des molécules d'eau et les clusters optimisés semblent garder une structure moyenne moins désordonnée.

Finalement, nous avons réalisé une étude structurale sur cinq échantillons de nanoparticules de zircone provenant des synthèses réalisées au laboratoire précédemment [7] et de la synthèse benzylate effectuée dans ce travail. Des affinements structuraux menés sur les PDF extraites de mesures de diffusion totale des rayons X, ont livré plusieurs informations. A l'aide du logiciel PDFFIT [82] nous avons montré les limites du modèle tétragonal pour décrire la structure des nanoparticules de taille inférieure à 3 nm. Les affinements réalisés sur la structure moyenne se sont montrés en effet très différents de ceux sur la structure locale. Des affinements plus pertinents sur la structure locale, réalisés par décomposition de la PDF pic par pic [83] ont confirmé ce premier résultat en révélant une distorsion du réseau d'autant plus prononcée que la taille des particules diminue. De plus, cette distorsion s'est montrée être plus proche

d'une distorsion de type monoclinique que tétragonal. Il a également été intéressant de remarquer que l'échantillon issu de la synthèse benzylate possède de fortes similitudes structurales avec un échantillon de taille de particules proches mais provenant d'un processus de synthèse très différent. Enfin, nous avons mis en évidence l'effet de la surface : les échantillons les moins recuits possèdent un nombre de liaisons Zr-O plus important, sans doute conséquence d'une surface polluée par des résidus de synthèse organiques.

Une dernière partie de notre travail a été consacrée à la validation des modèles structuraux. Les PDF calculées ont été comparées à la PDF expérimentale de l'échantillon présentant les tailles de particules les plus faibles et se sont montrées très différentes. Cela a donc confirmé qu'un désordre trop prononcé ne peut être caractéristique de la structure des nanoparticules expérimentales. Au contraire, les PDF des modèles construits avec une partie ou la totalité de leur surface stabilisée par des molécules d'eau (moins complexes à représenter que des molécules organiques) se sont révélés beaucoup plus intéressantes. Cela est en accord avec les observations expérimentales qui indiquent que des résidus organiques peuvent se trouver à la surface des nanoparticules et jouer un rôle de stabilisateur.

L'ensemble des études menées au cours de ce travail de thèse sur la zircone peuvent bien entendu être également effectuées sur d'autres oxydes métalliques. Ayant pu synthétiser des particules d'oxyde de titane de taille inférieure à 5 nm, nous avons effectué sur celles-ci des mesures en diffusion totale des rayons X. Un affinement structural réalisé avec PDFFIT, en prenant pour modèle la variété anatase, variété présentant la PDF la plus proche de la PDF expérimentale, est présenté sur la Figure 146. Nous voyons que les PDF sont très différentes et que la variété anatase ne permet pas d'expliquer de manière précise la structure locale des nanoparticules de TiO_2 .

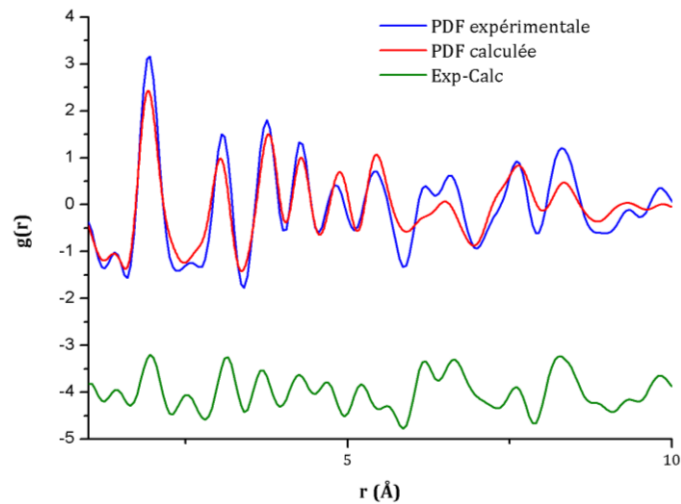
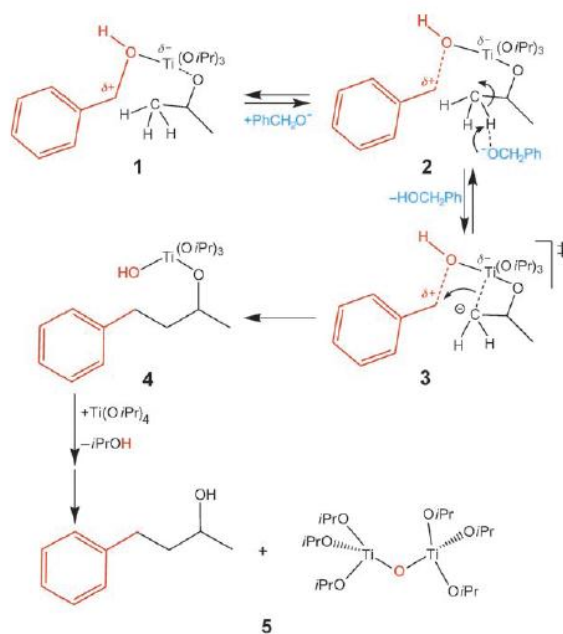


Figure 146 : Affinement avec le modèle anatase, sur la zone 1-10 Å, des données de l'échantillon de nanoparticules TiO₂. En bleu, la PDF expérimentale, en rouge le résultat de l'affinement et en vert la différence.

Ceci ne constitue que les premiers essais d'une étude sur la structure des nanoparticules de TiO₂. Pour compléter ces essais, il faudrait envisager un affinement pic par pic comme cela a été réalisé pour la zircone. De plus, il est intéressant de noter qu'il existe des potentiels interatomiques pour l'oxyde de titane qui sont très satisfaisants [233], ce qui faciliterait l'optimisation par des méthodes empiriques de modèles de nanocristaux d'oxyde de titane.

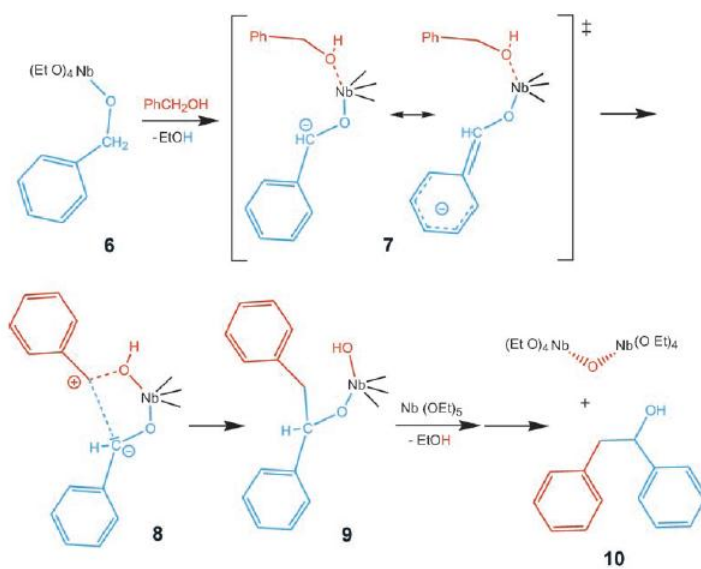
Annexes

Annexe 1 : Mécanisme réactionnel proposé par Niederberger *et al.* [153, 173] justifiant la condensation de l'isopropoxyde de titane et la formation du 4-phényl-2-butanol.



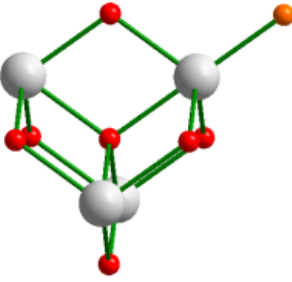
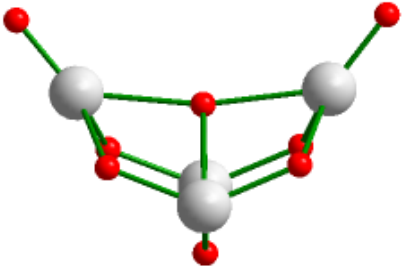
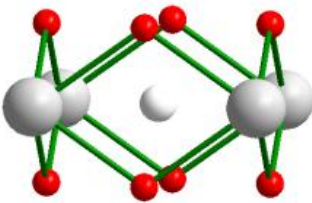
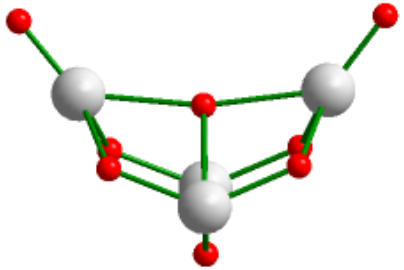
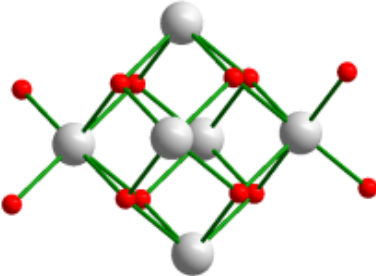
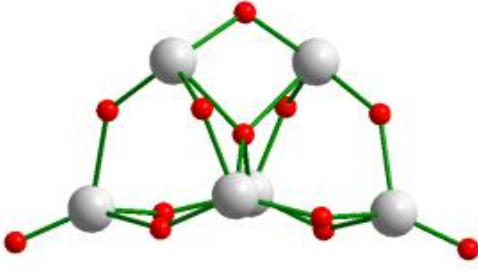
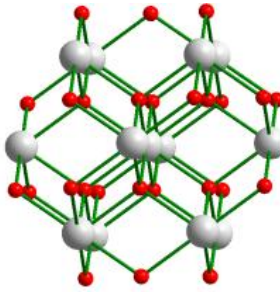
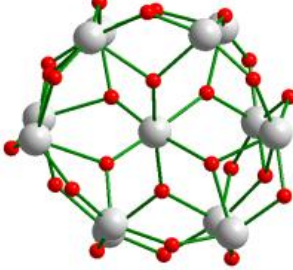
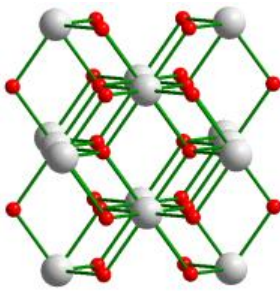
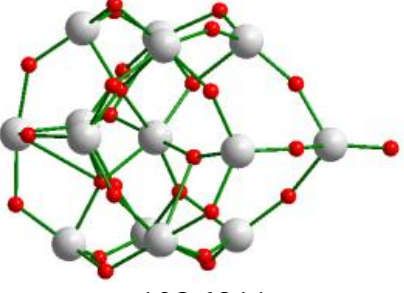
Scheme 2. Proposed reaction mechanism for the simultaneous formation of BaTiO_3 nanoparticles and 4-phenyl-2-butanol.

Annexe 2 : Mécanisme réactionnel proposé par Niederberger *et al.* [153, 173] justifiant la condensation de l'éthoxyde de Niobium et la formation du 1,2-diphényléthanol.

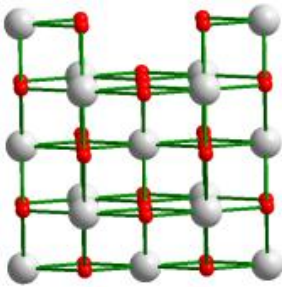
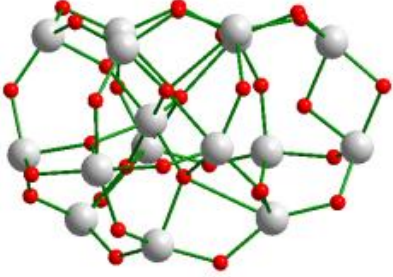
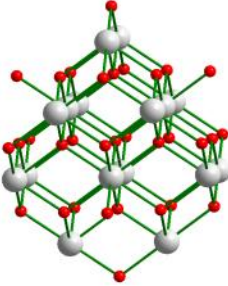
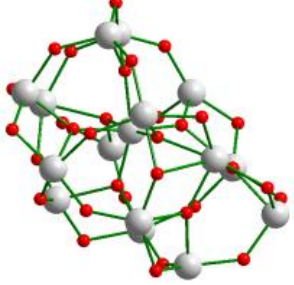
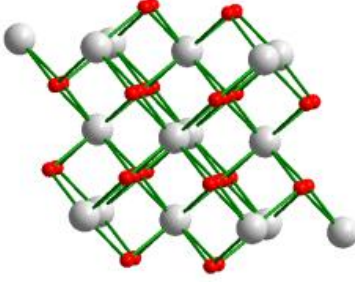
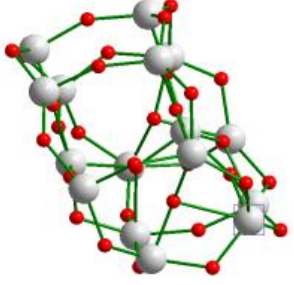
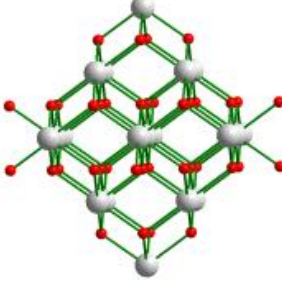
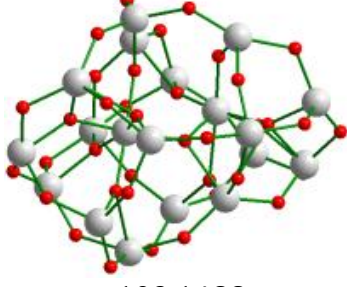


Scheme 3. Proposed side reaction involving a C–C bond formation of two benzylic species to form 1,2-diphenylethanol occurring to a large extent upon solvothermal reaction of $Nb(OEt)_5$ in benzyl alcohol.

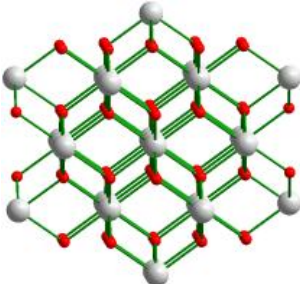
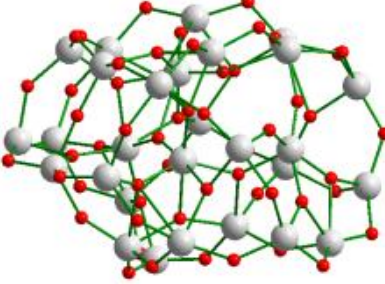
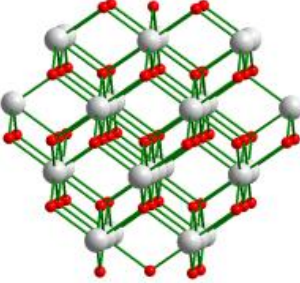
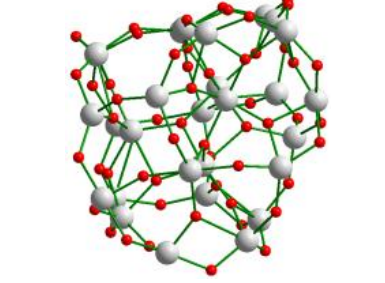
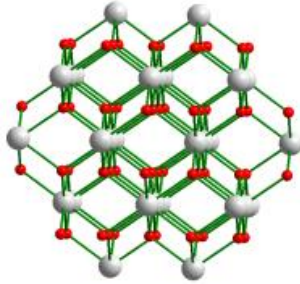
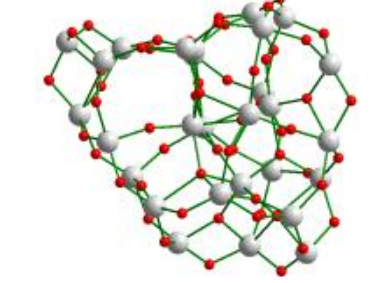
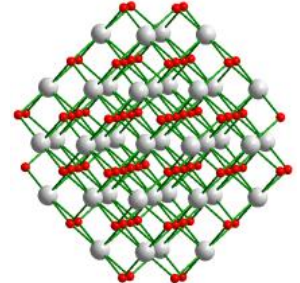
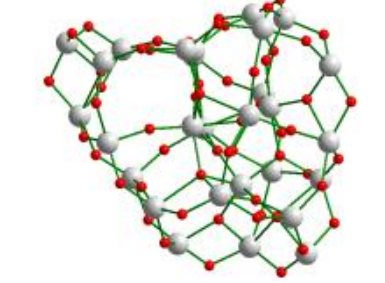
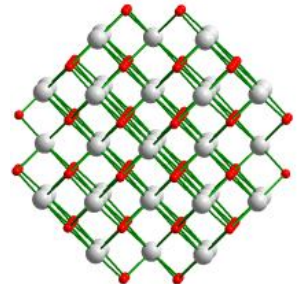
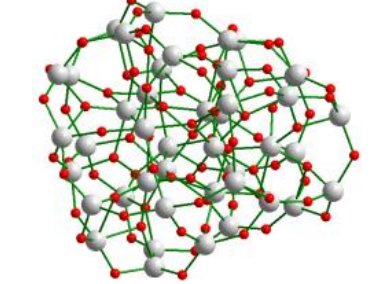
**Annexe 3 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour
des valeurs de n de 4 à 14.**

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
4	0		 -105,0181
	X		 -105,0181
6	X		 -106,6622
13	Zr		 -108,6747
14	X		 -108,6911

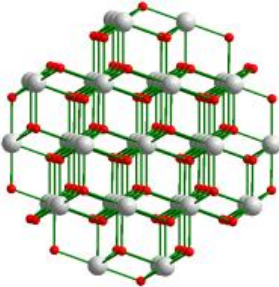
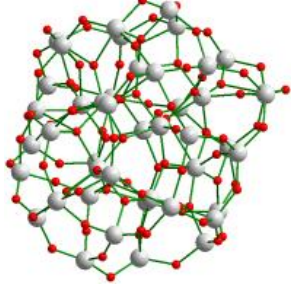
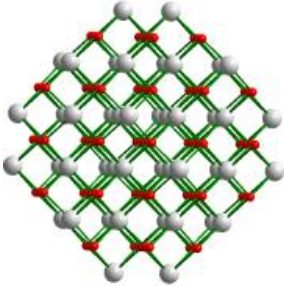
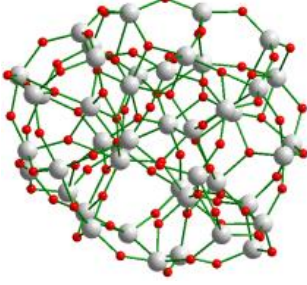
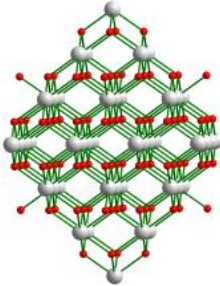
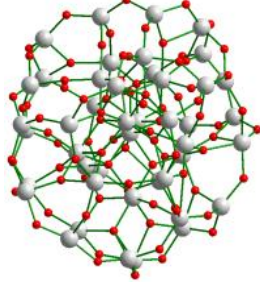
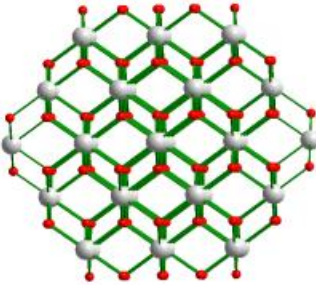
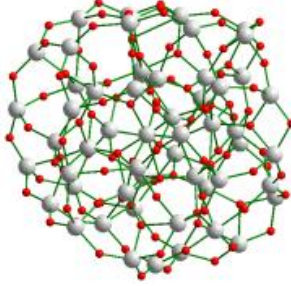
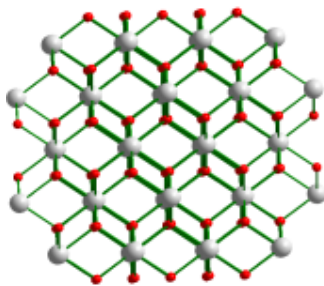
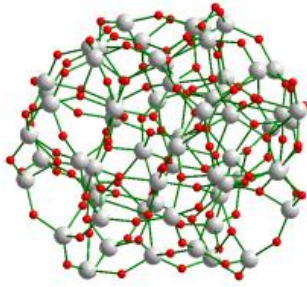
Annexe 4 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 16 à 19.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
	Zr		 -108,9490
16	O		 -108,8603
	X		 -108,9169
19	Zr		 -109,1488

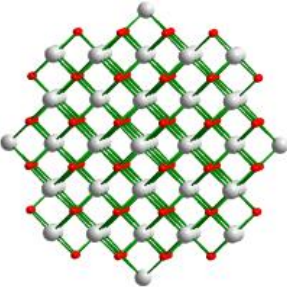
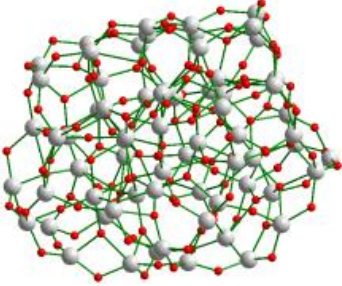
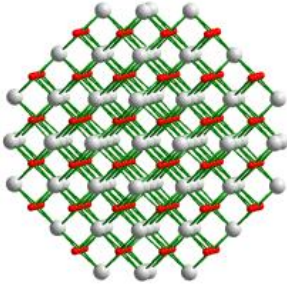
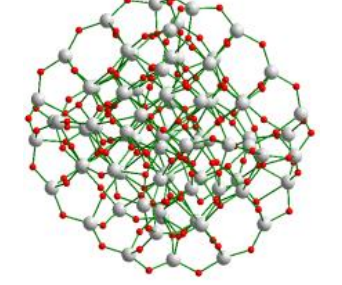
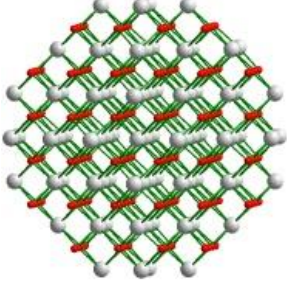
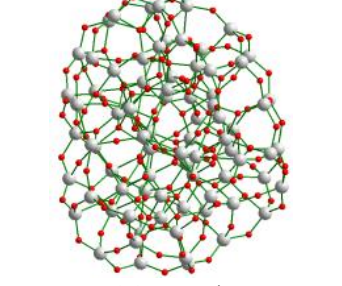
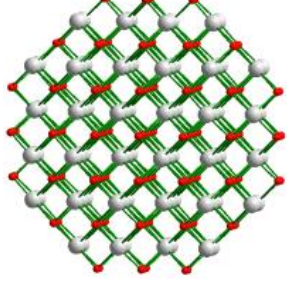
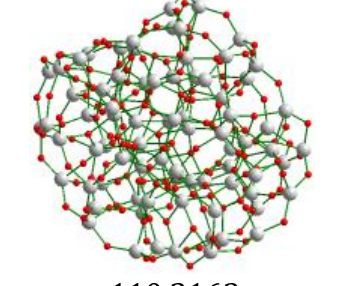
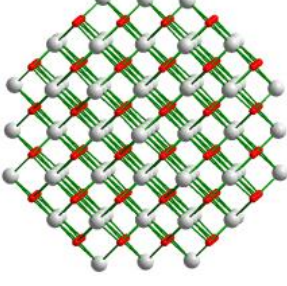
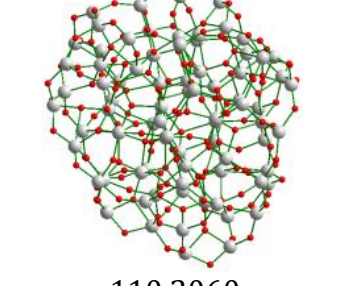
**Annexe 5 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour
des valeurs de n de 28 à 43.**

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
28	Zr		 -109,5173
	O		 -109,5258
	X		 -109,4487
38	X		 -109,8371
43	Zr		 -109,8877

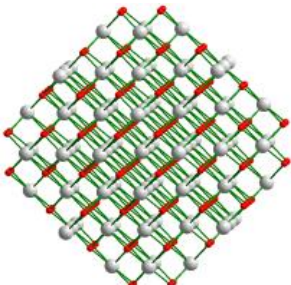
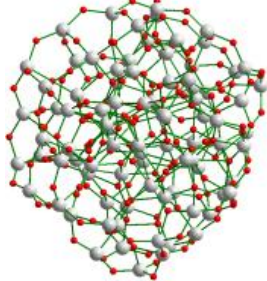
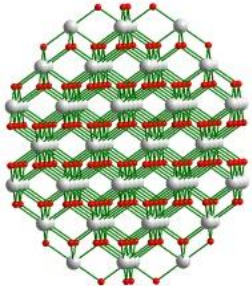
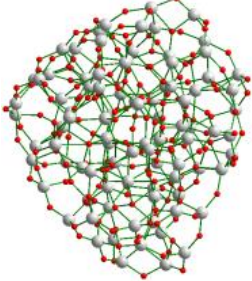
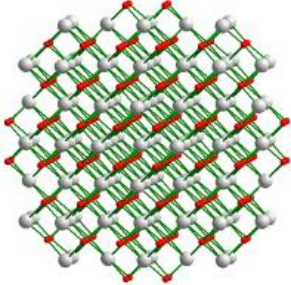
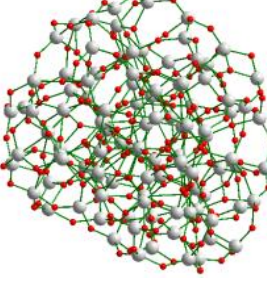
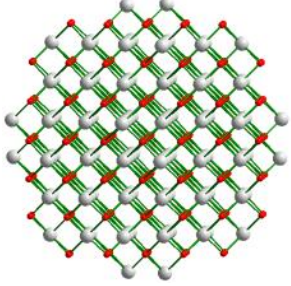
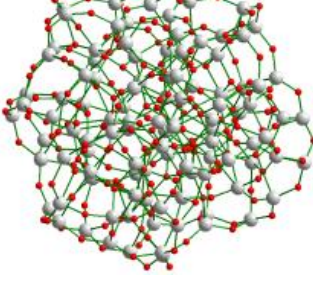
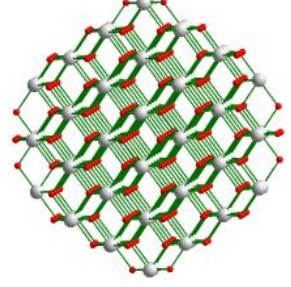
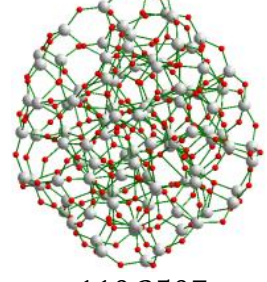
Annexe 6 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 44 à 62.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
44	Zr		 -109,9109
	O		 -109,9154
	X		 -109,9356
55	Zr		 -110,0606
62	X		 -110,0090

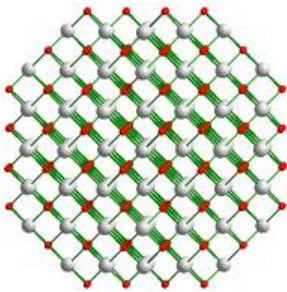
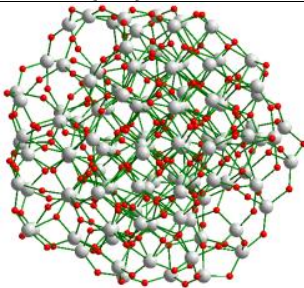
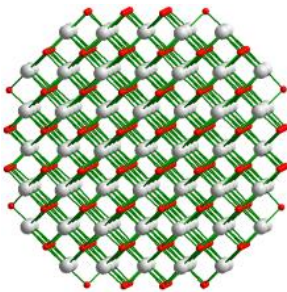
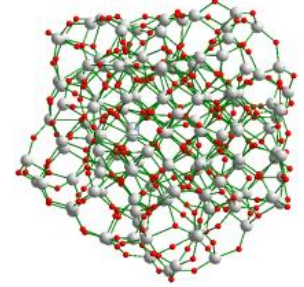
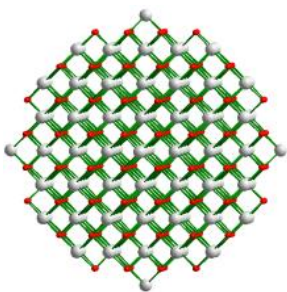
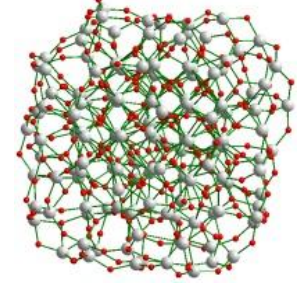
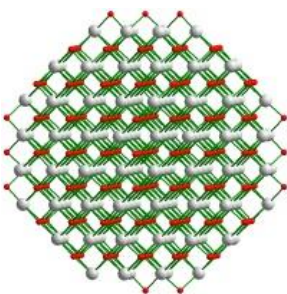
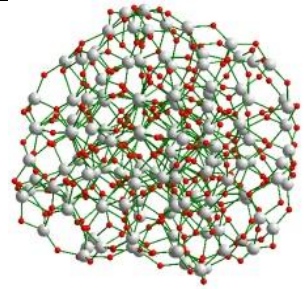
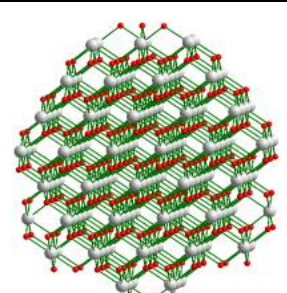
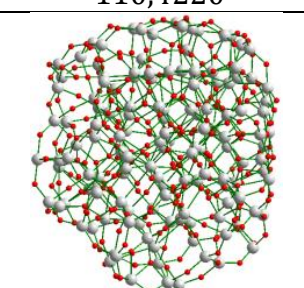
**Annexe 7 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour
des valeurs de n de 68 à 80.**

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
68	X		 -110,1162
79	Zr		 -110,2665
80	Zr		 -110,2452
	O		 -110,2163
	X		 -110,2060

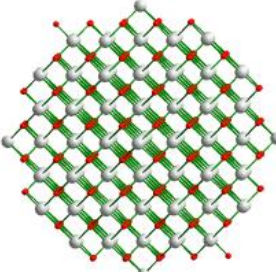
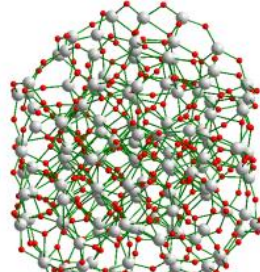
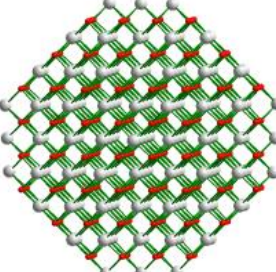
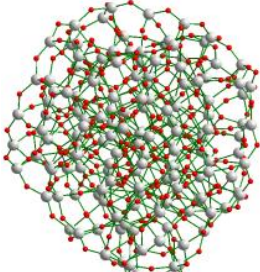
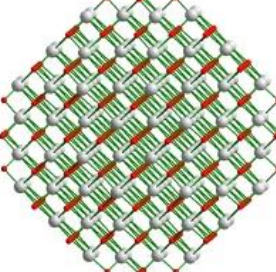
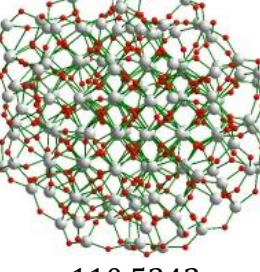
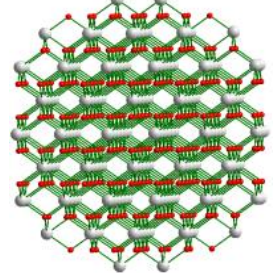
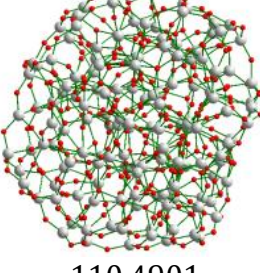
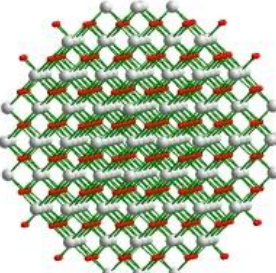
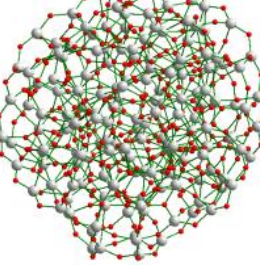
Annexe 8 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 87 à 104.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
87	Zr		 -110,2500
92	X		 -110,2760
104	Zr		 -110,2959
	O		 -110,3490
	X		 -110,3507

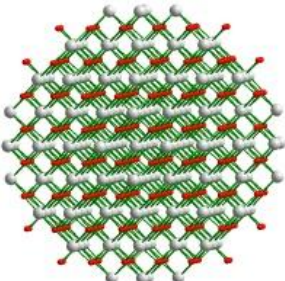
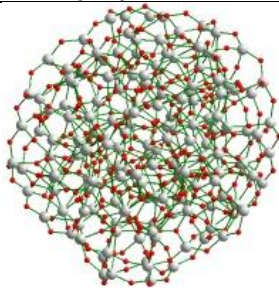
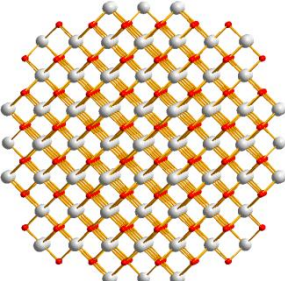
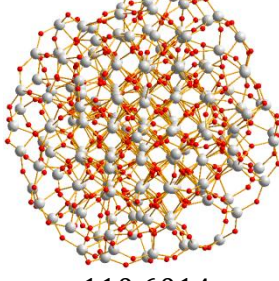
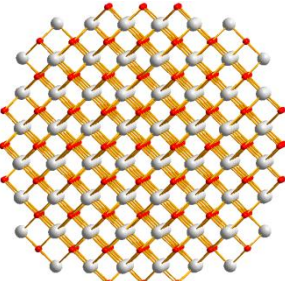
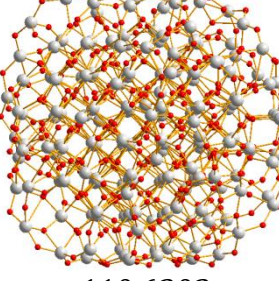
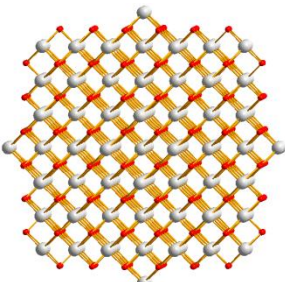
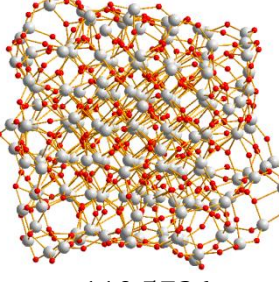
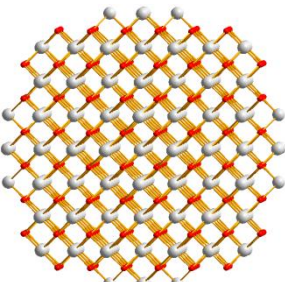
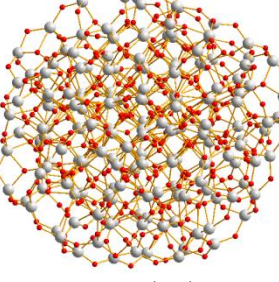
Annexe 9 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 116 à 140.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
116	X		 -110,4354
135	Zr		 -110,4421
140	Zr		 -110,5124
	O		 -110,4220
	X		 -110,4349

Annexe 10 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 141 à 164.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
141	Zr		 -110,4983
152	Zr		 -110,5125
	O		 -110,5342
	X		 -110,4901
164	X		 -110,4901

Annexe 11 : Configurations trouvées après dynamique moléculaire à 2500K pour des valeurs de n de 177 à 188.

Nombre d'unité	Centre	Configuration avant et après dynamique moléculaire et énergie finale (eV)	
177	Zr		 -110,5935
180	Zr		 -110,6014
	O		 -110,6202
	X		 -110,5726
188	X		 -110,5752

Références bibliographiques

- [1] H. Dosch, "Some general aspects of confinement in nanomaterials," *Applied Surface Science*, vol. 182, no. 3–4, pp. 192–195, Oct. 2001.
- [2] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots," *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, Feb. 1996.
- [3] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, May 1984.
- [4] P. E. Lippens and M. Lannoo, "Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, pp. 10935–10942, May 1989.
- [5] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychunas, and J. F. Banfield, "Nanoparticles: Strained and Stiff," *Science*, vol. 305, no. 5684, pp. 651–654, Jul. 2004.
- [6] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Elsevier, 2003.
- [7] F. Conchon, "Elaboration et étude structurale et microstructurale d'un aérogel de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium," Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Limoges, Projet de Fin d'Etudes, 2004.
- [8] V. S. Gurin, "Ab-initio calculations of cadmium sulfide clusters—fragments of thiolate complexes," *Solid State Communications*, vol. 112, no. 11, pp. 631–636, Oct. 1999.
- [9] C. Kumpf, R. B. Neder, F. Niederdraenk, P. Luczak, A. Stahl, M. Scheuermann, S. Joshi, S. K. Kulkarni, C. Barglik-Chory, C. Heske, and E. Umbach, "Structure determination of CdS and ZnS nanoparticles: Direct modeling of synchrotron-radiation diffraction data," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 22, pp. 224707–224707–6, Dec. 2005.
- [10] C. Kumpf, "Structure determination of very small (1–5 nm) nano-particles," *Appl. Phys. A*, vol. 85, no. 4, pp. 337–343, Dec. 2006.
- [11] A. Cervellino, C. Giannini, A. Guagliardi, and D. Zanchet, "Quantitative analysis of gold nanoparticles from synchrotron data by means of least-squares techniques," *Eur. Phys. J. B*, vol. 41, no. 4, pp. 485–493, Oct. 2004.
- [12] S. C. Hendy and J. P. K. Doye, "Surface-reconstructed Icosahedral Structures for Lead Clusters," *arXiv:cond-mat/0207566*, Jul. 2002.
- [13] I. Abayev, A. Zaban, V. G. Kytin, A. A. Danilin, G. Garcia-Belmonte, and J. Bisquert, "Properties of the electronic density of states in TiO₂ nanoparticles surrounded with aqueous electrolyte," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 647–653, Nov. 2006.
- [14] G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittrich, and J. Bisquert, "Effect of humidity on the ac conductivity of nanoporous TiO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, pp. 5261–5264, Oct. 2003.
- [15] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. Nagaraja Rao, and D. Fitzmaurice, "Coloured electrochromic windows based on nanostructured TiO₂ films modified by adsorbed redox chromophores," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 57, no. 2, pp. 107–125, Feb. 1999.
- [16] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Published online: 24 October 1991; | doi:10.1038/353737a0*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [17] B. Gilbert, C. Frandsen, E. R. Maxey, and D. M. Sherman, "Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 3, p. 035108, Jan. 2009.
- [18] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, and D. D. Sarma, "Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 4, p. 661, 2004.
- [19] F. Chandezon and C. Reynaud, "Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme," *CLEFS CEA*, no. 52, 2005.

- [20] R. D. Parra and H. H. Farrell, "Binding Energy of Metal Oxide Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 12, pp. 4786–4791, Mar. 2009.
- [21] M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, and L. Mei, "Design and energetic characterization of ZnO clusters from first-principles calculations," *Physics Letters A*, vol. 372, no. 1, pp. 39–43, Dec. 2007.
- [22] R. Mayet, "Propriétés structurales de nanocristaux d'oxydes métalliques : utilisation de la diffusion totale des rayons X et des calculs quantiques," Université de Limoges, 2008.
- [23] I. F. Guilliat and N. H. Brett, "Variations in the lattice constant of calcium oxide," *J Mater Sci*, vol. 5, no. 7, pp. 615–617, Jul. 1970.
- [24] I. F. Guilliat and N. H. Brett, "Lattice constant variations in finely divided magnesium oxide," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, no. 0, pp. 3328–3333, Jan. 1969.
- [25] M. Y. Gamarnik, "Size Changes of Lattice Parameters in Ultradisperse Diamond and Silicon," *physica status solidi (b)*, vol. 161, no. 2, pp. 457–462, Oct. 1990.
- [26] M. Y. Gamarnik and Y. Y. Sidorin, "Change of the Unit Cell Parameters in Highly Dispersed Gold, Silver, and Copper Powders," *physica status solidi (b)*, vol. 156, no. 1, pp. K1–K4, 1989.
- [27] P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, and M. Multani, "Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 9, pp. 6135–6138, Mar. 1995.
- [28] K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada, and K. Takada, "Size Effect on the Phase Transition in γ -Fe₂O₃ Fine Particles," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. Part 1, No. 9B, pp. 5196–5198, 1996.
- [29] O. Masson, "Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudre - Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation.," Université de Limoges, 1998.
- [30] P. Perriat, "The laplace law in finely divided powders," *Nanostructured Materials*, vol. 6, no. 5–8, pp. 791–794, 1995.
- [31] S. Deshpande, S. Patil, S. V. Kuchibhatla, and S. Seal, "Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 13, pp. 133113–133113–3, Sep. 2005.
- [32] X.-D. Zhou and W. Huebner, "Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 21, p. 3512, 2001.
- [33] H. Zou, Y. S. Lin, N. Rane, and T. He, "Synthesis and Characterization of Nanosized Ceria Powders and High-Concentration Ceria Sols," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 12, pp. 3019–3025, Jun. 2004.
- [34] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J. . Niepce, "Influence of Grain Size, Oxygen Stoichiometry, and Synthesis Conditions on the γ -Fe₂O₃ Vacancies Ordering and Lattice Parameters," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 163, no. 2, pp. 459–465, Feb. 2002.
- [35] A. C. Nunes and D. Lin, "Effects of Surface Relaxation on Powder Diffraction Patterns of Very Fine Particles," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, no. 3, pp. 274–278, Jun. 1995.
- [36] K. Ishikawa and T. Uemori, "Surface relaxation in ferroelectric perovskites," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 17, pp. 11841–11845, Nov. 1999.
- [37] E. J. Mittemeijer and P. Scardi, *Diffraction analysis of the microstructure of materials*, Springer series in material science. Berlin: , 2004.
- [38] B. Palosz, E. Grzanka, C. Pantea, T. W. Zerda, Y. Wang, J. Gubicza, and T. Ungár, "Microstructure of nanocrystalline diamond powders studied by powder diffractometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 6, pp. 064316–064316–6, Mar. 2005.
- [39] B. Palosz, E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stelmakh, R. Pielaszek, U. Bismayer, J. Neuefeind, H.-P. Weber, and W. Palosz, "Diffraction Studies of Nanocrystals: Theory and Experiment," *Acta Physica Polonica A*, vol. 102, p. 57, Jul. 2000.
- [40] A. S. Barnard, S. Erdin, Y. Lin, P. Zapol, and J. W. Halley, "Modeling the structure and electronic properties of TiO₂ nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 20, p. 205405, May 2006.

- [41] S. C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 45, no. 1–2, pp. 1–88, Sep. 2004.
- [42] C. R. Henry, "Morphology of supported nanoparticles," *Progress in Surface Science*, vol. 80, no. 3–4, pp. 92–116, 2005.
- [43] Wulff, *Kristallogr. Mineral*, vol. 34, p. 449, 2001.
- [44] T. M. Schmidt and R. H. Miwa, "An *ab initio* study of energetic stability and electronic confinement for different structural phases of ZnO nanowires," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, p. 215202, May 2009.
- [45] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, and A. Navrotsky, "Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas," *Science*, vol. 277, no. 5327, pp. 788–791, Aug. 1997.
- [46] G. P. Johnston, R. E. Muenchausen, D. M. Smith, and S. R. Foltyn, "Reactive Laser Ablation Synthesis of Nanosize Aluminum Nitride," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, no. 12, pp. 3465–3468, 1992.
- [47] H. H. Farrell, "Surface bonding effects in compound semiconductor nanoparticles: II," *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 26, no. 4, pp. 1534–1541, 2008.
- [48] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield, "Energetics of nanocrystalline TiO₂," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 99, no. Suppl 2, pp. 6476–6481, Apr. 2002.
- [49] F. Maglia, M. Dapiaggi, I. Tredici, B. Maroni, and U. Anselmi-Tamburini, "Synthesis of fully dense nanostabilized undoped tetragonal zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 2092–2097, 2010.
- [50] G. Stefanic and S. Music, "Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO₂," *Croatica Chemica Acta*, vol. 75, no. 3, pp. 727–767, 2002.
- [51] M. W. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, and B. M. Tissue, "Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 1, pp. 160–167, 2005.
- [52] S. Billinge, "The nanostructure problem," *Physics*, vol. 3, 2010.
- [53] B. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gandais, M. Allais, and J. and Pierre Benoit, "Size of Cd(S,Se) quantum dots in glasses: Correlation between measurements by high-resolution transmission electron microscopy, small-angle x-ray scattering, and low-frequency inelastic Raman scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 6, pp. 2775 – 2780, Mar. 1993.
- [54] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc', and P. Knauth, "The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 2378–2385, May 2005.
- [55] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel, and H. Weller, "Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles," *Langmuir*, vol. 21, no. 5, pp. 1931–1936, Mar. 2005.
- [56] M. Winterer, R. Nitsche, and H. Hahn, "Local structure in nanocrystalline ZrO₂ and Y₂O₃ by EXAFS," *Nanostructured Materials*, vol. 9, no. 1–8, pp. 397–400, 1997.
- [57] R. Bouchet, A. Weibel, P. Knauth, G. Mountjoy, and A. V. Chadwick, "EXAFS Study of Dopant Segregation (Zn, Nb) in Nanocrystalline Anatase (TiO₂)," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 26, pp. 4996–5002, Dec. 2003.
- [58] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, "Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 19, pp. 2052–2055, May 1986.
- [59] J. Spanier, R. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I. Herman, "Size-dependent properties of CeO_{2-y} nanoparticles as studied by Raman scattering," *Physical Review B*, vol. 64, no. 24, Nov. 2001.
- [60] M. Sternik and K. Parlinski, "Lattice vibrations in cubic, tetragonal, and monoclinic phases of ZrO₂," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 6, pp. 064707–064707–6, Feb. 2005.

- [61] S. J. L. Billinge and I. Levin, "The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale," *Science*, vol. 316, no. 5824, pp. 561–565, Apr. 2007.
- [62] P. Scardi and M. Leoni, "Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, no. 1, pp. 24–31, Jan. 2006.
- [63] B. D. Hall, "Debye function analysis of structure in diffraction from nanometer-sized particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 4, pp. 1666–1675, Feb. 2000.
- [64] M. Abeykoon, C. D. Malliakas, P. Juhás, E. S. Božin, M. G. Kanatzidis, and S. J. L. Billinge, "Quantitative nanostructure characterization using atomic pair distribution functions obtained from laboratory electron microscopes," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 227, no. 5, pp. 248–256, 2012.
- [65] M. N. Milen Gateshki, "Atomic-scale structure of nanocrystalline CeO₂-ZrO₂ oxides by total x-ray diffraction and pair distribution function analysis," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 15, p. 156205, 2007.
- [66] M. Gateshki, V. Petkov, T. Hyeon, J. Joo, M. Niederberger, and Y. Ren, "Interplay between the local structural disorder and the length of structural coherence in stabilizing the cubic phase in nanocrystalline ZrO₂," *Solid State Communications*, vol. 138, no. 6, pp. 279–284, May 2006.
- [67] M. Gateshki, V. Petkov, S. K. Pradhan, and T. Vogt, "Structure of nanocrystalline MgFe₂O₄ from X-ray diffraction, Rietveld and atomic pair distribution function analysis," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 5, pp. 772–779, Sep. 2005.
- [68] M. Gateshki, V. Petkov, G. Williams, S. K. Pradhan, and Y. Ren, "Atomic-scale structure of nanocrystalline ZrO₂ prepared by high-energy ball milling," *Physical Review B*, vol. 71, p. 224107, 2005.
- [69] V. Petkov, P. N. Trikalitis, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, and M. G. Kanatzidis, "Structure of V₂O₅·nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 34, pp. 10157–10162, Aug. 2002.
- [70] M. J. Cliffe, M. T. Dove, D. A. Drabold, and A. L. Goodwin, "Structure determination of disordered materials from diffraction data," *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 12, 2010.
- [71] P. Juhás, D. M. Cherba, P. M. Duxbury, W. F. Punch, and S. J. L. Billinge, "Ab initio determination of solid-state nanostructure," *Nature*, vol. 440, no. 7084, pp. 655–658, Mar. 2006.
- [72] J.-L. Martin and G. Amand, *Traité des matériaux Vol 3 "Caractérisation expérimentale des matériaux II: analyse par rayons X, électrons et neutrons"*. Lavoisier.
- [73] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. Courier Dover Publications, 1969.
- [74] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.
- [75] R. A. Young, *The Rietveld Method*, New Ed. OUP Oxford, 1995.
- [76] J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF Program Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*. ILL Grenoble: , 1990.
- [77] J. I. Langford, "A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, no. 1, pp. 10–14, 1978.
- [78] S. J. L. Billinge and M. G. Kanatzidis, "Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions," *Chemical Communications*, no. 7, p. 749, 2004.
- [79] M. T. Dove and D. A. Keen, "Atomic Structure of disordered materials," *NATO Sciences Series C: Mathematic and Physical Sciences*, vol. 543, pp. 371–387, 1999.
- [80] F. Frey, "Diffuse scattering from disordered crystals," *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 51, no. 4, pp. 592–603, Aug. 1995.
- [81] O. Masson and P. Thomas, "Exact and explicit expression of the atomic pair distribution function as obtained from X-ray total scattering experiments," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, pp. 461–465, 2013.
- [82] T. Proffen and S. J. L. Billinge, "PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, no. 3, pp. 572–575, Jun. 1999.

- [83] O. Masson, *pypdffit - Programme d'affinement pic par pic*.
- [84] O. Masson, *XTSscan*.
- [85] J. D. Gale, "GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids," *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, 1997.
- [86] V. Butler, C. R. A. Catlow, and B. E. F. Fender, "The Defect Structure of Anion Deficient ZrO₂," *Solid State Ionics*, vol. 5, pp. 539–542, 1981.
- [87] L. L. Boyer and B. M. Klein, "Parameter-Free Equation-of-State Calculations for MgO and ZrO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 5, pp. 278–281, 1985.
- [88] A. N. Cormack and C. R. A. Catlow, "Transport in Anion Deficient Oxides," *NATO ASI Series, Series B*, vol. 129, pp. 101–110, 1985.
- [89] A. Dwivedi and A. N. Cormack, "A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia," *Philosophical Magazine A*, vol. 61, no. 1, pp. 1–22, 1990.
- [90] E. V. Stefanovich, A. L. Shluger, and C. R. A. Catlow, "Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO₂ by impurities," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 17, pp. 11560–11571, May 1994.
- [91] M. Wilson, U. Schönberger, and M. W. Finnis, "Transferable atomistic model to describe the energetics of zirconia," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 13, pp. 9147–9161, Oct. 1996.
- [92] S. Fabris, A. Paxton, and M. Finnis, "Relative energetics and structural properties of zirconia using a self-consistent tight-binding model," *Physical Review B*, vol. 61, no. 10, pp. 6617–6630, Mar. 2000.
- [93] M. O. Zacate, L. Minervini, D. J. Bradfield, R. W. Grimes, and K. E. Sickafus, "Defect cluster formation in M₂O₃-doped cubic ZrO₂," *Solid State Ionics*, vol. 128, no. 1–4, pp. 243–254, Feb. 2000.
- [94] B. G. Dick and A. W. Overhauser, "Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 1, pp. 90–103, Oct. 1958.
- [95] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, D. Wolf, and M. S. Division, "Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition to zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation," *Journal Name: J. Am. Ceram. Soc.; Journal Volume: 84; Journal Issue: 7; Jul. 2001*, p. Medium: X; Size: 1609–19, Jul. 2001.
- [96] R. J. Ackermann and E. G. Rauh, "The Thermodynamics Properties of ZrO₂ (g)," *High Temperature Science*, vol. 7, pp. 304–316, 1975.
- [97] P. Aldebert and J. Traverse, "Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 68, no. 1, pp. 34–40, Jan. 1985.
- [98] A. Pasquarello, "Étude de propriétés structurales et dynamiques par dynamique moléculaire *ab initio* : application aux verres et aux liquides vitreux," *Journal de Physique IV (Proceedings)*, vol. 111, pp. 373–393, Sep. 2003.
- [99] S. M. Woodley, S. Hamad, and C. R. A. Catlow, "Exploration of multiple energy landscapes for zirconia nanoclusters," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 30, p. 8454, 2010.
- [100] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. The University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
- [101] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase Transition for a Hard Sphere System," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5, pp. 1208–1209, Nov. 1957.
- [102] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, Aug. 1959.
- [103] F. H. Stillinger and A. Rahman, "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 60, no. 4, pp. 1545–1557, Feb. 1974.
- [104] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [105] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [106] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [107] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

- [108] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779, Mar. 2002.
- [109] W. Andreoni and A. Curioni, "New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing," *Parallel Computing*, vol. 26, no. 7–8, pp. 819–842, Jul. 2000.
- [110] R. Car and M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 22, pp. 2471–2474, Nov. 1985.
- [111] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, Nov. 1979.
- [112] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu," *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 8, pp. 4199–4228, Oct. 1982.
- [113] L. Kleinman and D. M. Bylander, "Efficacious Form for Model Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, no. 20, pp. 1425–1428, May 1982.
- [114] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, Jan. 1991.
- [115] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976.
- [116] S. Desgreniers and K. Lagarec, "High-density ZrO₂ and HfO₂: Crystalline structures and equations of state," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 13, pp. 8467–8472, Apr. 1999.
- [117] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, and T. Kikegawa, "Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 17, p. 174108, Apr. 2001.
- [118] O. Ohtaka, D. Andrault, P. Bouvier, E. Schultz, and M. Mezouar, "Phase relations and equation of state of ZrO₂ to 100 GPa," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 5, pp. 727–733, 2005.
- [119] J. Haines, J. M. Léger, S. Hull, J. P. Petitet, A. S. Pereira, C. A. Perottoni, and J. A. H. Da Jornada, "Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and raman spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 7, pp. 1910–1914, 1997.
- [120] J. Haines, J. M. Léger, and A. Atouf, "Crystal Structure and Equation of State of Cotunnite-Type Zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, no. 2, pp. 445–448, 1995.
- [121] H. Arashi, T. Yagi, S. Akimoto, and Y. Kudoh, "New high-pressure phase of ZrO₂ above 35 GPa," *Physical Review B*, vol. 41, no. 7, pp. 4309–4313, 1990.
- [122] J. M. Leger, P. E. Tomaszewski, A. Atouf, and A. S. Pereira, "Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure," *Physical Review B*, vol. 47, no. 21, pp. 14075–14083, 1993.
- [123] O. Ohtaka, T. Yamanaka, and T. Yagi, "New high-pressure and -temperature phase of ZrO₂ above 1000 °C at 20 GPa," *Physical Review B*, vol. 49, no. 14, pp. 9295–9298, 1994.
- [124] C. J. Howard, R. J. Hill, and B. E. Reichert, "Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction," *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 44, no. 2, pp. 116–120, Apr. 1988.
- [125] H. Boysen, "Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia," *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science; (Denmark)*, vol. 47:6, pp. 881–886, Dec. 1991.
- [126] Y. Kudoh, H. Takeda, and H. Arashi, "In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 13, no. 4, pp. 233–237, 1986.
- [127] O. Ohtaka, S. Kume, and E. Ito, "Stability field of cotunnite-type zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 3, pp. 744–745, 1990.
- [128] G. Katz, "X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic ZrO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, no. 10, pp. 531–531, 1971.
- [129] G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal ZrO₂," *Acta Crystallographica*, vol. 15, no. 11, pp. 1187–1187, Nov. 1962.

- [130] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, and J. Hafner, "First-principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 59, no. 6, pp. 4044–4052, 1999.
- [131] G. Garnweitner, L. M. Goldenberg, O. V. Sakhno, M. Antonietti, M. Niederberger, and J. Stumpe, "Large-Scale Synthesis of Organophilic Zirconia Nanoparticles and their Application in Organic-Inorganic Nanocomposites for Efficient Volume Holography," *Small*, vol. 3, no. 9, pp. 1626–1632, 2007.
- [132] G. Moulin, J. Favergeon, and Béranger, "Zircone - Céramique fonctionnelle," *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [133] R. C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 4, pp. 1238–1243, 1965.
- [134] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, "Rutile: Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 7, pp. 3300–3307, 1971.
- [135] V. I. Khitrova, M. F. Bundule, and Z. G. Pinsker, "An electron-diffraction investigation of titanium dioxide in thin films," *Kristallografiya*, vol. 22, pp. 1253–1258, 1977.
- [136] M. Pauling and J. H. Sturdivant, "The crystal structure of Brookite," *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, vol. 68, pp. 239–256, 1928.
- [137] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 663–671, Apr. 1995.
- [138] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 37, pp. 7781–7787, Sep. 1999.
- [139] S. T. Aruna, S. Tirosh, and A. Zaban, "Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 10, pp. 2388–2391, 2000.
- [140] J.-G. Li, T. Ishigaki, and X. Sun, "Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 13, pp. 4969–4976, Apr. 2007.
- [141] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida, "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 1694–1703, 2001.
- [142] A. Pottier, C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J.-P. Jolivet, "Synthesis of brookite TiO₂ nanoparticles by thermolysis of TiCl₄ in strongly acidic aqueous media," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 4, pp. 1116–1121, 2001.
- [143] H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, 1998.
- [144] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, Apr. 2000.
- [145] A. Navrotsky, "Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism†," *Geochemical Transactions*, vol. 4, no. 1, p. 34, Nov. 2003.
- [146] P. K. Naicker, P. T. Cummings, H. Zhang, and J. F. Banfield, "Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles Using Molecular Dynamics Simulations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15243–15249, Aug. 2005.
- [147] A. Hagfeldt and M. Graetzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 49–68, Jan. 1995.
- [148] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995.
- [149] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995.

- [150] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, Jul. 2007.
- [151] S. Biswas, S. Kar, and S. Chaudhuri, "Effect of the precursors and solvents on the size, shape and crystal structure of manganese sulfide crystals in solvothermal synthesis," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 142, no. 2–3, pp. 69–77, 2007.
- [152] A. C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*. Éd. Septima, 1992.
- [153] M. Niederberger and G. Garnweitner, "Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles," *Chemistry – A European Journal*, vol. 12, no. 28, pp. 7282–7302, 2006.
- [154] J. Ba, A. Feldhoff, D. Fattakhova Rohlfing, M. Wark, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Crystallization of Indium Tin Oxide Nanoparticles: From Cooperative Behavior to Individuality," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 310–317, 2007.
- [155] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Gulf Professional Publishing, 1990.
- [156] M. C. Silva, B. Frit, and Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, "Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zirconie sur les processus de cristallisation et de transformation de phase," [s.n.], [S.l.], 1996.
- [157] M. Chatry, M. Henry, and J. Livage, "Synthesis of non-aggregated nanometric crystalline zirconia particles," *Materials Research Bulletin*, vol. 29, no. 5, pp. 517–522, May 1994.
- [158] I. Djerdj, D. Arçon, Z. Jagličić, and M. Niederberger, "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 7, pp. 1571–1581, 2008.
- [159] R. J. P. Corriu and D. Leclercq, "Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, no. 13–14, pp. 1420–1436, 1996.
- [160] L. G. Hubert-Pfalzgraf, "To what extent can design of molecular precursors control the preparation of high tech oxides?," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 21, p. 3113, 2004.
- [161] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 259–341, 1988.
- [162] M. In and C. Sanchez, "Growth versus Cyclization in the Early Stages of the Polycondensation of Metal Alkoxides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 50, pp. 23870–23878, Dec. 2005.
- [163] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 65–76, Mar. 1988.
- [164] L. G. Hubert-Pfalzgraf, "Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178–180, Part 2, no. 0, pp. 967–997, Dec. 1998.
- [165] U. Schubert, "Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 35–36, p. 3701, 2005.
- [166] Y.-W. Jun, J.-S. Choi, and J. Cheon, "Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 45, no. 21, pp. 3414–3439, 2006.
- [167] J. Park, J. Joo, G. K. Soon, Y. Jang, and T. Hyeon, "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 25, pp. 4630–4660, 2007.
- [168] M. Niederberger, "Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles," *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, no. 9, pp. 793–800, 2007.
- [169] P. H. Mutin and A. Vioux, "Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 582–596, Feb. 2009.

- [170] T. Trentler, T. Denler, J. Bertone, A. Agrawal, and V. Colvin, "Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 7, pp. 1613–1614, 1999.
- [171] J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang, and T. Hyeon, "Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 21, pp. 6553–6557, May 2003.
- [172] C. De Mello Donegá, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh, "Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals," *Small*, vol. 1, no. 12, pp. 1152–1162, 2005.
- [173] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Ba, J. Polleux, and N. Pinna, "Nonaqueous synthesis, assembly and formation mechanisms of metal oxide nanocrystals," *International Journal of Nanotechnology*, vol. 4, no. 3, pp. 263–281, 2007.
- [174] N. Pinna and M. Niederberger, "Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 29, pp. 5292–5304, 2008.
- [175] H. Yin, H. P. Too, and G. M. Chow, "The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite," *Biomaterials*, vol. 26, no. 29, pp. 5818–5826, Oct. 2005.
- [176] A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, and K. Yamamoto, "Physicochemical Properties and Cellular Toxicity of Nanocrystal Quantum Dots Depend on Their Surface Modification," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 11, pp. 2163–2169, Nov. 2004.
- [177] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A. Muñoz Javier, H. E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig, and W. J. Parak, "Cytotoxicity of Colloidal CdSe and CdSe/ZnS Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 331–338, Feb. 2005.
- [178] G. Garnweitner and M. Niederberger, "Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 11, pp. 1171–1182, 2008.
- [179] J. Ba, D. F. Rohlfiing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark, and M. Niederberger, "Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 12, pp. 2848–2854, 2006.
- [180] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, and M. Antonietti, "Nonaqueous and halide-free route to crystalline BaTiO₃, SrTiO₃, and (Ba,Sr)TiO₃ nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 29, pp. 9120–9126, 2004.
- [181] C. Minhua, I. Djerdj, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Nonaqueous synthesis of colloidal ZnGa₂O₄ nanocrystals and their photoluminescence properties," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 24, pp. 5830–5832, 2007.
- [182] L. Zhang, G. Garnweitner, I. Djerdj, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Generalized nonaqueous sol-gel synthesis of different transition-metal niobate nanocrystals and analysis of the growth mechanism," *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 3, no. 4, pp. 746–752, 2008.
- [183] M. Inoue, H. Kominami, and T. Inui, "Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media," *Applied Catalysis A: General*, vol. 97, no. 2, pp. L25–L30, Apr. 1993.
- [184] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 6, pp. 1452–1454, 1991.
- [185] Z. Li, H. Chen, H. Bao, and M. Gao, "One-Pot Reaction to Synthesize Water-Soluble Magnetite Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1391–1393, Apr. 2004.
- [186] Q. Song and Z. J. Zhang, "Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 19, pp. 6164–6168, May 2004.
- [187] H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang, and S. Sun, "Shape-Controlled Synthesis and Shape-Induced Texture of MnFe₂O₄ Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 37, pp. 11458–11459, Sep. 2004.

- [188] S. Bhattacharyya, J.-P. Salvetat, R. Fleurier, A. Husmann, T. Cacciaguerra, and M.-L. Saboungi, "One step synthesis of highly crystalline and high coercive cobalt-ferrite nanocrystals," *Chemical Communications*, no. 38, p. 4818, 2005.
- [189] J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, and T. Hyeon, "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals," *Nature Materials*, vol. 3, no. 12, pp. 891–895, 2004.
- [190] H. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtani, M. Nishimoto, T. Inoue, and K. Inuiety, "Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents," *Catalysis Letters*, vol. 46, no. 3–4, pp. 235–240, 1997.
- [191] H. Parala, A. Devi, R. Bhakta, and R. A. Fischer, "Synthesis of nano-scale TiO₂ particles by a nonhydrolytic approach Electronic supplementary information (ESI) available: TG analysis of the precursors; particle size distribution analysis of TiO₂ nanocrystals dispersed in toluene; XRD analysis of TiO₂ nanocrystals with and without glass substrate background. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b2/b202767d/>," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 6, pp. 1625–1627, May 2002.
- [192] C.-S. Kim, B. K. Moon, J.-H. Park, S. Tae Chung, and S.-M. Son, "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route," *Journal of Crystal Growth*, vol. 254, no. 3–4, pp. 405–410, Jul. 2003.
- [193] N. R. Jana, Y. Chen, and X. Peng, "Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 20, pp. 3931–3935, Oct. 2004.
- [194] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, and J. T. Park, "Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn₃O₄ and MnO Nanoparticles," *Angewandte Chemie*, vol. 116, no. 9, pp. 1135–1137, 2004.
- [195] W. s. Seo, H. h. Jo, K. Lee, and J. t. Park, "Preparation and Optical Properties of Highly Crystalline, Colloidal, and Size-Controlled Indium Oxide Nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 10, pp. 795–797, 2003.
- [196] S.-H. Choi, E.-G. Kim, J. Park, K. An, N. Lee, S. C. Kim, and T. Hyeon, "Large-Scale Synthesis of Hexagonal Pyramid-Shaped ZnO Nanocrystals from Thermolysis of Zn–Oleate Complex," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 31, pp. 14792–14794, Aug. 2005.
- [197] T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, and S. O'Brien, "Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 30, pp. 14314–14318, Aug. 2005.
- [198] M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, "Benzyl Alcohol and Transition Metal Chlorides as a Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-Temperature Synthesis of Crystalline Nano-Objects with Controlled Dimensionality," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 46, pp. 13642–13643, Nov. 2002.
- [199] M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, "Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - A versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 10, pp. 4364–4370, 2002.
- [200] N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger, "A novel nonaqueous route to V₂O₃ and Nb₂O₅ nanocrystals," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 250, no. 1–3, pp. 211–213, Dec. 2004.
- [201] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Non-Aqueous Synthesis of High-Purity Metal Oxide Nanopowders Using an Ether Elimination Process," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 23–24, pp. 2196–2200, 2004.
- [202] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing," *Angewandte Chemie*, vol. 116, no. 33, pp. 4445–4449, 2004.
- [203] M. Niederberger, G. Garnweitner, J. Buha, J. Polleux, J. Ba, and N. Pinna, "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the

- dependence of particle morphology on precursors and solvents," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 40, no. 2-3, pp. 259-266, 2006.
- [204] A. Aboulaich, O. Lorret, B. Boury, and P. H. Mutin, "Surfactant-free organo-soluble silica - Titania and silica nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2577-2579, 2009.
- [205] A. Aboulaich, B. Boury, and P. H. Mutin, "Reactive and organosoluble anatase nanoparticles by a surfactant-free nonhydrolytic synthesis," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 16, pp. 4519-4521, 2010.
- [206] G. Garnweitner, H. O. Ghareeb, and C. Grote, "Small-molecule in situ stabilization of TiO₂ nanoparticles for the facile preparation of stable colloidal dispersions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 372, no. 1-3, pp. 41-47, 2010.
- [207] D. C. Bradley, R. C. (Ram C. Mehrotra, and D. P. joint author Gaur, *Metal alkoxides / D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur*. London ; New York :: Academic Press, 1978.
- [208] E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucazeau, "Crystallite Size Effect on the Tetragonal-Monoclinic Transition of Undoped Nanocrystalline Zirconia Studied by XRD and Raman Spectrometry," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, no. 2, pp. 399-407, Feb. 2000.
- [209] E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform size colloids," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 412-426, Apr. 1993.
- [210] R. L. Penn and J. F. Banfield, "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, no. 10, pp. 1549-1557, 1999.
- [211] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, "Self-assembly of ZnO: From nanodots to nanorods," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 41, no. 7, pp. 1188-1191, 2002.
- [212] V. G. Kessler, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, and A. Gleizes, "Single-source precursors for BaTiO₃: Synthesis and characterization of β -diketonato alkoxides and molecular structure of Ba₂Ti₂(thd)₄(μ -OEt)₂(μ -OEt)₄(OEt)₂(EtOH)₂," *Chemistry of Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 2336-2342, 1994.
- [213] G. A. S. Vadim G Kessler, "Design of molecular structure and synthetic approaches to single-source precursors in the sol-gel technology," *Materials Science-Poland*, vol. 23, 2005.
- [214] C. D. Chandler, C. Roger, and M. J. Hampden-Smith, "Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors," *Chemical Reviews*, vol. 93, no. 3, pp. 1205-1241, 1993.
- [215] M. Chatry, M. Henry, M. In, C. Sanchez, and J. Livage, "The role of complexing ligands in the formation of non-aggregated nanoparticles of zirconia," *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 1, no. 3, pp. 233-240, Jan. 1994.
- [216] S. Zhou, G. Garnweitner, M. Niederberger, and M. Antonietti, "Dispersion Behavior of Zirconia Nanocrystals and Their Surface Functionalization with Vinyl Group-Containing Ligands," *Langmuir*, vol. 23, no. 18, pp. 9178-9187, 2007.
- [217] M. A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras, and F. J. Urbano, "Synthesis and characterization of ZrO₂ as an acid-base catalyst," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, no. 7, pp. 1431-1438, Jan. 1997.
- [218] "Organic chemistry," *J. Chem. Soc., Abstr.*, vol. 82, no. 0, pp. A657-A700, Jan. 1902.
- [219] A. C. Geiculescu and H. . Rack, "X-ray scattering studies of polymeric zirconium species in aqueous xerogels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 306, no. 1, pp. 30-41, Jul. 2002.
- [220] A. Clearfield, "Crystalline hydrous zirconia," *Inorganic Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 146-148, 1964.
- [221] A. Clearfield, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 14, 1964.
- [222] M. Bremholm, J. Becker-Christensen, and B. B. Lversen, "High-pressure, high-temperature formation of phase-pure monoclinic zirconia nanocrystals studied by time-resolved in situ synchrotron X-ray diffraction," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 35, pp. 3572-3575, 2009.
- [223] R. L. McGreevy and L. Pusztai, "Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures," *Molecular Simulation*, vol. 1, no. 6, pp. 359-367, 1988.
- [224] O. Masson, *Nanopdf Program*. .

- [225] K. Brandenburg, *Diamond*. .
- [226] O. Masson, *XYZtoPDF - Programme de calcul exact de PDF de cluster*. .
- [227] O. Ohtaka, T. Yamanaka, and S. Kume, "Structural analysis of orthorhombic ZrO₂ by high resolution neutron powder diffraction," *Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences*, vol. 66, no. 10, pp. 193–196, 1990.
- [228] O. Masson, *Py get PDF*. .
- [229] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, and E. P. Meagher, "Refinement of the structure of anatase at several temperatures*," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 136, no. 3–4, pp. 273–281, Nov. 1972.
- [230] E. P. Meagher and G. A. Lager, "Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structure of rutile and brookite at high temperature," *Canadian Mineralogist*, vol. 17, pp. 77–85, 1979.
- [231] A. El Goresy, M. Chen, P. Gillet, L. Dubrovinsky, G. Graup, and R. Ahuja, "A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the Ries crater in Germany," *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 192, no. 4, pp. 485–495, Nov. 2001.
- [232] A. E. Goresy, M. Chen, L. Dubrovinsky, P. Gillet, and G. Graup, "An Ultradense Polymorph of Rutile with Seven-Coordinated Titanium from the Ries Crater," *Science*, vol. 293, no. 5534, pp. 1467–1470, Aug. 2001.
- [233] M. Matsui and M. Akaogi, "Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO₂," *Molecular Simulation*, vol. 6, no. 4–6, pp. 239–244, 1991.

Synthèse et caractérisation structurale de nanocristaux d'oxydes métalliques

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse de nanocristaux d'oxydes métalliques (ZrO_2 et TiO_2) de dimension inférieure à 5 nm et de distribution en taille étroite, sur leur caractérisation structurale et sur les relations taille/structure. Les synthèses ont été effectuées par un procédé sol-gel non-hydrolytique. L'étude de la structure a été menée à l'aide de diverses méthodes de simulation à l'échelle atomique empiriques et *ab initio* et de la technique de diffusion totale des rayons X permettant d'accéder aux fonctions de distribution de paires atomiques (PDF) des échantillons.

Nous avons réussi à synthétiser des nanoparticules cristallisées de ZrO_2 et TiO_2 d'environ 3 nm et quasi mono-disperses. Dans le cas de ZrO_2 , nous avons montré que l'ajout de sodium métallique dans le milieu réactionnel est un paramètre déterminant pour obtenir des échantillons parfaitement cristallisés, de structure moyenne tétragonale, et monophasés.

Divers modèles de nanoclusters $(ZrO_2)_n$ avec n inférieur à 200 ont été construits en utilisant des méthodes de type algorithme génétique, dynamique moléculaire et relaxation structurale. La comparaison de leur PDF avec les données expérimentales a livré plusieurs informations : (i) les configurations théoriques les plus stables énergétiquement sont les plus désordonnées, (ii) la stabilisation de la surface des modèles, obtenue en saturant celle-ci avec des molécules d'eau, permet de limiter le désordre ce qui est davantage en accord avec les données expérimentales et met en évidence le rôle majeur de la surface des objets d'une telle taille, (iii) enfin la structure, cœur et surface, évolue fortement avec la taille des particules.

Mots-clés

Nanoparticules, Oxydes métalliques ZrO_2 et TiO_2 , Synthèse par voie sol-gel non-hydrolytique, Algorithme génétique, Dynamique moléculaire, Méthode de Car-Parrinello, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), Fonction de Distribution de Paires (PDF)

Synthesis and structural characterization of metallic oxide nanocrystals

This work deals with the synthesis and the structural characterization of metallic oxide nanoparticles (ZrO_2 and TiO_2) as well as their size/structure relationships. We elaborated nanoparticles with a size inferior to 5 nm and a narrow size distribution. The syntheses were performed by a non-hydrolytic sol-gel route. The structural study was carried out using several empirical and *ab initio* simulation methods and X-ray total scattering to extract the pair distribution functions (PDF) of the samples.

We succeeded in synthesizing crystalline nanoparticles of ZrO_2 and TiO_2 with a size of about 3 nm and quasi mono-dispersed. In the case of ZrO_2 , we showed that the addition of metallic sodium in the reaction environment is a key parameter in order to have crystallized and single-phased nanoparticles with an average tetragonal structure.

Various models of nanoclusters $(ZrO_2)_n$ (with $n < 200$) were built using methods such as genetic algorithms, molecular dynamics and structural relaxation. Comparing their PDF with the experimental data revealed that: (i) the most energetically stable theoretical configurations are the most disordered, (ii) the stabilization of the surface of the models, obtained by saturation with water molecules, can limit the disorder. This result is more in agreement with the experimental data and emphasizes the importance of the surface of such nanometer-sized objects, (iii) finally, the structure, including core and surface, highly evolves with the size of the particles.

Keywords

Nanoparticles, metallic oxides (ZrO_2 and TiO_2), synthesis by non-hydrolytic sol-gel route, genetic algorithm, molecular dynamics, Car-Parrinello method, Density Functional Theory (DFT), Pair Distribution Function (PDF)