

**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tiaret
Département des sciences exactes**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSIQUE
DES SOL-GEL D'OXYDE D'ETAIN DOPE A
L'ANTIMOINE**

En vue d'obtenir le diplôme de Magister

Spécialité : Génie-physique.
Option : Physique des matériaux.

Présenté par : **Bedhiaf BENRABAH**
Soutenu le : **18 Avril 2002**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tiaret
Département des sciences exactes**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSIQUE
DES SOL-GEL D'OXYDE D'ETAIN DOPE A
L'ANTIMOINE**

En vue d'obtenir le diplôme de Magister

Spécialité : Génie-physique.

Option : Physique des matériaux.

Présenté par : **Bedhiaf BENRABAH**

Soutenu le : **18 Avril 2002**

Directeur de mémoire : **M. Amar BOUAZA**

Membres de Jury :

M. M. Chaib

Président

M. H. Abid

Examinateur

M. H. Belarbi

Examinateur

M. A. Sassi

Examinateur

M. A. Bouaza

Directeur de mémoire

RESUME

A partir des alcoxides préparés dans le laboratoire, des couches minces de bioxyde de SnO₂ dopés à l'antimoine ont été déposés en utilisant la méthode trempage retrait de sol-gel. Ces couches ont été caractérisées par rapport aux conditions environnementales pendant la phase de traction du processus. Parmi d'autres paramètres, le rapport d'humidité relative pour la méthode “Dip-coating” s'est avéré un facteur principal.

La caractérisation a été effectué sur les films obtenus, en utilisant : La spectrophotométrie ultra violet-visible et infrarouge, la conductivité électrique et la microscopie optique.

MOTS CLES : Sol-gel – couches minces – semi-conducteur – conductivité – optoélectronique.

ABSTRACT

From alcoxides prepared in laboratory, thin layers of dioxide of SnO₂ doped with antimony, have been obtained using the dip-coating method of sol-gel. These layers have been characterized with respect to environmental conditions during the traction phase of the process. Among other parameters, the rate of relative humidity has been revealed to the main factor for the dip-coating method.

The characterization has been carried upon the obtained films by using. The spectrometry ultraviolet-visible and infra-red, electrical conductivity and electronic microscopy.

KEY WORDS : Sol-gel, thin layers, semi-conductors, conductivity, opto-electronics.

SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSIQUE DES SOL-GEL D'OXYDE D'ETAIN DOPE A L'ANTIMOINE

**Présenté par Bedhiaf BENRABAH
Soutenu le 18 Avril 2002
Université de Tiaret**

ERRATA

Page	Ligne	au lieu	lire
1	4	sucés	succès
1	16	guide	guide d'onde
6	4	sue	sur
29	3	généralement	généralement amorphe
44	12	figure II.8	figure II.7
45	18	figure II.9	figure II.8
50	3	le verre	fabrication des verres
52	15	spéciaux	spatiaux en
60	11	verres	applications des verres
69	5	du	dû
69	5	mélange	mélangé
80	2	M.ELECTRONIQUE	M.MICROGRAPHIQUE

Liste des Figures

Figure I-1	Evolution temporelle du taux de condensation d'un système de silice. Le temps de gel est de 1220 heures (50 jours)	6
Figure I-2	(a) Evolution temporelle du T_2 de l'eau dans les gels de polyacrymalide (AA). (b) La réticulation est assurée par des bis-acrylamides (BAA) à raison de 1BAA pour 65AA.	8
Figure I-3	Spectre Si d'un système de silice en cours de gélification. (a) Spectres statiques (b) Spectres isotropes obtenu par MAS	9
Figure I-4	Fraction solide évaluée par de composition des spectres de Si. Gel de silice dont le t_g vaut 195h (SiO_2 : 5 % massique).	11
Figure I-5	Rôle du vieillissement sur la porosité d'un gel de silice. Distribution de taille de pores obtenues à partir de profils de relaxation. (α) Temps de vieillissement variable. (β) Influence du PH.	13
Figure I-6	Les gels dans la classification de Flory a-gel lamellaire de montmorillonite, d'après Pierre et Uhlmann, b- gel covalent de polyacrylamide, d'après Tanaka, c- gel de gélatine comportant des domaines de cristallisation, d- gel de particule de silice, d'après Frike.	16
Figure I-7	Diagramme des états d'un gel polymérique d'après Tanaka.	20
Figure I-8	Le mécanisme osmotique ; (a) gel et solvant séparés ; (b) et (c) retrait du gel (séchage) ; (d) et (e) gonflement du gel.	23
Figure I-9	Changement de volume d'un gel de SiO_2 pendant la synthèse.	27
Figure II-1	Les étapes suivies pour obtenir le procédé sol-gel.	31
Figure II-2	Diagramme simplifié des procédés sol-gel.	32

Figure II-3 Schéma de processus de séchage.	39
Figure II-4 Section de pore cylindrique de rayon r dans un gel.	40
Figure II-5 Pression hydrostatique en fonction du rayon de pore.	41
Figure II-6 Diagramme pression- température et chemins suivis pour l'évaluation super- critique.	42
Figure II-7 Succession des changements structuraux du gel.	44
Figure II-8 Densité du verre de silice en fonction de la température finale et du temps du maintien de l'aerogel à cette température.	45
Figure II-9 Comparaison des étapes nécessaires pour fabriquer un verre par la méthode traditionnelle (1) et la méthode sol-gel (2).	48
Figure III-1 Fibre de silice obtenues à partir de gels. Par Sakka avec sa permission.	56
Figure IV-1 Montage "Dip-coating"	67
Figure IV-2 Evolution de l'absorption en fonction de la longueur d'onde.	71
Figure IV-3 Evolution de la transmission en fonction du nombre d'onde dans le cas d'un verre pur.	74
Figure IV-4 Evolution de la transmission en fonction du nombre d'onde. Echantillon 6/55.	75
Figure IV-5 Bande d'absorption de l'échantillon 6/55	
Figure IV-6 Distance entre les pointes et dimensions du substrat.	76
Figure IV-7 Evolution de la conductivité électrique en fonction du taux d'humidité H.	77
Photographie IV.1 Echantillon de 5 couches minces préparées à 60 % du Taux d'humidité relative.	80
Photographie IV.2 Echantillon de 5 couches minces préparées à 70 % du Taux d'humidité relative.	80
Photographie IV.3 Echantillon de 5 couches minces préparées à 45 % du Taux d'humidité relative.	81
Photographie IV.4 Echantillon de 5 couches minces préparées à 55 % du Taux d'humidité relative.	81

Liste des Tableaux

Tableau I-1 Déplacement chimique de précurseurs de silice organique et leurs dérivées.	6
Tableau III-1 Liste de revêtements sol-gel réalisés à partir d'alcoolate.	54
Tableau III-2 Effets et tendus de revêtement obtenus à partir d'alcoolate d'après Sakka.	55
Tableau III-3 Fibres céramiques produites par la technique sol-gel : D'après Zelinski et Uhlmann.	57
Tableau III-4 Exemples de verres massifs produits par l'hydrolyse d'alcoolates d'après Sakka.	59
Tableau III-5 Synthèse pour lesquels la transformation de gels en verre a été étudiée.	61

Symboles et sigles utilisés

R.M.N Résonance Magnétique Nucléaire.

1/T₂ Largeur de raie.

T₁, T₂ Temps.

t_g Temps de gélification.

1/T₁^s, 1/T₁^b Taux de relaxation.

ω Fréquence d'oscillation.

G, G' et **G''** Modules de cisaillement.

ζ Degré d'avancement de la réaction.

V_m Volume par mole de chaînes primaires.

T Température.

N_a Nombre de jonctions actives du réseau.

q_g Rapport du gonflement à l'équilibre.

V, V₀ Volumes

f(x) Fonction thermodynamique.

x Interactions moléculaires.

ΔG_{os} Variation de l'énergie osmotique.

Π Pression osmotique.

V_A Volume partiel.

p_v Pression de vapeur saturante du solvant dans la solution.

p₀ Pression de vapeur saturante du solvant pur.

J Flux de liquide.

ΔP Différence de pression hydrostatique réelle.

ΔP_{os} Différence de pression osmotique.

K Constante.

σ_{el} Contrainte élastique finale du réseau du gel.

DC Différence de concentration en ions mobiles.

x, y, z Ions.

r_{sy} Vitesse de synérèse.

V₁ Volume du liquide hors du gel.

t Temps

V_G Volume du gel.

T_C, T'_c Température critique.

P_C Pression critique.

p Forces capillaires.

Dγ Variation d'enthalpie libre.

γ_{sl} Enthalpie libre de surface solide-liquide.

γ_{sv} Enthalpie libre de surface solide - vapeur.

Φ Angle de raccordement ‘ liquide - paroi ‘.

D.C.C.A Drying Control Chimical Agent.

f_{solv} Masse du solvant / Masse du solvant + masse d'eau.

T_g Température de transition vitreuse.

λ/4 Epaisseur.

E Energie de transition

h Constante de Planck ($h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

c Vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

λ Longueur d'onde

ν Nombre d'onde

E_1, E_2 Energies supérieure et inférieure

ΔE Energie du gap

A Absorbance

T Transmittance

ρ Résistivité électrique

σ Conductivité électrique

E_a Energie d'activation

k Constante de Boltzmann

F Force de rappel

K Raideur du ressort

x Elongation

μ, m Masses réduites

m_1, m_2 Masses

n Fréquence propre de vibration

E_v Energie de vibration

v Nombre quantique de vibration

V^{4+} Concentration

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au sein des laboratoires de chimie et de Genie physique de l'université de Tiaret.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **A.BOUAZA**, Directeur de laboratoire de recherche de génie physique et Maître de conférence à l'Université de Tiaret, pour avoir dirigé mon travail et pour en avoir suivi toutes les étapes avec un intérêt constant, pour ces précieux conseils et pour l'amicale sollicitude qu'il a toujours témoignée à mon égard.*

*Je tiens à exprimer mon profond respect à Monsieur **M.CHAIB**, Directeur de laboratoire de recherche de chimie et Maître de conférence à l'Université de Tiaret, d'avoir accepter de présidé mon jury de soutenance et Messieurs : **H.ABID**, Directeur de laboratoire de recherche de physique et Maître de conférence à l'Université de Sidi-Bel-abbas, Monsieur **H.BELARBI**, Maître de conférence à l'Université de Tiaret et Monsieur **A.SASSI**, Maître assistant-chargé de cours à l'Université de Tiaret, qui ont bien voulu prendre le temps d'examiner et de juger ce travail. Qu'il saches que j'ai été très honorés de leurs présence dans mon jury.*

*Je ne saurais oublier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse. En particulier Messieurs **S.Aissat, K.Meharrer, K.Hadji, A.Dehbi, Mme.Kasmi, M^{le} F.Missoum, A.Belmedjadi, M.Ait hamou, H.Laaredj, B.Mehdaoui, A.Abdiche, A.Makhloufi, R.Lachachi, B.Daoud, Y.Meslem, M.Smail, L.Hadj arab, M.Zerdani et D.Saci.***

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I LES GELS

I.1– Introduction	4
I.2– Réticulation	5
I.3– Gélification	7
I.4– Structure poreuse	11
I.5– Structure et classification des gels	14
I.6– Propriétés des gels humides	17
I.7– Gonflement et contraction des gels humides	19
I.8– Synthèse	27

CHAPITRE II PREPARATION DES XEROGELS DOPES PAR DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS

II.1–Généralités	29
II.2– Procédé sol-gel	29
II.3– Avantages – inconvénients du procédé	32
II.4– Le sol	34
II.4.1– Les précurseurs	34
II.4.2– Les mécanismes réactionnels	34
II.4.2.1– Transition sol-gel	35
II.4.2.2– Paramètres influençant la cinétique des réactions	35
II.4.2.3 – La température	36
II.4.2.4 – Le choix de l'alcoxyde et sa concentration	36
II.4.2.5 – Le solvant	36
II.4.2.6 – Le gel	37
II.4.2.7 – Le vieillissement	37
II.5– Le Séchage	37
II.5.1– Séchage conventionnel	39

II.5.2 – Séchage en conditions supercritiques	42
II.6 – Transformation gel sec-verre	44
II.7 – Elaboration des composites par le procédé sol-gel	47
II.8 – Le matériau final : conséquence et traitement thermique	49
II.8.1 – Le xérogel	49
II.8.2 – Microstructure	49
II.8.3 – Le verre	50
II.9 – Les différents types d'échantillons	50
II.9.1 –Les monolithes	51
II.9.2 – Les films minces	51

CHAPITRE III APPLICATION DU PROCEDE SOL-GEL

III.1 – Introduction	52
III.2 – Application directe à l'état de sol ou de gel	52
III.3 – Revêtements et films minces	54
III.4 – Fibres	56
III.5 – Matériaux monolithiques	58
III.6 – Verres	60
III.7 – Matériaux composites	63

CHAPITRE IV TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1 – Réalisation des couches minces par voie sol-gel	64
IV.1.1 – Choix et préparation des substrats	64
IV.1.1.1 – Choix du substrat	64
IV.1.1.2 – Préparation des substrats	64
IV.2 – Dépôt de couches minces par ‘Dip-coating	65
IV.2.1 – Principe	65
IV.2.2 – Les paramètres de dépôt	65

IV.3 – Mise au point du protocole de dépôt	66
IV.4 – Formation du film : ‘transition sol-gel’	67
IV.5 – Applications de la méthode sol-gel	68
IV.6 - Avantages de la méthode sol-gel	68
IV.7 – Procédé expérimental	68
IV.7.1 – Préparation des solutions dopés de SnO ₂	68
IV.7.2 – Le trempage retrait	69
IV.8 - Interprétation des résultats	71
IV.8.1- Spectre d’absorption dans la bande ultraviolet-visible	71
IV.8.2 – Spectre de transmission dans la bande infrarouge	72
IV.8.3 – Evaluation de la conductivité électrique	77
IV.8.4 – Observation de la structure des couches par microscope micrographique	80
CONCLUSION GENERALE	83

ANNEXES

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La technologie moderne tend à miniaturiser tout système en intégrant un grand nombre d'éléments et de fonctions différentes sur un espace restreint. Après le succès connu par les circuits intégrés en électronique ,des efforts importants ont été menés pour développer des circuits optiques à base de couches minces afin de s'affranchir des problèmes d'alignements et d'encombrements généralement rencontrés en optique classique. Le domaine de l'optique intégré fait l'objet actuellement de recherches intenses et très prometteuses, notamment dans le domaine de télécommunications et du traitement du signal (modulateurs, amplificateurs, micro-lasers, multiplexeurs, commutateurs...etc).

Ce sont les pertes de ces composants optiques qui limitent la performance d'un système. Ces pertes proviennent la plupart du temps d'imperfections liées au mode d'élaboration du composant. La minimisation de ces pertes constitue l'objectif premier de la plupart des études de matériaux à l'optique. Pour y remédier, nous restons convaincus que la compréhension de leurs origines et de leurs conséquences sur les propriétés du guide d'onde sont nécessaire en vue d'une réévaluation de leur mode d'élaboration.

Ce travail de recherche souligne la relation profonde existant entre l'élaboration, les caractéristiques structurales et les propriétés optiques des films. Des films d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine seront élaborés par voie sol-gel à cet effet.

La méthodologie utilisée, pour minimiser les pertes à la propagation d'un guide, consiste en un suivi systématique de l'influence des conditions opératoires d'élaboration sur leur comportements structural et optique, l'objectif étant l'optimisation de leurs performances.

Le procédé sol-gel est apparu comme une technique de choix pour la préparation des céramiques et depuis une dizaine d'années, on assiste à un développement très important de cette technique. Cette méthode est une technique de

synthèse chimique de matériaux par voie douce. Par rapport aux techniques conventionnelles, cette méthode se réalise à basse température, en phase liquide (assurant une bonne homogénéité) et conduit à des matériaux très purs. Elle fait appel à des précurseurs moléculaires de type alcoxyde ou à des sels métalliques.

Ce procédé permet aussi de faire varier la porosité des matrices et de les obtenir sous formes de films minces. En effet depuis plusieurs années, le procédé sol-gel est de plus en plus appliqué à la réalisation de capteurs à fibres optiques et donne des résultats satisfaisants.

Un sol est une solution colloïdale de particules au sein d'un liquide. Sa stabilité dépend des interactions entre les particules colloïdales qui en tendance à se repousser sous l'influence des charges électriques et à s'agglomérer sous l'effet des forces d'attraction de Van der Walls.

Un gel est un réseau solide tridimensionnel ramifié, expansé au travers d'un milieu liquide. La texture du solide est poreuse et donc d'interface solide-liquide est très importante.

On peut distinguer deux catégories de gel :

- Les gels colloïdaux (ou gel physique) issus de la déstabilisation d'une solution colloïdale.
- Les gels polymériques formé de réaction de polymérisation d'alcoxydes métallique.
- Les atouts de la méthode sol-gel résident dans sa versatilité et dans la possibilité d'obtenir des matériaux de grande pureté (sous forme de bloc monolithique, de poudre ou de couches minces), dont la composition est parfaitement contrôlée.

Les procédés sol-gel apportent un regard neuf dans le domaine de l'élaboration des verres et des céramiques et mettant en évidence l'importance de la chimie dans toute la filière qui va du précurseur au matériau. L'idée de base consiste à créer progressivement un réseau d'oxyde par simple polymérisation de

précurseurs moléculaire en solution. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment des "sol" ou des "gel", d'où le nom du procédé.

Un traitement thermique de séchage et de densification conduit ensuite au matériau. La viscosité particulière des sols et des gels permet aussi de réaliser des opérations de mise en forme originales, tirage des fibres ou dépôt de films minces. La chimie "sol-gel" allie enfin le minéral et l'organique et permet la synthèse de matériaux hybride "organo-céramique" totalement originaux.

Dans notre travail expérimental on va utiliser une méthode appelée Dip-Coating, qui permet de déposer un film mince du sol sur substrat de verre, pyrex ou silice, avant que la gélification n'ait lieu. Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'onde optique. On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et d'obtenir des guides d'épaisseurs importantes.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre traite le comportement et les propriétés des sol-gel.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous présentons le principe des procédés sol-gel et les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par densification thermique du gel.
- ✓ Nous décrirons dans le troisième chapitre les domaines d'application des sol-gel.
- ✓ Enfin le chapitre quatre sera consacré à la caractérisation physique, dont nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et nous les interprétons.

CHAPITRE I

LES GELS

I.1 - INTRODUCTION

Les gels inorganiques constituent un groupe de matériaux comprenant à la fois une partie solide et une partie liquide mais recouvrant une grande variété de structures. Des propriétés très particulières résultent de cette composition mixte liquide-solide. Certaines peuvent être décrites dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre, par exemple l'expansion ou le retrait au sein du liquide lorsqu'ils sont réversibles. D'autres transformations irréversibles sont également communes, comme la synérèse ou le vieillissement. Enfin les gels présentent des propriétés intéressantes, par exemple mécanique, aussi bien à l'état humide qu'à l'état sec.

En général, un gel s'obtient par réaction de précurseurs dilués en solution, précurseurs dont l'agrégation génère des polymères de structure tridimensionnelle, désordonnée et poreuse. Après un certain temps (temps de gel t_g), un polymère de la taille de l'échantillon apparaît et l'ensemble se fige, son état apparent passant de liquide à solide. On parle alors de transition sol-gel, laquelle est caractérisée avant t_g par la divergence de la viscosité, et au-delà par la croissance d'un module élastique. Le système ainsi obtenu est hétérogène au niveau sub-micronique, polydisperse, hors d'équilibre et en évolution. De nombreux oligomères de taille variable sont encore en solution et le gel présente une large distribution de temps de corrélation.

Les principales techniques expérimentales employées pour l'étude du comportement des gels sont le fractionnement, la diffusion élastique ou quasi-élastique de la lumière, des rayons X ou des neutrons, les mesures de viscoélasticité. Nombre de ces techniques sont destructives (dilution, sollicitation mécanique) et certaines sont d'une interprétation délicate. Aucune bien sûr, ne couvre l'ensemble des échelles spatiales ou temporelles pertinentes dans les gels ; de l'angstrom à 100 μm et de pico seconde à 100s.

I.2 - RETICULATION

La première donnée pertinente dans la caractérisation des gels est leurs taux de réticulation ou de condensation, c'est à dire la fraction de liaisons réalisées parmi les liaisons potentielles. Ce taux traduit le nombre de jonctions par monomère. Il rend directement compte du degré d'avancement des réactions, au travers d'une grandeur bien plus objective et absolue que ne l'est le temps, et permet de déduire la distance moyenne entre points de réticulation, sous l'hypothèse d'un milieu homogène à cette échelle. Cette distance, exprimée en longueur de chaîne entre jonctions, influence notamment le comportement du système sous sollicitation mécanique ou en présence de solvant.

Pour les systèmes à fonctionnalité élevée, le nombre important de liaisons potentielles permet la mesure du taux de condensation par l'évaluation statistique de l'environnement d'un noyau du réseau par spectroscopie de déplacement chimique.

Dans le cas particulier des gels de silice ou de silice organique, la différence de polarité des liaisons génère une importante dépendance du silicium vis-à-vis de la condensation. Une simple mesure spectroscopique permet de distinguer les espèces de type $\text{Si}(\text{OSi})_i(\text{OR})_j(\text{OH})_{4-i-j}$ (noté Q_{ij}), d'en déterminer la concentration et d'en tirer le taux de condensation. Jusqu'à la gélification, les oligomères sont en solution et les spectres RMN demeurent résolus. Après tg, les spectres s'élargissent notablement et il devient alors nécessaire de recourir à des techniques de haute résolution solide comme la rotation à l'angle magique [1-2-3].

Hormis le degré d'avancement des réactions, l'évolution temporelle du taux de condensation renseigne sur les processus d'agrégation entre amas ou entre amas et monomères, processus qui conditionnent la structure interne des polymères et donc celle du gel. La figure (I.1) montre de plus que le taux de condensation ne rend pas compte du phénomène de gélification, lequel ne résulte pas d'une accélération des réactions mais uniquement de la divergence en taille des amas.

Précursors	Q ₀₄	Q ₀₀	Q ₁₀	Q ₂₀	Q ₃₀	Q ₄₀
Si (OC ₂ H ₅) ₃	- 82.0	- 72.2	- 81.5	- 91	- 100	- 109
CH ₃ - Si (OC ₂ H) ₃	- 42.5	- 37.5	- 46.7	- 56	- 65	
CH ₂ = CH - Si (OC ₂ H ₅) ₃	- 57.5	- 52.7	- 61.9	- 71	- 80	

Tableau I.1 : Déplacements chimiques de précurseurs de silice organique et de leurs dérivées[1][2][3].

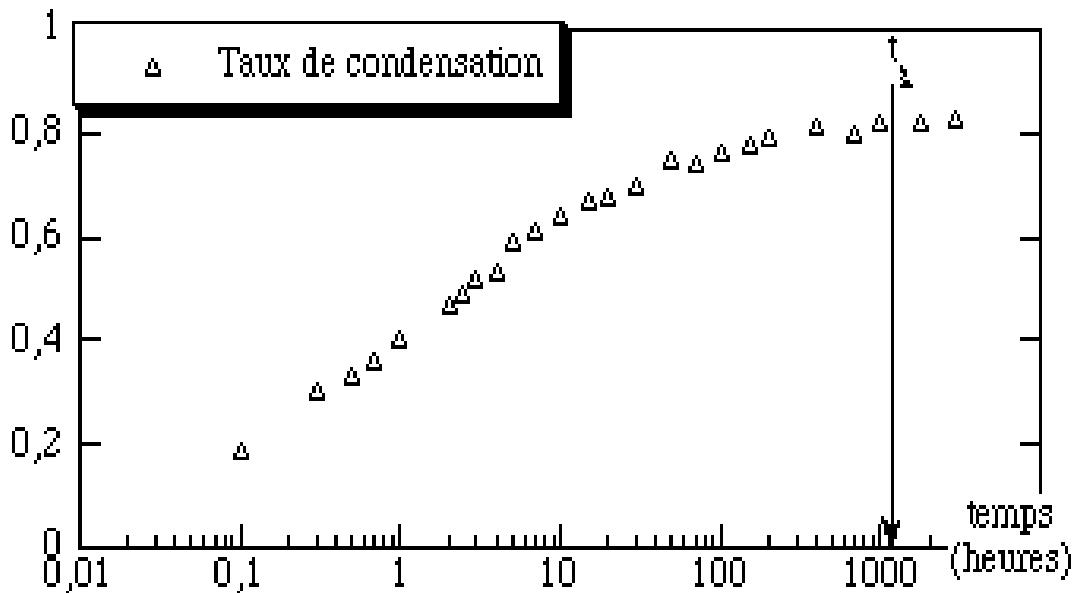


Figure I.1 : Evolution temporelle du taux de condensation d'un système de silice . Le temps de gel est de 1220 heures (50 jours)[4][5][6].

Une autre méthode a été employée dans le cas des poly-électrolytes, dont la fonctionnalité est assez faible et assurée par des ions en échange chimique. Couramment utilisé pour l'étude des interactions entre ions et biopolymères, elle repose sur l'analyse des propriétés de relaxation du spin nucléaire du contre-ion monovalent, en général N_a⁺ (spin quadripolaire). Lorsque les chaînes sont en solution, l'anion monovalent est lié à une des fonctions acides et les fluctuations de l'hamiltonien quadripolaire proviennent des mouvements locaux à la surface des chaînes. Les temps caractéristiques de ces mouvements, plus longs que ceux d'ion hydraté, induisent des temps de relaxation plus courts. Si, par ajout d'anions

divalents, des jonctions se réalisent, une quantité proportionnelle de sodiums est libérée dans la solution . Différentes études ont montré que ces ions libérés sont en échange rapide avec les sodiums liés, et que la largeur de raie observée ($1/T_2$) est une moyenne pondérée de celle des sodiums liés aux chaînes et de celle des ions hydratés en solution. La variation de largeur de raie permet donc de déterminer la fraction d'ions monovalents libérés, donc le nombre de sites de réticulation [4-5-6].

I.3 - GELIFICATION

1°) La gélification est un phénomène selon lequel un sol ou une solution se transforme en un gel. Elle consiste en l'établissement de liaison soit entre les particules du sol, soit entre les molécules de la solution, de façons à former un réseau solide tridimensionnel. Mais elle est très différente de la solidification classique d'un solide puisque la structure solide reste extrêmement ouverte est imprégnée par le liquide du sol ou de la solution. C'est aussi une transformation d'une très grande généralité et il est souvent considéré que tout matériau solide peut-être transformé en un gel moyennant la réalisation d'opération appropriée.

2°) Un premier élément de réponse a été donné dans des gels de polyacrylamide dont le solvant (eau) voit ses propriétés de relaxation magnétique altérées au passage à la transition : le T_2 décroît plus ou moins fortement selon les spécificités du système tandis que le T_1 est très peu modifié [7].

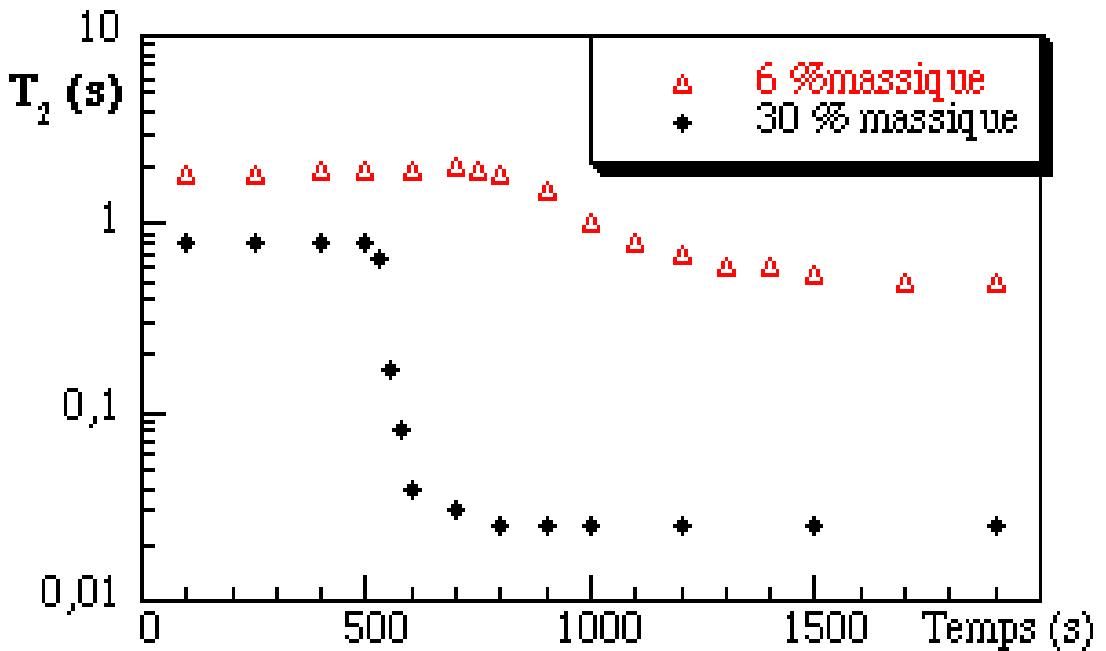


FIGURE I.2: (a) Evolution temporelle du T_2 de l'eau dans des gels de polyacrylamide (AA)

(b) La réticulation est assurée par des bis-acrylamides (BAA) à raison de 1 BAA pour 65 AA [7].

La modification du temps de relaxation transverse provient de l'altération de la mobilité du solvant du fait de la formation d'un réseau polymérique qui peut s'apparenter à un réseau de membranes perméables. Cette interprétation est corroborée par de récentes mesures de coefficients de diffusion par gradient de champ pulsé, dont la dépendance avec le temps de diffusion est en accord avec un modèle de franchissement de membranes [8-9-10]. Idéalement, ces résultats devraient notamment donner accès aux tailles caractéristiques des domaines constitutifs de la structure poreuse et aux coefficients de diffusion fondamentaux. Les distances extraites de ces expériences demeurent toutefois surprenantes.

On constate de plus que la décroissance du T_2 s'opère pendant un intervalle de temps qui ne correspond pas au phénomène critique de transition qu'est

la gélification. Le début de cet intervalle peut traduire le passage d'un système de pores ouverts et interconnectés à des pores plus 'fermés', dont la structure évolue jusqu'à l'achèvement des réactions qui marque la fin de la décroissance du T_2 .

Dans les gels de silice (et probablement les gels fortement ramifiés), les observables de relaxation du solvant ne sont pas sensible au passage de la transition car la structure poreuse (ici nanométrique) est constituée bien avant t_g , lors de la croissance des oligomères (voir figure I.1). Une autre méthode a été développée dans les gels de silice, technique qui devrait pouvoir se généraliser aux gels fortement réticulés.

Ainsi qu'on l'a mentionné précédemment dans le cas d'un système de silice, les spectres de silicium 29 s'élargissent au-delà du temps de gélification, du fait des interactions non purement scalaires, dont l'anisotropie n'est plus moyennée par le mouvement (anisotropie de déplacement chimique pour le Silicium).

La figure I.3 illustre cet effet en comparant, pour différents temps de part et de l'autre du point de gélification, les spectres RMN statiques et les spectres 'isotropes', obtenus par rotation à l'angle magique .

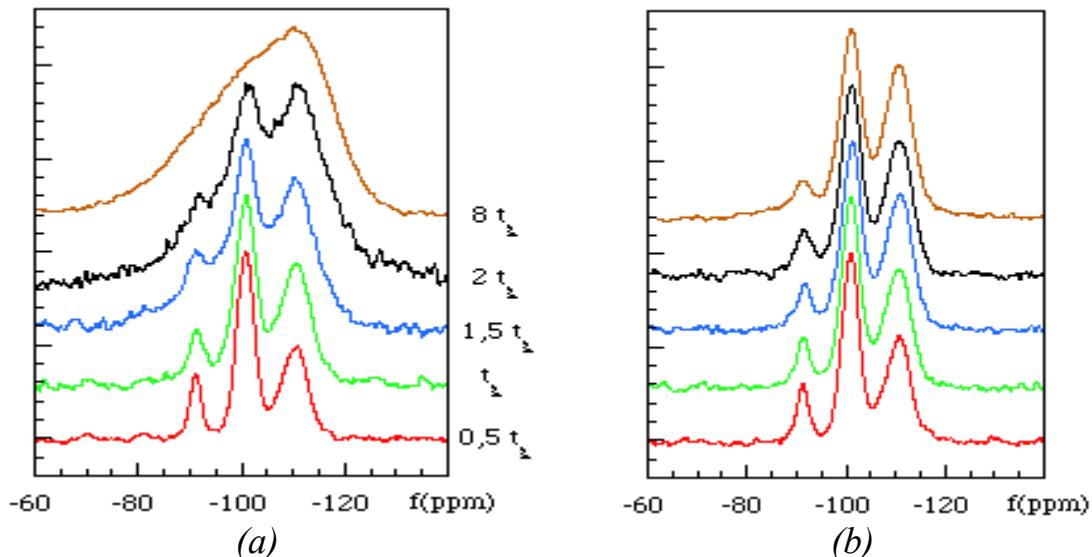


Figure I.3 : Spectre Si d'un système de silice en cours de gélification [8-9-10]

(a) Spectres statiques

(b) Spectres isotropes obtenus par MAS

L’élargissement observé n’est ni brutal ni global, et les raies résultent plutôt de la superposition d’une raie large sans structure de type solide et d’un spectre de raies résolues, analogues à celles obtenues avant t_g . La première de ces contributions provient du réseau polymérique ‘infini’ qui assure la rigidité macroscopique du système, et la seconde des oligomères en solution dans le solvant qu’emprisonne le gel. La correspondance n’est pas rigoureusement exacte car si dans les systèmes, la séparation entre comportement solide et liquide se fait à fréquence nulle, l’expérience impose quant à elle une fréquence caractéristique de mesure. Cette fréquence est ici fixée par la largeur résiduelle des raies isotropes, due aux distorsions angulaires des liaisons O-Si-O, soit 150 Hz. Les polymères de grande taille en rotation plus lente que cette fréquence sont par la mesure assimilée au réseau ‘infini’ La taille correspondante étant supérieure à 100 nm, le biais n’est sensible qu’au voisinage immédiat de la transition [11] [12].

La décomposition des spectres expérimentaux entre signaux de référence des parties solide et liquide permet donc d’accéder aux poids relatifs de ces deux contributions, qui rendent compte du nombre de monomères constituant l’amas infini. L’évolution temporelle de la fraction massique du réseau solide montre notamment que le gel évolue longtemps après t_g (ce qui rappelle une courbe de la figure I.2), et que la gélification macroscopique intervient alors que le réseau qui assure la rigidité représente moins d’un pour-cent de la masse totale du système.

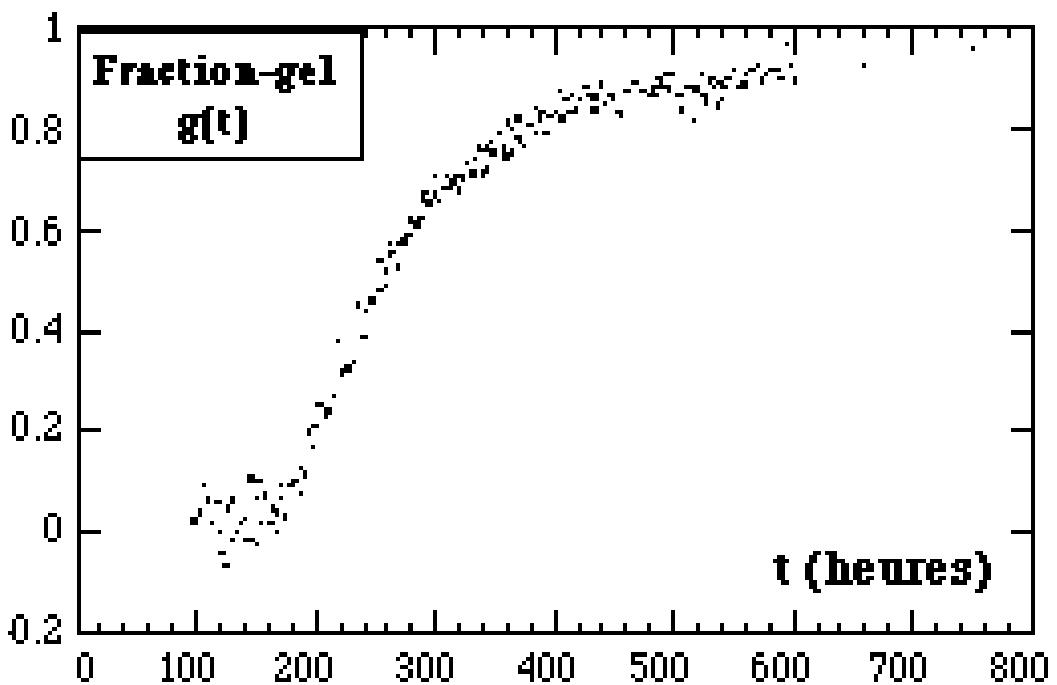


Figure I.4 : Fraction solide évaluée par décomposition des spectres de ^{29}Si .
Gel de silice dont le t_g vaut 195 h . (SiO_2 : 5% massique) [11][12].

Ces exemples montrent l'apport de la RMN dans l'étude des phénomènes de gélification au niveau microscopique et le besoin de corréler ces informations avec d'autres techniques expérimentales (viscoélasticité par exemple) pour asseoir les interprétations.

I.4 - STRUCTURE POREUSE

Une fois les réactions de polymérisation achevées, il demeure possible de faire subir au gel un séchage ou une synthèse, selon les propriétés recherchées. Ces dernières sont souvent conditionnées par la structure poreuse qu'il importe de pouvoir caractériser. La présence de solvants, l'enchevêtrement des polymères et l'éventuelle fermeture de la porosité rend délicate ou impossible l'exploitation des techniques classiques que sont l'adsorption gazeuse ou la diffusion de rayonnements.

On a mentionné précédemment l'apport potentiel des techniques de gradient de champ pulsé pour l'élucidation de la structure poreuse à travers la dynamique

des solvants. Dans le cas des gels fortement réticulés, les pores sont de petites tailles ($< = 50$ nm) et confinent le liquide à des échelles qui interdisent les expériences de gradient de champ. La relaxation offre alors une alternative .

Dans le cas (quasi-systématique pour les gels) d'affinité entre le solvant et le réseau polymérique, il existe une couche fluide adsorbée à la surface du polymère, généralement en échange chimique rapide avec le reste du solvant . Les hamiltoniens et leurs fluctuations n'étant pas identique à la surface et dans le fluide 'bulk'; on peut définir un temps de relaxation longitudinal pour chaque configuration (T_1^s et T_1^b). Spectroscopiquement, une seule population est discernable et le taux de relaxation est une moyenne de $1/ T_1^s$ et $1/ T_1^b$, moyenne pondérée par la concentration respective de chaque population . Le T_1 dépend donc directement du rapport "surface de polymère/volume du pore". L'intérêt de la RMN réside dans le fait que ce rapport est mesuré localement puisqu'il est 'sondé' au sein du volume dans lequel le spin nucléaire diffuse pendant le temps caractéristique de la mesure (T_2). Pour des pores non connectés ou inter-diffusant lentement, cette grandeur est défini au niveau du pore et sa taille détermine le T_1 .

Pour des systèmes polydisperses comme les gels, le profil de relaxation rend compte de la distribution de taille de pores au travers d'une relaxation non exponentielle traduisant une distribution de T_1 [13] [14].

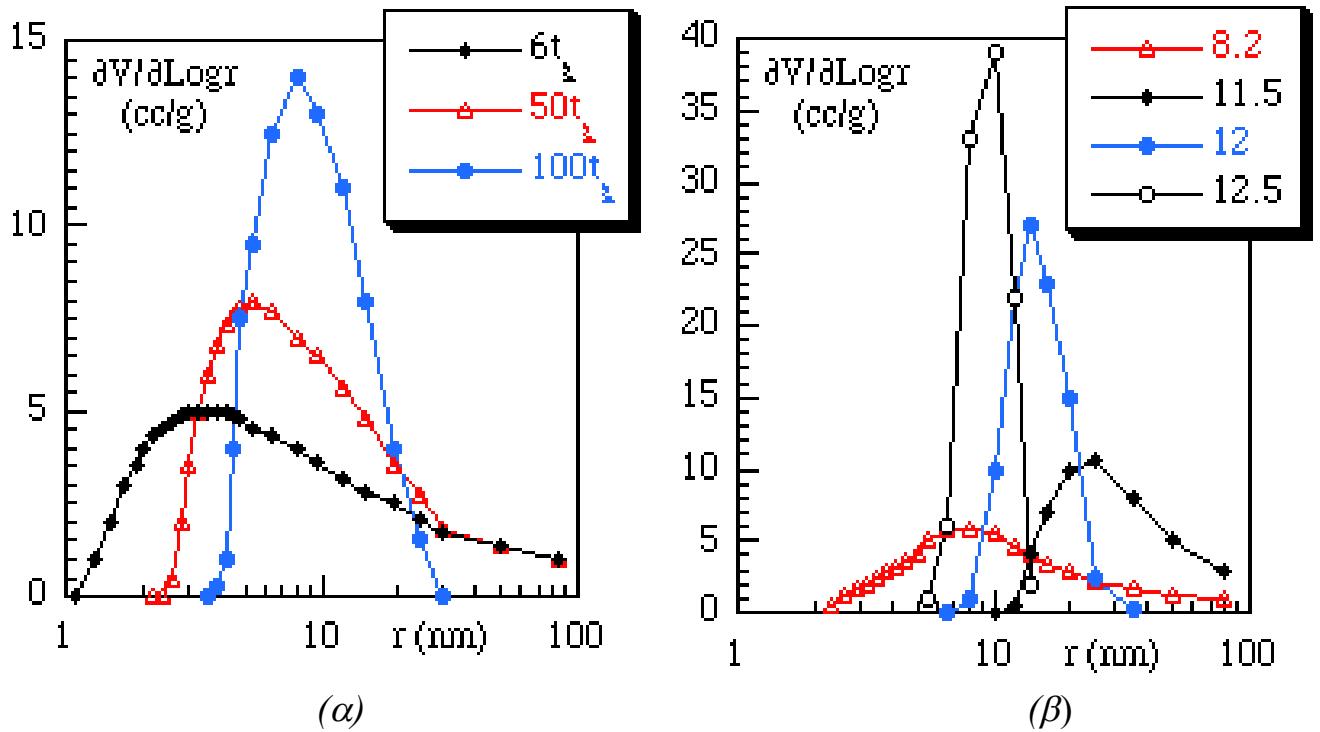


Figure I.5 : Rôle du vieillissement sur la porosité d'un gel de silice [15][16].

Distributions de taille de pores obtenus à partir de profils de relaxation.

(α) Temps de vieillissement variable

(β) Influence de pH

Cette technique a fort bien été mise à profit pour étudier la synthèse par vieillissement de gels de silice (voir figure I.5) [15] [16], mais son emploi appelle toutefois quelques commentaires, en particulier dans les gels.

La difficulté d'inverser le profil de relaxation en une distribution fiable n'est pas neuve. Des difficultés plus sournoises résident dans le fait d'appliquer cette méthode à un système qui subit des réactions chimiques et dont la dynamique évolue : plusieurs sources de variation du T_1 peuvent exister, en dehors des effets géométriques. En premier lieu, le solvant intervient fréquemment dans les réactions chimiques et tout changement de sa composition peut affecter à la fois T_1^s et T_1^b .

Une telle dérive est toutefois contrôlable par spectroscopie et il est possible d'en tenir compte. A l'inverse, la modification chimique de la surface

du polymère ou le ralentissement de ses mouvements sont susceptible d'altérer le taux de couverture de la surface ou les fluctuations des hamiltoniens responsables de la relaxation à la surface et de tels effets sont particulièrement difficiles à prendre en compte.

D'une manière générale, on peut dire que la RMN tient une place de choix dans l'étude des gels car cette technique peut fournir des informations sur l'ensemble des processus, depuis le mélange des précurseurs jusqu'au séchage, et ce de façon non destructive. Il est frappant de constater que les expériences présentées dans cet exposé sont généralement simples et ne font guère appel à des développements techniques récents. Une raison probable réside dans la difficulté d'interprétation. Les récents expériences de EFG que j'ai mentionnées se heurtent à la complexité de système qui présentent à la fois une double distribution de temps et de grandeurs spatiales. Je suis toutefois convaincu qu'il convient de développer cet axe, parallèlement à l'emploi de la relaxométrie, sous réserve de prendre le temps d'en confronter l'usage à des systèmes complexes mais déjà bien connus.

I.5 - STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES GELS

Lors de la naissance de la science des colloïdes, les gels étaient considérés comme un des états fondamentaux de la matière, de la même manière que les liquides ou les solides, en 1858, Von Nageli proposa une structure ‘Solide-Liquide’ dans laquelle de petits cristallites étaient enveloppés d'un film de molécules d'eau fortement liées aux cristallites, le tout constituants des “micelles”; ces dernières étant elles-mêmes agencées en réseau au sein du liquide. Finalement c'est en 1989 que Von Bemmelin proposa la théorie fibrillaire selon laquelle la matière solide constitue directement le réseau solide continu au sein d'une matrice liquide.

La proportion en volume de solide peut être extrêmement faible dans un gel, elle est plus faible dans certains gaz près de leur point critique;

dans la vitrée de l'œil humain, qui est un gel humide, le réseau solide occupe une proportion en volume de 0,001, par comparaison avec une densité de 0,083 pour certains gaz au point critique. Ceci ne peut être possible que si le solide adopte une configuration fibrillaire extrêmement ouverte.

Par la suite, il est apparu que le réseau solide d'un gel pouvait être ou ne pas être cristallin et que tous les gels n'étaient pas semblables.

Le plus souvent, les gels organiques comprennent souvent 2 phases au sens thermodynamique : le réseau solide et la matrice liquide. Ce n'est pas toujours le cas ; les gels réellement polymériques ne comprennent qu'une seule phase thermodynamique; exactement comme les solutions; leur squelette élastique est de nature moléculaire au lieu d'être composé de particules solides présentant des dimensions macroscopiques (par comparaison à la taille d'une molécule). Il est même possible que le réseau solide soit un polymère constitué à partir des mêmes monomères que le liquide, auquel cas le gel est nommé isogel; ainsi le styrène constitué d'une armature de molécule de polystyrène au sein d'une matrice liquide de styrène monomérique.

Dans le domaine des céramiques, une grande variété de structure de gels a également été trouvé, mais aucune classification n'est universellement acceptée.

Une classification des gels aussi bien organique qu'inorganiques, a été proposée par Flory [17]. Elle comprend (figure I.6).

- a - les gels lamellaires comme la mésophase et les gels d'argiles.
- b - les gels à liaison covalente largement représentés en chimie organique.
- c - les gels constitués par l'agrégation physique (cristallisation) de chaînes polymérique .
- d - les gels particulaires dans lesquels des particules macroscopiques de formes diverses peuvent être liées pour former un réseau poreux.

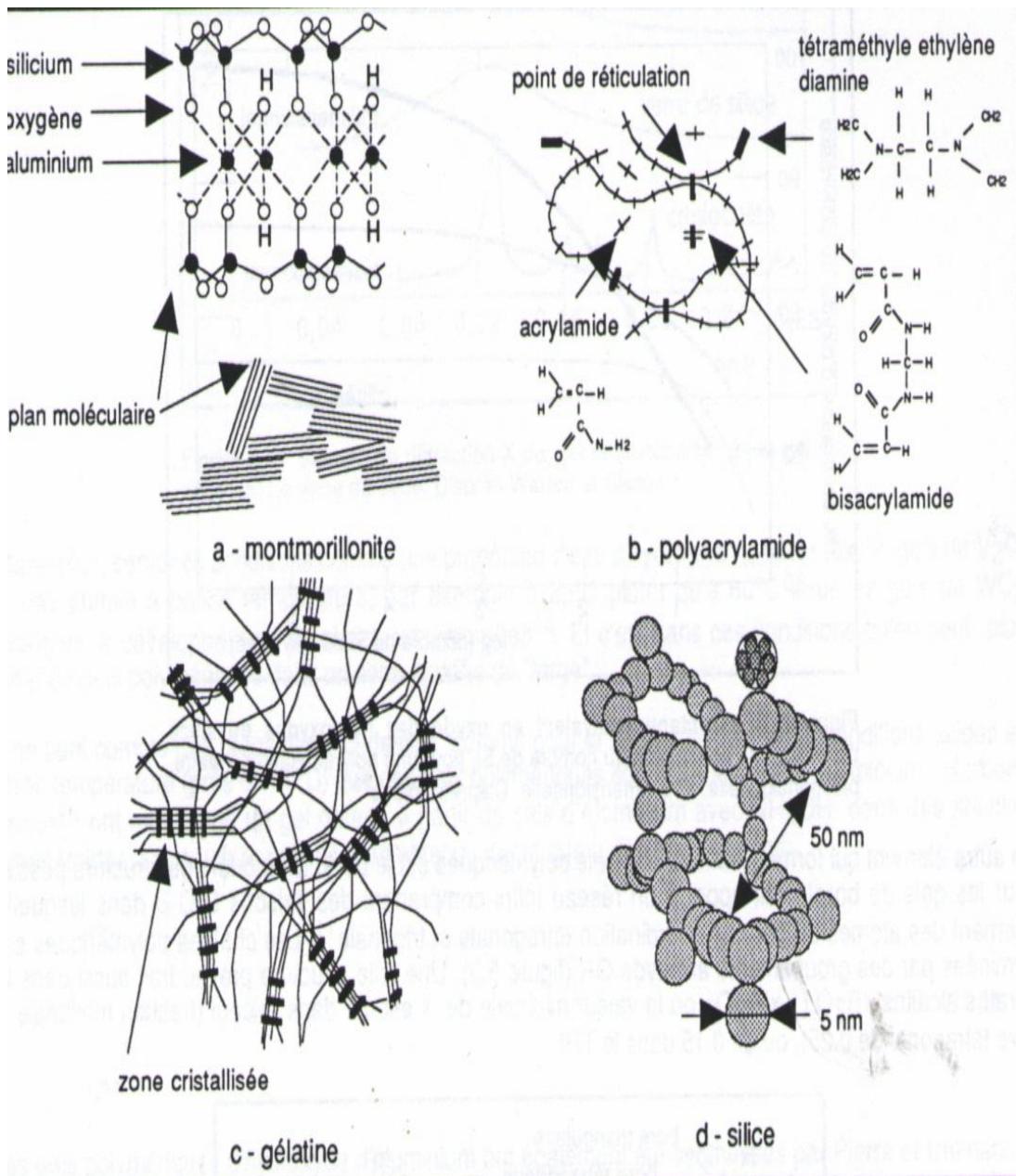


Figure I.6. : Les gels dans la classification de Flory[17].

- a - gel lamellaire de montmorillonite, d'après Pierre Uhlmann,[18].*
- b - gel covalent de polyacrylamide, d'après Tanaka [19],*
- c - gel de gélatine comportant des domaines de cristallisation,
d'après Gerngross et Hermann [20],*
- d - gel de particule de silice d'après Fricke [21].*

En chimie inorganique, il n'est guère aisé de présenter la structure des gels selon cette classification :

- (i) la nature des unités constituant le réseau solide n'est pas toujours identifiée avec précision.
- (ii) la nature de liaisons entre ces unités du réseau solide est incertaine.
- (iii) et certains gels comme les argiles ou la boehmote pourraient très bien être considérés comme appartenant à la fois aux classes (a) et (d) de la classification de Flory. Ils sont composés de particules en forme de petites plaques, chaque particule comprenant un empilement de couches atomiques lamellaires, la distance interlamellaire pouvant elle-même varier dans de larges proportions.

Dans l'état actuel des connaissances, les céramistes ont donc adopté une classification des gels plus simple soit :

- (1) les gels polymériques.
- (2) les gels colloïdaux, ces derniers étant réellement les équivalents des gels particulaires de la classification de Flory.

I.6 - PROPRIETES DES GELS HUMIDES

Ces propriétés sont celles de matériaux mixtes solide-liquide.

Le comportement solide est évident en ce qui concerne l'élasticité . Lorsqu'un gel est sollicité mécaniquement, il peut adopter un comportement élastique ou plastique.

Les propriétés élastiques sont dues à la présence de la matrice liquide et en partie à la nature des liaisons à l'intérieur des gels d'oxydes. Ces dernières peuvent être lentement décrées sous tension, le réseau du gel entretenant alors une déformation non réversible en raison de la formation de nouvelles liaisons différentes après déformation.

Pour un gel donné, la réponse réelle à une déformation donnée dépend de la vitesse avec laquelle celle-ci est appliquée. Si la vitesse de déformation est trop élevée, on observe une réponse élastique amplifiée, conduisant éventuellement à la

fracture, si la vitesse de déformation est suffisamment faible, la cinétique de déformation plastique à le temps d'opérer. Eventuellement une déformation plastique peut être constamment imposée et l'on peut alors parler de la viscosité du gel qui s'écoule.

A ce point, on peut noter la différence entre un gel et une solution polymérique. Pour des molécules polymériques présentant une structure linéaire, des liaisons temporaires en certains points peuvent assurer la formation d'un réseau interconnecté ressemblant à celui d'un gel. Mais si chaque liaison a une durée de vie courte, elle ne donne pas un caractère solide au matériau qui peut céder sous une contrainte même très petite. En conséquence ce matériau n'est pas un gel.

Lorsque la durée de vie des jonctions devient suffisamment longue, elle assure une structure de réseau permanent qui nécessite une contrainte au-delà de la limite élastique pour être rompue; on parle communément de gels thixotropes. Dans ce dernier cas, la restauration du réseau du gel après rupture nécessite un certain temps d'induction . Le nombre de points de jonction est aussi important. Dans le cas de jonctions fortes , un petit nombre d'entre-elles suffit à donner une apparence thixotrope au gel . Ces gels thixotropes montrent habituellement une hystérésis marquée lors du chauffage et de refroidissement successifs ; on peut les classer en une catégorie de gels thermiques réversibles, par opposition à ceux qui sont irréversibles.

Il est expérimentalement possible de mesurer les composantes en phase G' et hors de la phase G'' du module de cisaillement G , lorsqu'une déformation oscillatoire de fréquence w est appliquée au gel. Pour un matériau élastique tel qu'un réseau de gel interconnecté, G' et G'' sont pratiquement indépendants de la fréquence d'oscillation w , alors que pour une solution polymérique ne formant pas de réseau interconnecté, constitué par exemple d'un enchevêtrement de chaînes, ils dépendent fortement de la fréquence.

Les propriétés élastiques d'un gel sont directement en relation avec le nombre de jonctions actives N_a du réseau, définies dans la section précédente.

Dans le modèle de Flory-Stockmayer par exemple, on peut montrer que le module d'élasticité en cisaillement est donné par :

$$G = (N_a/V_m)RT \quad I.1$$

où N_a est donné par l'équation I.2, ξ est le degré d'avancement de la réaction et V_m le volume par mole de chaînes primaire.

$$N_a = \frac{3}{2} \cdot \frac{(2\xi - 1)^3}{\xi} \quad I.2$$

I.7 - GONFLEMENT ET CONTRACTION DES GELS HUMIDES

Les gels d'oxyde présentent généralement une forte affinité pour l'eau qu'ils absorbent. Cette affinité peut être suffisamment forte dans certains cas pour surpasser la résistance mécanique du réseau qui gonfle. Pour cette raison les gels d'oxyde sont souvent appelés Xérogels.

En ce qui concerne le gonflement ou la contraction d'un gel dans sa matrice liquide, la théorie la plus complète est développée par Tanaka [19] dans le cas de gels organiques véritablement polymériques. Ces derniers peuvent se contracter (ou gonfler) réversiblement au sein de leur liquide, dans des proportions variables selon les conditions, d'un facteur pouvant atteindre 100. Néanmoins l'interconnexion reste inchangée durant le gonflement ou la traction.

Tanaka [19] a étudié l'élasticité et l'interaction visqueuse entre le solide et le fluide et a montré que l'on peut réaliser des conditions critiques telles que la compressibilité devienne infinie, ce qui permet de définir un point critique au sens thermodynamique. Le comportement peut donc être décrit dans le cadre de

la théorie des phénomènes critiques en fonction de variables qui incluent la température, la composition du liquide, le pH, et éventuellement un champ électrique. Les états possibles d'un gel, l'état contracté et l'état expansé sont représentés à la figure I.7 dans un diagramme d'état thermodynamique. Un point critique existe au-dessus duquel le matériau passe graduellement d'un état à l'autre. En deçà de ce point critique il est possible d'obtenir soit l'un des deux états séparément, soit la coexistence des deux états, comme dans la transition de phase classique liquide-gaz.

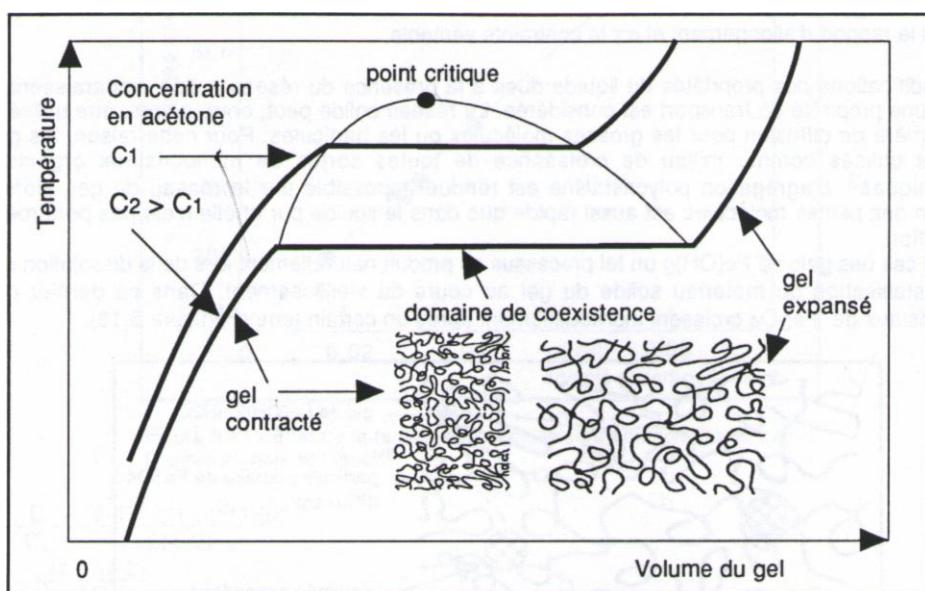


Figure I.7 : Diagramme des états d'un gel polymérique d'après Tanaka [19]

Le diagramme d'état de la figure I.7 est le résultat de la combinaison des forces suivantes :

A. L'élasticité du réseau solide : si les chaînes polymériques sont étendues, l'agitation thermique a tendance à les faire se replier, ce qui peut être décrit comme une action de compression sur les chaînes. Si les extrémités d'une chaîne sont trop rapprochées, l'agitation thermique aura tendance à les écarter et aura pour effet de gonfler le gel, ce qui peut être décrit comme une force de tension.

B. L'affinité chimique des molécules du gel entre par comparaison à leur affinité pour le solvant. Ces forces sont équivalentes à l'attraction de Van der Waals dans la théorie D.L.V.O. Si les gels contiennent des groupes ayant une forte affinité pour l'eau, ils sont tendance à gonfler afin de maximiser le nombre de contacts polymère-solvant. Une expression du rapport de gonflement à l'équilibre $q_g = V/V_0$ est fournie par Dusek [22] :

$$(q_g)^{\frac{5}{3}} \cong \left(\frac{V_0}{N_a} \right) f(x) \quad I.3$$

Dans laquelle x est un paramètre qui représente les interactions polymère-solvant, $f(x)$ est une fonction thermodynamique dépendant de cette interaction et N_a le nombre de branches actives définies précédemment. Elle indique que, pour un solvant donné, le plus grand gonflement se produit pour les systèmes les moins interconnectés (N_a petit).

C. L'interaction de Coulomb, qui dépend des charges présentes sur les chaînes et de leur inter répulsion, ainsi que des ions contraires dispersés dans le solvant.

Les principaux résultats de la théorie D.L.V.O s'appliquent également ici : la concentration critique d'électrolyte pour la contraction (l'équivalent de la concentration critique pour coagulation C_c) est proportionnelle à z^{-6} où z est la valence des ions contraires.

Cette théorie concernant les gels organiques et la théorie D.L.V.O sont donc complémentaires. Si cette dernière décrit les différents états d'une suspension de particules, la première classifie les différents états possible des gels à interconnexion tridimensionnelle.

Les principales différences entre les gels organiques précédemment cités auxquels ces théories s'appliquent directement et les gels d'oxyde hydratés, proviennent d'abord de l'interconnexion variable pour ces derniers qui consiste en des coups plus ou moins gros entre les particules colloïdales. Si ces coups comportent

des liaisons métaloxanes fortes, qui ne sont pas destructibles par hydrolyse, le gonflement est impossible ; mais la contraction reste possible; c'est un processus lent et irréversible, appelé synérèse, examiné en détail dans la section suivante. Au contraire, si ces coussins comportent des liaisons destructibles par hydrolyse, alors :

1. la gélification ne se produit pas spontanément et nécessite un séchage.
2. la synérèse ne se produit pas dans des liquides détruisant les liaisons.
3. le gonflement se produit dans un excès de liquide détruisant les liaisons.

Ce comportement des gels hydratés d'oxyde vis à vis de l'eau, connu depuis longtemps a donné lieu à une classification en deux catégories ; la première qui entreprend une synérèse et ne gonfle pas, comprend SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , SnO_2 . La seconde qui se comporte d'une manière opposée, comprend des argiles, la boehmite AlO(OH) et les équivalents CrO(OH) , FeO(OH) . Pour la silice, le gonflement et le retour à l'état de sol n'est pas possible que dans des conditions hydrothermales. Au contraire dans les systèmes argile-eau, la distance interlamellaire peut devenir assez grande par adsorption d'eau, rejetant la raie de diffraction X interlamellaire aux petits angles.

La facilité de gonflement de ces derniers dépend de leur structure. Un solide bien cristallisé comporte des liaisons hydrolysables sur des domaines étendus, ce qui limite le gonflement. Au contraire si le même matériau est amorphe, une complète dissolution peut devenir plus aisée. Le phénomène de gonflement a été abondamment étudié et l'osmose y joue un rôle majeur; exactement comme dans la théorie sur les gels inorganiques.

L'osmose a été observée dès 1748 par Nollet pour un soluté présentant une forte affinité chimique envers un solvant comme l'eau, plus explicitement détaillée dans de récents livres tel que celui de Hiemenz [23], l'extension aux solutés électrolytiques étant appelée équilibre de Donnan. Elle a été ensuite étendue aux

argiles et aux gels organiques présentant une forte affinité pour l'eau, une synthèse de ces travaux a été réalisée par Hermans [24]. Ici le réseau solide du gel joue lui-même le rôle du soluté dans un solvant qui est l'eau.

La modification de l'énergie libre d'un solvant, en raison de l'affinité chimique de ce dernier pour un soluté, peut être exprimée par :

$$\Delta G_{os} = -\pi V_A \quad I.4$$

où V_A est le volume partiel du solvant dans la solution et π , qui a la dimension d'une pression, est appelé pression osmotique. ΔG_{os} est aussi relié au rapport de la pression de vapeur saturante p_v du solvant dans la solution, à la pression de vapeur saturante du solvant pur p_0 , par :

$$\Delta G_{os} = RT \ln \frac{p_v}{p_0} \quad I.5$$

Cette formule s'applique aussi à l'énergie libre d'origine chimique du liquide d'un gel qui dépend de la dilution de ce gel (figure I.8a).

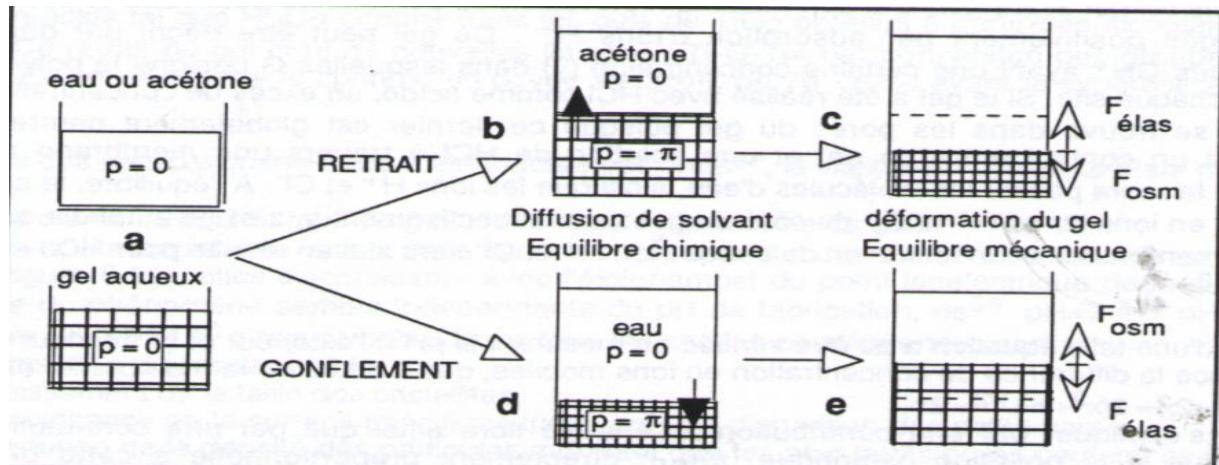


Figure I.8 : Le mécanisme osmotique ; (a) gel et solvants séparés ; (b) et (c) retrait du gel (séchage), (d) et (e) gonflement du gel[24].

Il faut noter que le mécanisme osmotique n'introduit pas de pression mécanique hydrostatique dans le liquide tant que la dilution du gel est uniforme. Une pression d'expansion, ou de contraction, apparaît seulement si un contact entre le gel et un excès de solvant est possible au travers d'une membrane rigide et poreuse; il se trouve qu'un gel constitue lui-même sa propre membrane (figure I.8b et d). Alors le solvant tend à atteindre un nouvel état tel que son énergie libre soit la même dans l'excès de solvant et dans le gel. Le mécanisme osmotique le réalise en créant une différence de pression hydrostatique entre les deux liquides. En termes de transport, les molécules de solvant diffuse dans ou hors du gel où elles restent captée plus au moins longtemps suivant leurs interactions avec le gel. Une différence d'énergie libre d'origine mécanique se crée donc entre le gel et l'excès de solvant, jusqu'à ce quelle contrebalance exactement la différence d'énergie libre d'origine chimique, une fois que l'équilibre est atteint. Les liquides étant en première approximation incompressibles, le transport par diffusion d'une très petite quantité de solvant est suffisante pour créer une différence de pression hydrostatique notable.

Le gonflement peut s'expliquer grâce à l'osmose de la façon suivante :

1. une dissymétrie vis à vis de la dilution en solvant est créée entre le gel et un excès de solvant, de sorte que le solvant diffuse vers le bas à travers le réseau solide du gel (équivalent à une membrane poreuse), créant une surpression hydrostatique dans le liquide de ce dernier (figure I.8d).

2. cette surpression hydrostatique entraîne à son tour le gonflement du réseau solide du gel (équivalent à une poussée vers le haut sur une membrane poreuse) (figure I.8e). Le flux de liquide J transféré dans cette étape peut être décrit par un écoulement macroscopique selon une loi de Darcy modifiée.

$$J = -K (\Delta P - \Delta P_{OS})$$

I.6

dans laquelle ΔP désigne la différence de pression hydrostatique réelle entre le liquide du gel et l'excès de solvant, ΔP_{OS} la différence de pression osmotique entre les deux liquides, K une constante .

3. l'équilibre est atteint lorsque la résistance élastique du gel est capable de contrebalancer la surpression hydrostatique résiduelle de son propre liquide. Dans ce cas, l'équation I.6 pour $J=0$ donne :

$$\Delta P = \Delta P_{OS} = \sigma_{el}$$

I.7

où σ_{el} désigne la contrainte élastique finale du réseau du gel.

Habituellement tout degré de gonflement peut être imposer au gel en sélectionnant une composition de solvant appropriée. Une transition graduelle existe entre un gonflement limité et un gonflement illimité. Le gonflement peut aussi être un processus exothermique, auquel cas le degré de gonflement peut être abaisser par élévation de température et vice versa.

Le processus considéré jusqu'ici ne prend en considération que l'affinité chimique des molécules du gel pour le solvant. Lorsque des sites chargés existent sur le réseau du gel lui-même, les propriétés osmotiques sont compliquées par l'affinité des molécules du gel pour ces ions chargés.

La composante de cette pression osmotique due au caractère électrolytique est prise en compte dans l'équilibre de Donnan mentionné précédemment.

Considérons un gel ayant gonflé à son maximum en raison de son affinité pour l'eau et comprenant des sites chargés positivement par adsorption d'ions H^+ . Ce gel peut être décrit par molécules polymériques GH^+ ayant une certaine concentration (y) dans lesquelles G désigne le polymère moyen associé à chaque site. Si le gel a été réalisé avec HCl comme acide, un excès de concentration (y)

d'ions libre Cl^- se trouve dans les pores du gel puisque ce dernier est globalement neutre. Réalisant maintenant un contact entre ce gel et une solution HCl à travers une membrane poreuse. La membrane laissera passer les molécules d'eau, ainsi que les ions H^+ et Cl^- du côté du gel sera respectivement y , z et $y+z$ tandis que de l'autre côté de la membrane la concentration de chaque ion H^+ et Cl^- sera x . Il en résulte pour HCl, en comparant les deux cotés :

$$x^2 = z(y + z) \quad \text{I.8}$$

La validité d'une telle équation a pu être vérifiée en mesurant le pH à l'extérieur et à l'intérieur du gel. En conséquence la différence de concentration en ions mobiles, des deux cotés de la membrane, est :

$$\Delta C = 2z + y - 2x = 2(x^2 + y^2)^{1/2} - 2x \quad \text{I.9}$$

Ceci peut s'expliquer par une contribution à l'énergie libre ainsi que par une contribution d'origine électrolytique à la pression osmotique; π_{don} , directement proportionnelle à cette différence de concentration. Cette contribution peut s'ajouter à l'affinité chimique du gel pour les molécules d'eau et contribue au gonflement. En partant du point isoélectrique où $y = 0$, cette contribution à la pression osmotique s'accroît dans un premier temps avec y , puis elle atteint un maximum et diminue à nouveau lorsque x augmente.

Le gonflement est favorisé par les anions et les cations respectivement dans l'ordre : SO_4^- = Acetate; Cl^- ; NO_3^- ; CNS^- ; I^- ; Mg^{+2} ; NH_4^+ ; K^+ ; Na^+ ; et Li^+ .

L'osmose peut être utilisée pour remplacer l'eau par un autre solvant. Une contraction se produit immédiatement si un appareil est immersé dans l'alcool. Ceci résulte du retrait osmotique de l'eau diffusant dans l'alcool et ne se produit pas si la concentration en alcool augmente graduellement de façon à avoir le temps de diffuser lentement au travers du réseau du gel.

I.8 - SYNERESE

Pour la catégorie des gels hydratés qui ne sont pas solubles dans l'eau (exemple : SiO_2 , TiO_2), un accroissement en volume se produit durant le processus de gélification qui est dû à l'expulsion des molécules d'eau par condensation (figure I.9b et I.9c). Le gel reste d'abord expansé, puis dans une seconde étape il commence à se contracter au sein de la liqueur mère (figure I.9d). Ce dernier phénomène irréversible est appelé synérèse.

Au cours de ce processus la forme du gel est conservée, mais la contraction peut être accélérée au moyen de réactifs tel que H_2O_2 comme dans les gels de TiO_2 obtenus à partir des alcoolates de Ti par Yoldas [25]. Ce retrait du gel crée de nouvelles liaisons $\equiv \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} \equiv$ par conversion des groupements alkyl terminaux. En conséquence le contenu en oxyde s'accroît, de 70 - 82 % avant la synthèse à 96 % après synérèse.

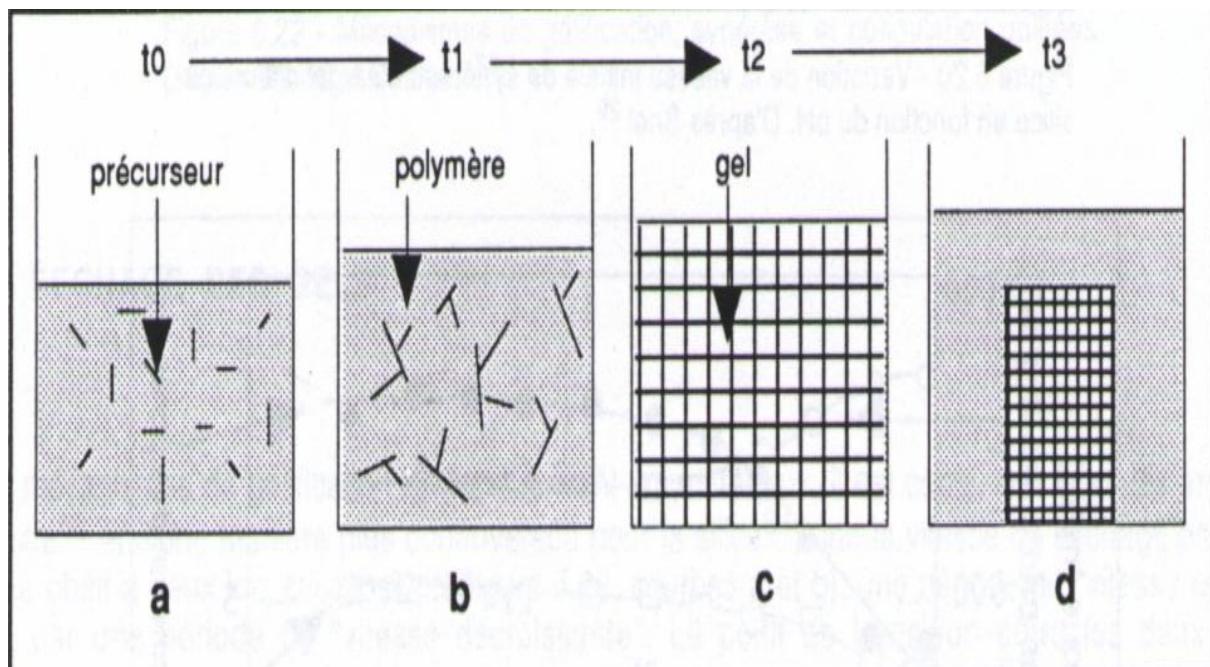


Figure I.9 : Changement de volume d'un gel de SiO_2 pendant la synérèse[26]

La synérèse des gel d'alumine-silice a été étudiée par Snel [26], la vitesse de synérèse étant mesurée par :

$$r_{sy} = V_l / (t \cdot V_g) \quad I.10$$

où V_l : est le volume du liquide hors du gel, t : le temps, V_g : le volume du gel.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES XÉROGELS DOPÉS PAR DES NANOCRISTAUX DE SEMI- CONDUCTEURS

II.1 - GENERALITES

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention, à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un verre ou une céramique par traitement thermique ultérieur [27].

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à $0.1 \mu\text{m}$, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un tridimensionnel d'oxyde par étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation du précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : Un "quasi-solide" qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau [28] [29].

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couches minces, des fibres, ...etc [27] [30] [31].

II.2 - LE PROCEDE SOL-GEL

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes de grande pureté, sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres), tout en restant dans un domaine de température relativement basse.

Cette grande diversité, tant de matériau que de mise en forme a rendu ce procédé très attractif, notamment pour les physico-chimistes désireux de trouver une nouvelle méthode de fabrication des céramiques ou de verre, plus purs et homogènes que ceux obtenus par les techniques habituelles : Compactage de poudres minérales, mise en forme puis recuit dans le cas des céramiques, et fusion de composés d'oxydes (en mélange pour abaisser le point de fusion, donc dotés d'impureté) dans le cas des verres.

Par la suite, la technique sol-gel a permis d'élaborer des matériaux aux propriétés nouvelles, notamment en optique. La grande variété de matériaux, toujours en expansion, que l'on est maintenant capable de réaliser, et le vaste domaine d'applications qui s'y rattache font de cette technique l'une des plus intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux.

Le procédé sol-gel tient son nom de la transformation qu'il opère, le passage du sol au gel. La solution du départ est un mélange de précurseurs appelé sol. : C'est une suspension de particules solide dans un liquide. Par polymérisation, on obtient un réseau qui est une phase solide continue dans une phase fluide. On parle de transition sol-gel lorsque ce réseau atteint des dimensions macroscopiques : On a alors un gel. Le séchage de ce gel conduit à un matériau poreux et amorphe. Le xérogel (ou aérogel suivant les conditions de recuit), que l'on peut éventuellement transformer en verre par densification.

Nous avons détailler ces différentes étapes, voir l'influence des paramètres chimiques sur les caractéristiques physiques du gel obtenu, et distinguer les processus d'élaboration propres à chaque type d'échantillon.

Diverses méthodes ont été utilisées pour élaborer des verres par le procédé sol-gel.

Les figures II.1 et II.2 schématisent les étapes nécessaires à l'obtention d'un verre par la voie sol-gel [28].

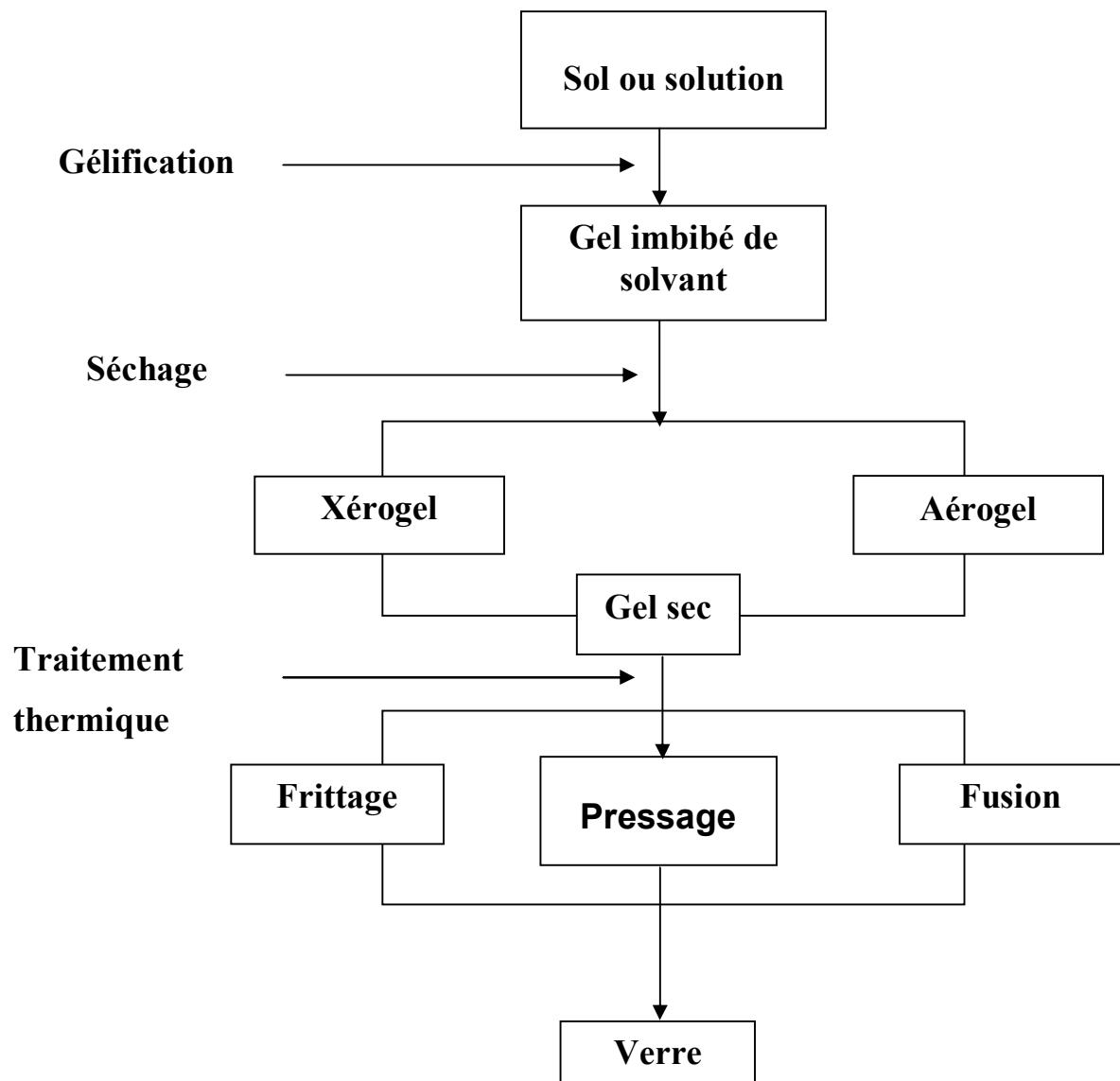


Figure II.1 : Les étapes suivies pour obtenir le procédé sol-gel [28]

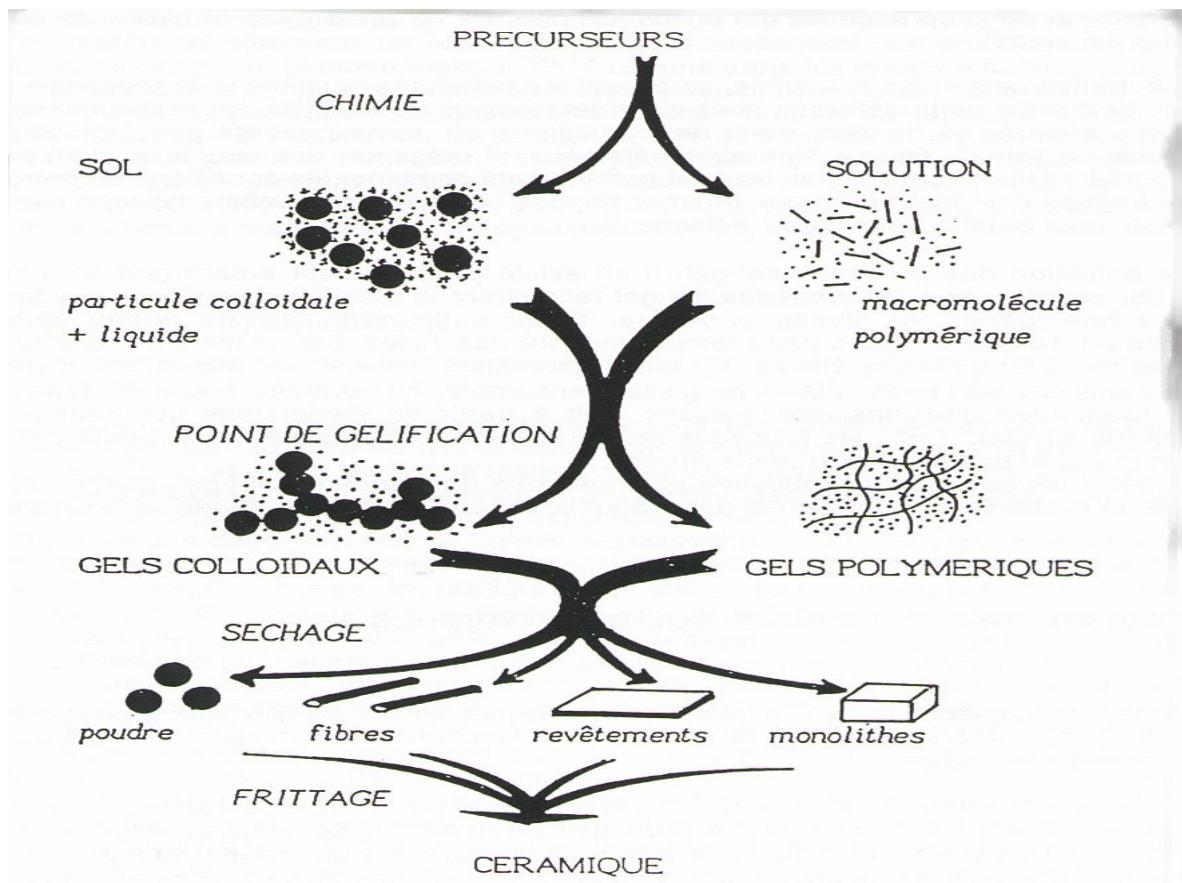


Figure. II.2 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel [29]

II.3 - AVANTAGES-INCONVENIENTS DU PROCEDE

On peut noter quelques inconvénients de la technique sol-gel tel le coût de certains précurseurs, et les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxyde/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, laissant apparaître une certaine complexité sous l'apparente simplicité de mise en œuvre du procédé. La maîtrise des réactions chimiques et des traitements thermiques se complique de plus en plus lorsqu'on élabore des composés ternaires.

Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel on peut citer [29] [32]:

- le travail à basse température,
- la pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté du précurseur et l'élimination des résidus organiques,
- la possibilité de dopage relativement simple en phase sol,
- la porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase verre (bien que cette porosité fasse aussi partie des inconvénients, notamment dans le cas des verres optiques),
- les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fibres et matériaux massifs,
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau : le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'application envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles [29].

Aux avantages propres aux procédés sol-gel lui-même, nous pouvons également ajouter ceux des techniques de dépôt de film mince.

- la possibilité de dépôt sur les substrats de forme complexe et de grande taille,
- le dépôt sur une ou deux faces,
- le choix de l'épaisseur, grâce au dépôts multicouches,
- la quantité de sol nécessaire relativement faible.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l’élaboration de matériaux à base d’oxydes, et compte de nombreuses applications (revêtement antireflet, guide d’onde, matériaux transparents conducteurs,... etc) notamment en tant que matrice hôte, pour l’optique principalement.

II.4 - LE SOL

II.4.1 - LES PRECURSEURS

Le sol est une solution colloïdale d’entités moléculaires plus au moins grosses (1-1000 nm) et ramifiées ; son élaboration se fait généralement à base d’alcoxydes ou de sels minéraux [33].

Nous allons décrire ici les réactions de façon générale dans le cas des précurseurs les plus utilisés, les alcoxydes métalliques, de formule $M(OR)_n$; M désigne l’atome métallique, n son nombre de coordination et R un radical alkyl C_nH_{2n+1} . Leurs principaux avantages sont une solubilité élevée et une grande pureté, obtenue soit par l’utilisation de produits très purs pour leur préparation soit par une distillation ultérieure, il existe une grande variété de méthodes d’élaboration de ces alcoxydes, reportées par Bradley [34][35] : Simple réaction entre le métal et de l’alcool (métaux alcalins), utilisation de chlorure ($MCl_n + nNaOR \rightarrow M(OR)_n + nNaCl$),...etc.

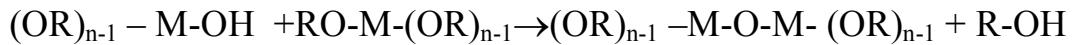
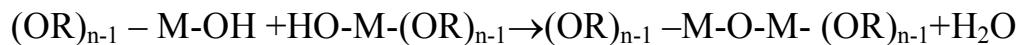
II.4.2 - LES MECANISMES REACTIONNELS

Le procédé sol- gel repose essentiellement sur deux réactions, l’hydrolyse et la condensation qui conduisent à la formation d’un réseau -M-O-M- plus au moins dense suivant différents paramètres dont nous parlerons plus loin.

L’hydrolyse est une étape de substitution des groupements alcoxy -OR par des groupements hydroxyl -OH :



et c’est durant la condensation que se forment les liaisons M-O-M :



C'est l'hydrolyse qui, évidemment, débute la première, puis les deux réactions se produisent plus au moins simultanément suivant le type de catalyse. La polycondensation (condensation entre molécules $(OR)_{n-1}-M-O-M-(OR)_{n-1}$) conduit à la formation d'un réseau de liaison M-O-M tridimensionnel (chaînes polymériques). L'ensemble de ces réactions conduit ainsi à la gélification, passage du sol liquide au gel.

II.4.2.1 - LA TRANSITION SOL-GEL

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaîne polymérique en croissance qui s'agglomèrent par polycondensation et forment des amas ; la viscosité du sol augmente régulièrement au fur et à mesure de leur croissance. Le point de transition sol-gel est défini comme l'instant où l'une de ces chaînes polymériques atteint une dimension macroscopique, soit généralement la taille du récipient [27]. Le point de gélification se caractérise par une divergence de la viscosité ; le gel acquiert alors une constante élastique G qui croît jusqu'à une valeur limite.

On peut distinguer les gels physiques ou chimiques suivant la réversibilité ou non des liaisons entre monomères [36]. Les gels chimiques sont non réversibles car il se forme des liaisons covalentes entre les atomes des monomères ; dans le cas des gels physiques, ce sont des liaisons faibles qui assurent la cohésion entre atomes, ils sont donc réversibles, on peut revenir à l'état liquide par simple chauffage.

II.4.2.2 - PARAMETRES INFLUENÇANT LA CINETIQUE DES REACTIONS

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent détermine déjà ses propriétés à venir ; seules quelques caractéristiques pourront encore être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit)[37]. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation responsable de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont ainsi imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

II.4.2.3 - LA TEMPERATURE

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.4.2.4 - LE CHOIX DE L'ALCOXYDE ET SA CONCENTRATION

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les une des autres, ce qui retarde les réactions.

II.4.2.5 - LE SOLVANT

Les alcoxydes ne sont pas miscibles avec l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est pour cela préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR

de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction [37]. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique, d'où le terme générique alcogel, en opposition à celui d'hydrogel qui s'applique aux gels, moins courants, réalisés à partir de sols à base d'eau [38].

II.4.2.6 - LE GEL

Si la structure du gel final dépend essentiellement des paramètres d'élaboration du sol et commence à se mettre en place pendant la gélification, le séchage puis le recuit sont également deux étapes importantes qui peuvent modifier ses caractéristiques.

II.4.2.7 - LE VIEILLISSEMENT

La croissance et l'agrégation des amas polymériques par condensation conduisent au gel. Après la transition sol-gel, des liaisons continuent de se former, le gel est toujours en évolution. Dans le cas de la silice, la condensation peut se poursuivre encore plusieurs mois à température ambiante ; cette durée dépend de la température et du pH. Au fur et à mesure qu'il grandit, le réseau devient plus rigide. Il se contracte, en expulsant le liquide présent à l'intérieur des pores, emprisonné pendant la polymérisation ; c'est la **synthèse**. Le gel devient moins poreux, plus dur.

II.5 - LE SECHAGE

Le séchage s'inscrit dans la continuité du vieillissement, puisqu'il se fait généralement à pression et température ambiante, le gel sec portant alors le nom de **xérogel** ; il se divise en trois étapes [39](voir figure II.2). La première est dite "à taux constant" le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore. C'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus. Le réseau devient plus dur, donc plus apte à résister à cet effondrement ; le rayon du

ménisque va donc diminuer. De plus, les pores sont devenus plus petits, la tension dans le liquide a donc augmenté. Lorsque les rayons des pores et du ménisque sont égaux, on a atteint "le point critique" ; la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé. Commence alors la seconde étape, durant laquelle les pores se vident ; le gradient de capillarité induit l'écoulement du liquide le long de la paroi des pores, vers la surface où il s'évapore. A l'intérieur, les pores sont encore remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores sont remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores les plus externes (ce qui peut causer une opacité du gel car la différence d'indice entre l'air et le solide est plus importante que celle entre le liquide et le solide).

Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est de plus en plus lent, puis s'arrête. Le liquide restant ne peut plus alors quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de vapeur vers la surface ; c'est la troisième étape. Un modèle prédisant le taux de compactage pendant le séchage est proposé dans le cas d'un gel de silice par Schmith, Scherer et al [40]. C'est au moment du point critique ; lorsque le ménisque entre dans les pores, que le gel de la provenance des craquelures est donné par Zarzycki et al [41].

Pour parer à ce problème, très important dans le cas des monolithes, il existe deux possibilités : l'ajout de surfactants, les DCCA (Drying Contrôle Chimical Additives [42]), qui réduisent les contraintes, où le séchage du gel dans des conditions hypercritiques: on évacue le liquide en évitant l'apparition d'une interface liquide-vapeur, et donc des forces de capillarité responsables des fissures; ceci est réalisable en contournant le point critique (T_c' , P_c), car il n'y a plus de différence entre phases liquide et gazeuse. Les gels recuits ainsi sont appelés **aérogels** ; il n'y a pas d'effondrement de la texture, ils sont très poreux et très peu denses. Le problème majeur de cette méthode est la nécessité de températures et pressions élevées (le point critique de l'éthanol, par exemple, est à 243°C et 6,36 Mpa).

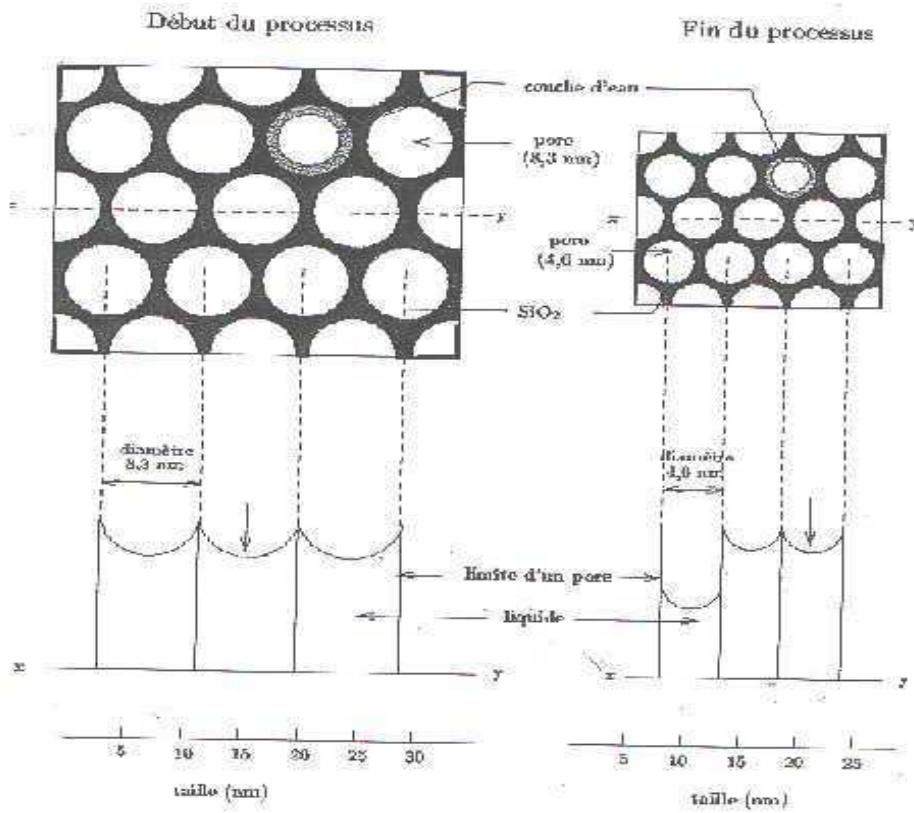


Figure II.3 : Schéma de processus de séchage [40].

II.5.1 - SECHAGE CONVENTIONNEL

Cette méthode de séchage est la plus simple puisqu'il suffit en principe de laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression (vide). Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé **xérogel**. Ce type de séchage est accompagné de rétrécissement et de fractures du gel dus aux forces capillaires qui s'exercent sur les parois des pores à l'interface solide-liquide – gaz (figure II.4) [27] [42].

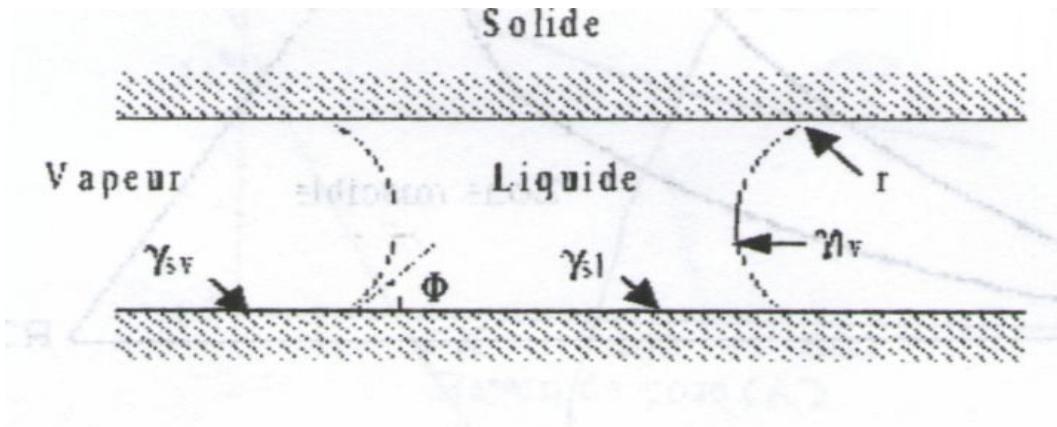


Figure II.4 : Section de pore cylindrique de rayon r dans un gel [42]

Ces forces capillaires s'expriment par la loi de la place :

$$p = \frac{2 \cdot \Delta \gamma}{r} \quad \text{II.1}$$

Où r est le rayon du pore et $\Delta \gamma = \gamma_{\text{sl}} - \gamma_{\text{sv}} = -\gamma_{\text{lv}} \cdot \cos \phi$, les γ étant les enthalpies libres de surface solide-liquide (sl), solide-vapeur (sv) et liquide -vapeur (lv) et ϕ l'angle de raccordement "liquide-paroi" dans le pore.

$$p = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{lv}} \cdot \cos \phi}{r} \quad \text{II.2}$$

si $\phi = 0$, on obtient :

$$p = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{lv}}}{r} \quad \text{II.3}$$

Si la vitesse d'évaporation est rapide, le rétrécissement est plus important. Cela est dû au fait que, lorsque le solvant quitte les pores, [car γ_{sv} (solide-vapeur) est supérieur à γ_{lv} (liquide-vapeur)] une compression du réseau s'ensuit, éventuellement suivie de l'apparition de fractures.

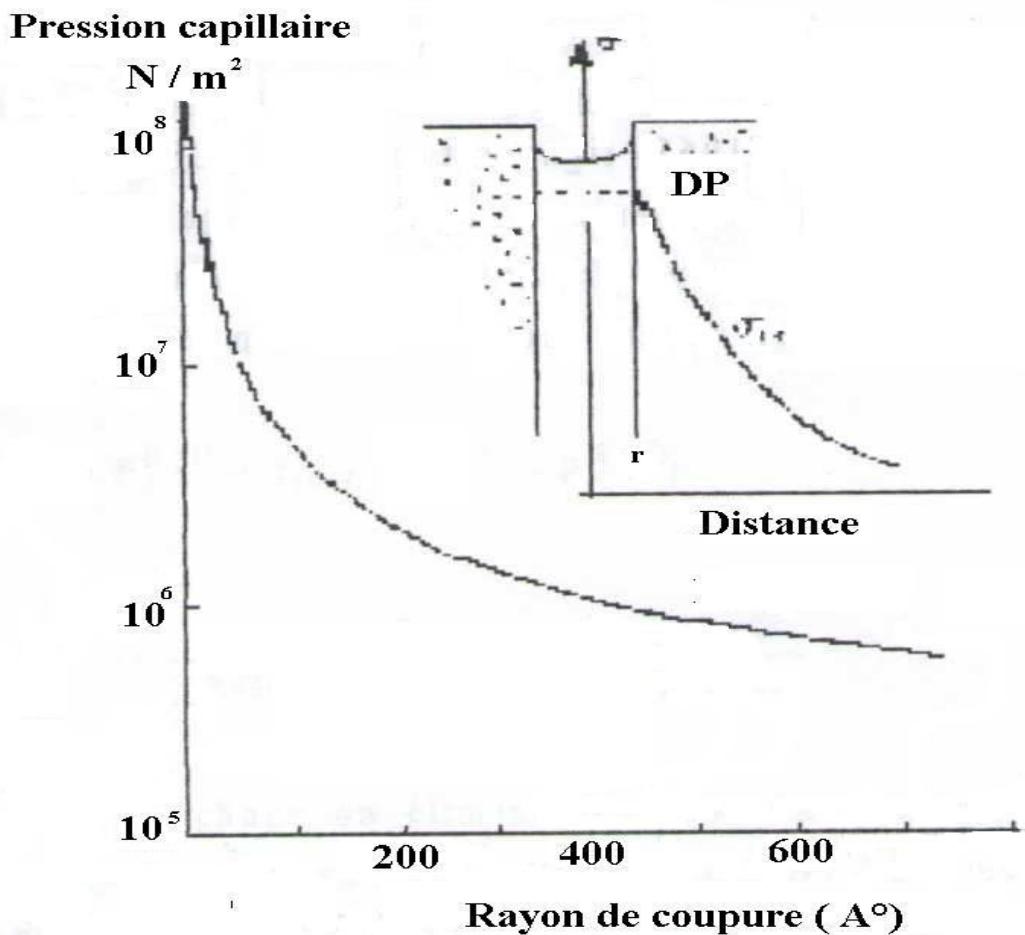


Figure. II.5 : Pression hydrostatique en fonction du rayon de pore [43]

Les xérogels sont obtenus principalement sous forme de poudre mais il est possible de les préparer sous forme monolithique à condition d'éviter l'apparition des fractures. Les moyens efficaces pour les éviter sont :

1. diminuer la tension superficielle : en utilisant un solvant ayant une tension superficielle plus faible ou en ajoutant des composés tensioactifs ou des agents chimiques permettant de contrôler le séchage (D C C A : Drying Contrôle Chimical Agent) tel que le formamide et le glycérol [32].
2. augmenter la résistance du solide : par évaporation très lente du solvant [31] ce qui peut être réalisé par un chauffage judicieusement programmé.
3. augmenter le rayon des capillaires : la pression hydrostatique sur les parois des pores est grande si le diamètre des pores est petit, conséquence de la loi

de Laplace citée plus dans la figure II.5 [43]. Ce diamètre des pores dépend des conditions initiales de gélification : si on prépare des gels en milieu basique, le diamètre des pores est plus grand que pour une gélification en milieu acide [31]

II.5.2 - SECHAGE EN CONDITIONS SUPERCRITIQUES

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans la porosité du gel en conditions de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène. Il n'y a plus d'interface liquide-gaz et en conséquence, l'énergie interfaciale, liquide-gaz du solvant, est nulle.

Nicolaon et Teichner (1968) [44] signalent que c'est Kistler qui a été le premier à utiliser cette méthode en 1932 pour obtenir un matériau sec qu'il a appelé aérogel. Dans de telles conditions les forces capillaires n'existent plus et les craquelures ne se produisent plus. La figure II.6. montre les divers chemins qui peuvent être adoptés pour passer au-delà du point critique.

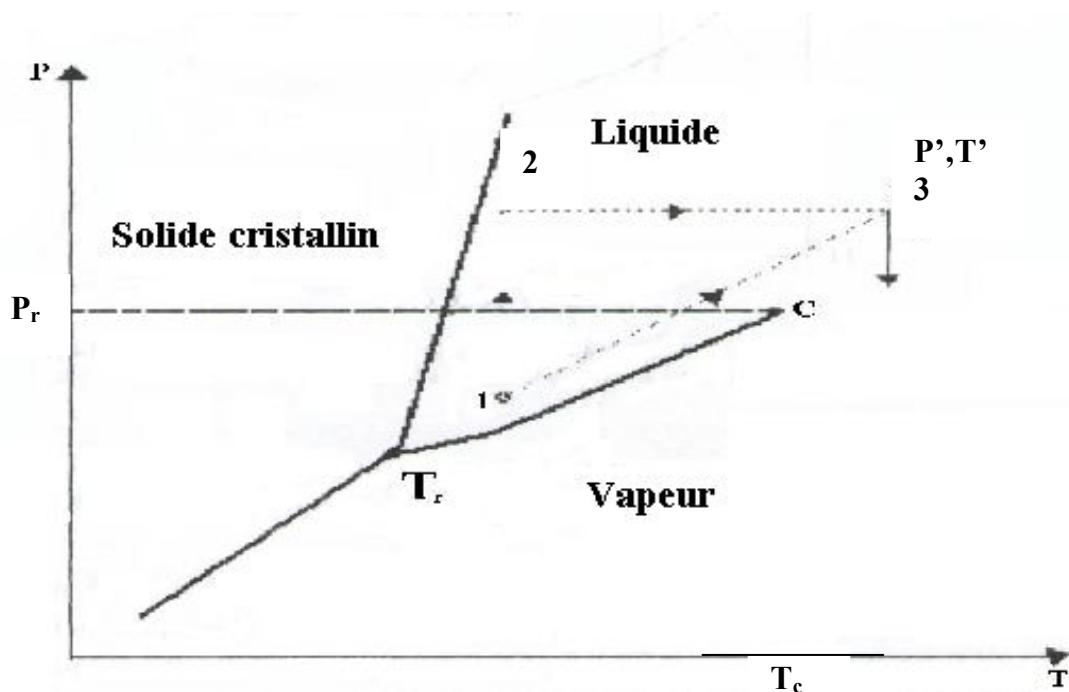


Figure. II.6 : Diagramme pression – température et chemins suivis pour l'évacuation super critique [28]

. Le trajet (1-2-3) correspond à une augmentation initiale de la pression suivie d'un chauffage à pression constante . Le trajet (1-3) se rapporte à l'augmentation simultanée de la pression avec la température.

Après l'évacuation du solvant la pression est ramenée à la pression atmosphérique ; une purge de l'appareil par un gaz neutre est nécessaire avant le refroidissement, pour éviter toute condensation des dernières traces de vapeurs.

Très souvent, le gel contient un mélange "solvant + eau " et les conditions critiques (T_c et P_c) du mélange sont différentes de celles du solvant. Prassas et al (1984)[45] ont donné une méthode qui permet de calculer les valeurs réelles corrigées des coordonnées critiques du solvant quand celui-ci est mélangé à l'eau des deux équations suivantes :

✓ pour la température :

$$T_c = T_c^{H_2O} + f_{solv} \cdot (T_c^{solv} - T_c^{H_2O}) \quad II.4$$

✓ pour la pression critique :

$$P_c = P_c^{H_2O} + f_{solv} \cdot (P_c^{solv} - P_c^{H_2O}) \quad II.5$$

où :

$$f_{solv.} = \frac{\text{masse du solvant}}{\text{masse du solvant} + \text{masse d'eau}} \quad II.6$$

Par cette méthode de séchage on élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel [45], mais cela ne veut pas dire que l'on obtienne systématiquement un aérogel non fissuré.

Plusieurs paramètres interviennent sur la monoliticité de l'aérogel [28], [43] : La composition du gel : nature et quantités; de précurseur, de solvant et d'eau dans le gel ; la vitesse de chauffage ; les dimensions du gel et sa forme ; température de

gélification ; le vieillissement préalable du gel [46]. Tous ces paramètres ont été étudiés et optimisés pour synthétiser des aérogels monolithiques [45] [47] [48].

II.6 - TRANSFORMATION GEL SEC - VERRE

Le gel sec se distingue d'un verre par sa porosité et sa teneur en eau (ou en solvant). Pour convertir un gel sec en verre, un traitement thermique doit être effectué. Plusieurs facteurs interviennent pour déterminer le protocole du traitement thermique et la température finale de la densification : la composition du gel, la morphologie, le type du gel (xérogel ou aérogel), les réactions chimiques du gel, la nature de l'atmosphère pendant le traitement et la vitesse du chauffage. Tous ces paramètres sont contrôlés lors de la procédure de préparation [27] [49] [50] [51].

La figure II.8. montre la succession des changements structuraux d'un gel, pendant la gélification, le séchage et le traitement thermique [32].

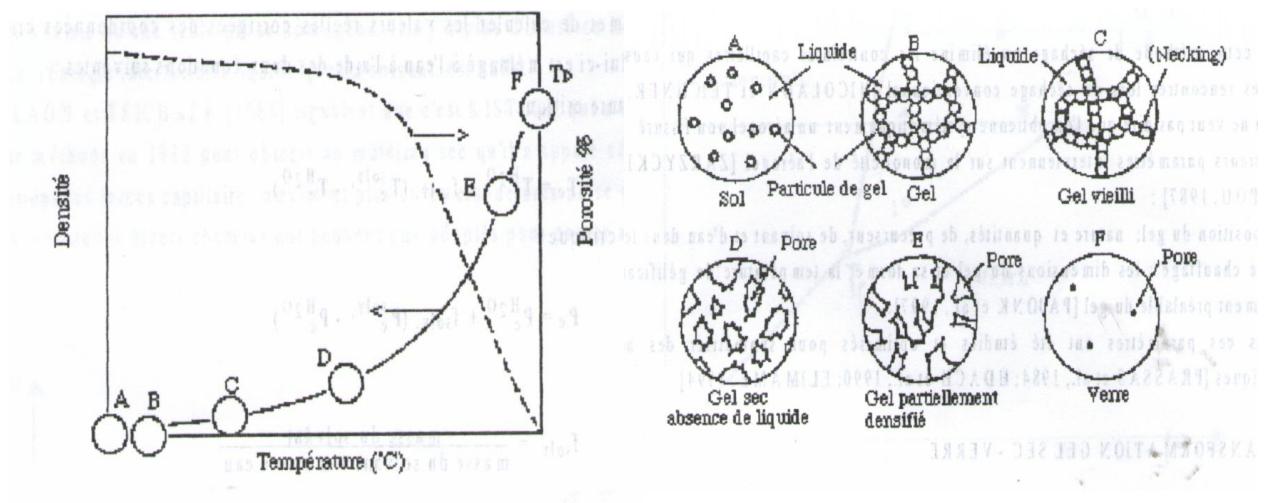


Figure. II.7 : Succession des changements structuraux du gel [32]

Diverses méthodes ont été utilisées pour transformer un gel sec en verre [28] [49] :

1. Par frittage conventionnel en dessous de T_g , (T_g : Température de transition vitreuse),
2. Par frittage au-dessus de T_g (avec ou sans pressage) sans dépasser la température de la fusion,
3. Par fusion.

Dans tous les cas il faut empêcher la cristallisation du gel et il faut connaître la température à laquelle le gel peut être transformé en verre.

Une première méthode de conversion (frittage en dessous de T_g) a été utilisée dans le cas où le gel est relativement dense. Les xérogels présentent en effet une densité supérieure à celle des aérogels ; ceci étant dû à la forte contraction qui se produit aux températures inférieures à 100°C pendant la polycondensation [49].

Les aérogels se densifient à des températures supérieures à celles nécessaires pour densifier les xérogels (à cause de leur grande porosité) par un phénomène de frittage où l'écoulement visqueux joue le rôle principal. Le frittage s'effectue dans un faible domaine de température (proche de T_g du verre) [27], [28], [50].

La figure II.9. montre la cinétique de densification d'un aérogel de silice à différentes températures [51].

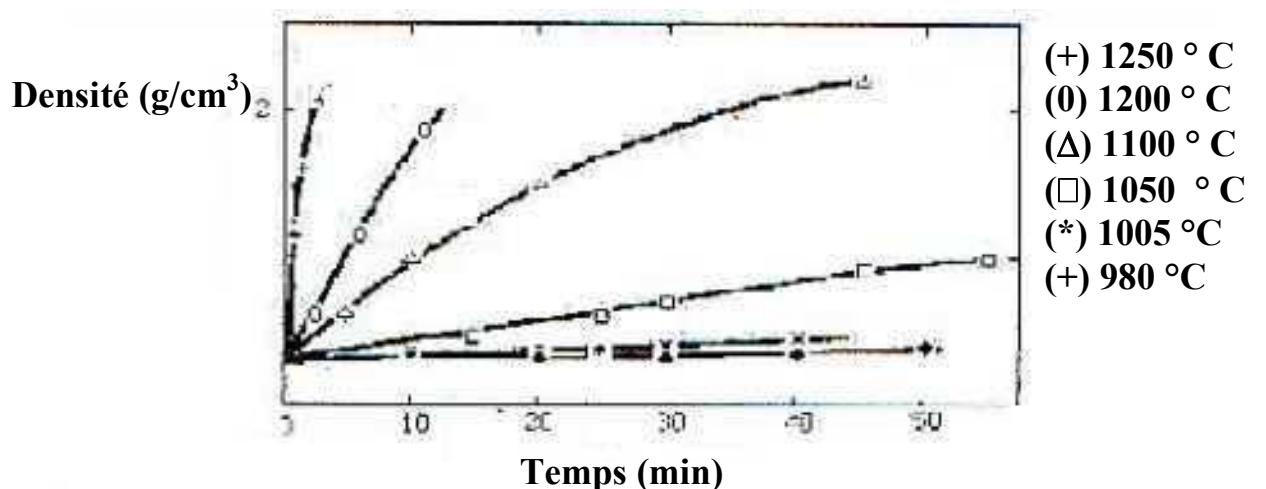


Figure. II.8 : Densité du verre de silice en fonction de la température finale et du temps du maintien de l'aérogel à cette température [51]

Trois phénomènes gênants peuvent être rencontrés lors de la densification d'un gel sec :

1- fissuration du gel : Elle provient de l'expansion de la vapeur de l'eau (ou du solvant) dans les pores du gel pendant le chauffage.

2- carbonisation du gel : Un chauffage brutal du gel organométallique entraîne un dépôt de carbone à l'intérieur même de celui-ci. Les produits de la combustion de l'alcool et de l'oxydation ménagée des radicaux organiques résiduels (CO_2 et CO), interagissent sous certaines conditions pour donner un dépôt de carbone [51] [52].

3- Moussage du gel (bloating) : le gel devient comme une mousse et s'opacifie, du fait de la densification de la surface avant celle du cœur. Ceci résulte d'une fermeture prématuée des pores ouverts et par conséquent de l'emprisonnement des gaz à l'intérieur du gel [28].

Pour éviter ces problèmes et obtenir des verres monolithiques et transparents le traitement thermique doit être bien contrôlé, notamment la nature de l'atmosphère et la vitesse de chauffe [53] [54]. En plus, les aérogels doivent subir un traitement d'oxydation qui a pour effet d'éliminer les résidus organiques restent lors du séchage supercritique. Ce traitement s'effectue à basse température ($T < 600^\circ\text{C}$) [28].

II.7 - ELABORATION DES COMPOSITES PAR LE PROCEDE SOL - GEL

Pour élaborer des composites à matrice céramique (ou verre), il y a souvent passage par une étape de pressage à chaud à des températures supérieures au point de fusion pour établir la densification. Or pendant cette étape, les fibres ou les particules risquent d'être endommagées et l'homogénéité globale du matériau peut se dégrader [55] [56] [57].

Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages pour élaborer des composites à matrices céramiques (ou verres) :

- ◆ densification à des températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles, voir figure II.9. [58]
- ◆ obtention d'une microstructure uniforme du composite,
- ◆ diminution ou suppression du pressage,
- ◆ variation facile de la composition de la matrice pour modifier la chimie de l'interface et les coefficients de dilatation thermique qui joue un rôle important dans les contraintes thermiques résiduelles [28] [56].

La réalisation de matériaux composites à filaments continus est constituée de plusieurs étapes :

- ◆ imprégnation des fibres (ou substrat fibreux) par un sol de faible viscosité,
- ◆ gélification du sol qui contient les fibres : une interface intime peut être obtenue après la gélification,
- ◆ évaporation des solvants par séchage,
- ◆ densification par traitement thermique avec ou sans pressage.

Pour éviter une ségrégation ou fissuration entre les fibres et la matrice pendant l'étape de séchage ou de densification, du fait de la contraction de la matrice, plusieurs solutions ont été appliquées :

1. pressage à chaud, dans des conditions (T et P) modérées par rapport aux méthodes classiques. Par cette méthode Fitzer et Gadow et Dongxin et Pantano (1986) [56] [57] ont obtenu des composites à fibres longues qui ont des propriétés comparables et même meilleures que celles des composites de même composition mais élaborés par la méthode traditionnelle.
2. multiplier l'imprégnation des fibres dans le sol [55].
3. contrôler le séchage en ajoutant des agents chimiques comme le glycérol dans le sol pour diminuer le retrait [59].

4. effectuer la gélification du sol à basse température (freeze gelation). En revenant à température ambiante on obtient un gel poreux qui se densifie par traitement thermique [60].

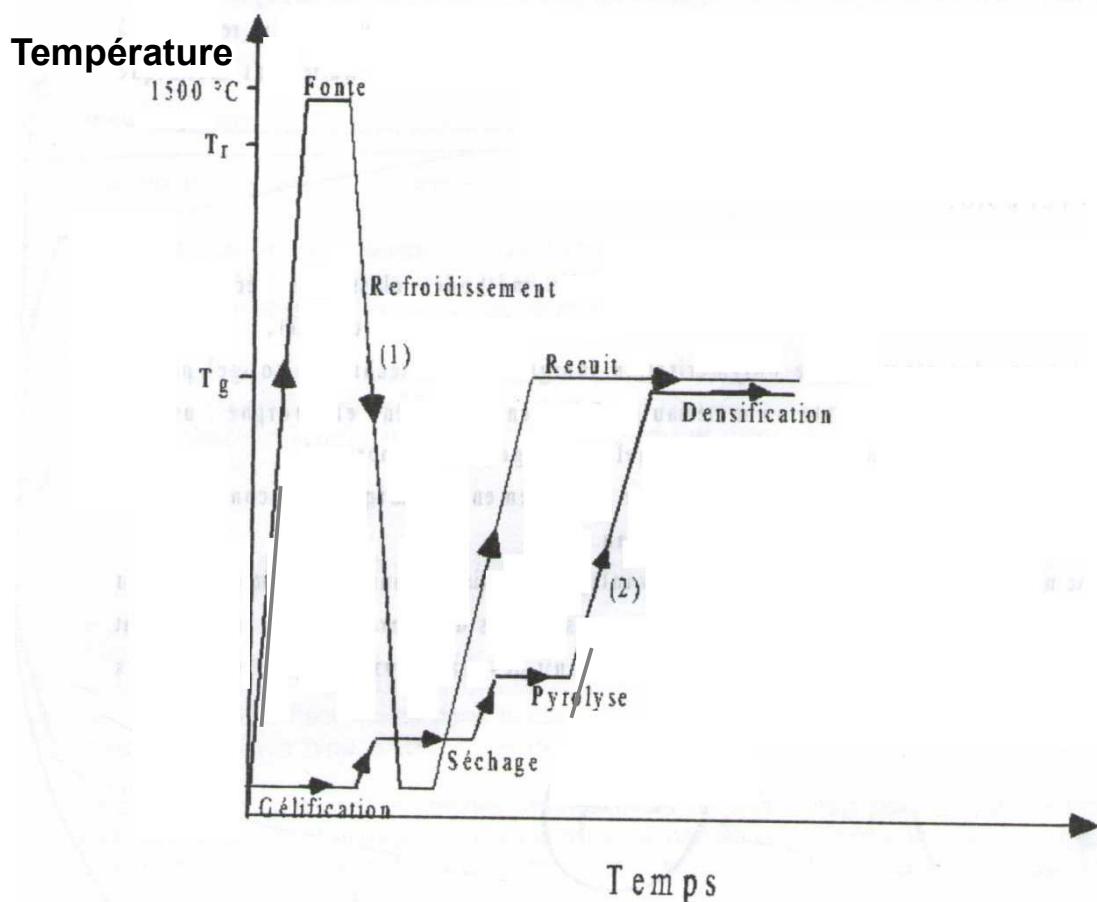


Figure. II.9 : Comparaison des étapes nécessaires pour fabriquer un verre par la méthode traditionnelle (1) et la méthode sol gel (2) [59].

II.8 - LE MATERIAU FINAL : CONSEQUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE

Après un simple séchage à température ambiante, le xérogel poreux contient généralement encore une petite quantité de liquide piégé dans les pores (solvants non évaporés, eau absorbée) ; il contient également les divers produits organiques introduits dans le sol et non éliminés durant cette phase. Ces produits disparaissent grâce à un traitement thermique, à plus ou moins haute température suivant que l'on désire ou non transformer le gel en verre.

La transformation gel-verre se fait par densification (élimination totale de la porosité), mais n'est pas indispensable ; tout dépend de l'échantillon désiré et de sa fonction finale. C'est pourquoi nous avons choisi de faire ici une distinction entre les notions de simple recuit et de densification, qui conduisent respectivement à un xérogel ou un verre.

II.8.1 - LE XEROGEL

Lors d'un simple recuit, la transformation du gel en verre n'est pas réalisée car la porosité n'est pas totalement éliminée ; le matériau obtenu porte donc toujours le nom de xérogel. Le traitement thermique se fait à température modérée ($\approx 500^{\circ}\text{C}$) sous atmosphère contrôlée (air, oxygène, argon...etc, selon la nature du matériau), de façon à éliminer le liquide résiduel et éventuellement les produits organiques susceptibles de nuire à la pureté du matériau. Les pores ne disparaissent pas totalement car la température n'est pas assez élevée. Un recuit est bien souvent suffisant pour obtenir un xérogel de bonne qualité, poreux ; la porosité reste dans ce cas un paramètre important à prendre en compte.

II.8.2 - MICROSTRUCTURE

L'étude structurale d'un matériau poreux se fait généralement à trois niveaux :

- ✓ les grandeurs globales : porosité (fraction volumique de vide), aire interface,
- ✓ l'aspect morphologique : forme et distribution de tailles des pores,
- ✓ l'enchevêtrement et le degré de connexion du réseau de pores.

La porosité est très souvent schématisée par un réseau de canaux interconnectés de forme plus ou moins cylindrique [61].

Ces pores sont classés selon leurs rayons moyens en micropores ($\sim < 2$ nm), mèsopores ($\sim 2\text{-}20$ nm) et macropores (20 nm).

II.8.3 – FABRICATION DU VERRE

Un traitement thermique à plus haute température permet de densifier le gel sec, en réduisant au maximum la porosité ; le gel poreux est transformé en verre dense lorsque tous les pores sont éliminés. La température nécessaire à cela diminue quand la taille des pores diminue, et 1000°C peuvent être suffisants. La montée en température doit se faire lentement, pour ne pas piéger des liquides à l'intérieur du gel ; si ce point est critique pour les monolithes, il l'est moins dans le cas des films minces. Nous discutons des conditions propres à chaque type d'échantillon dans la partie qui suit.

La plupart des gels sont amorphes, même après séchage, mais certains peuvent cristalliser lors du traitement thermique. La silice obtenue par densification d'un gel poreux est amorphe, et pratiquement équivalente en structure et densité à la silice vitreuse faite par fusion ou frittage [33].

C'est ainsi que l'on obtient des verres de très bonne qualité optique, de composition variée, à des températures relativement basses, ce que l'on ne peut avoir par les méthodes habituelles de fusion de composés d'oxydes. Leurs propriétés sont aussi identiques à celles de ces verres classiques ; on peut noter en particulier certaines propriétés mécaniques (dureté Vickers [62]...etc), et surtout les propriétés optiques (réalisation des verres exempts de défauts diffusants et d'homogénéité comparable à celle des verres commerciaux [63] [64]).

II.9 - LES DIFFERENTS TYPES D'ECHANTILLONS

L'un des avantages du procédé sol-gel est la relative simplicité de mise en forme des échantillons ; il est possible, comme nous l'avons déjà dit, de réaliser plusieurs types d'échantillons : monolithes, films minces, fibres, poudres.

Etant donnée l'influence des conditions de préparation sur le gel final, le sol sera toujours élaboré en fonction du type d'échantillon à réaliser.

Nous ne parlerons dans cette partie que des monolithes et des films minces, seuls échantillons présentant un intérêt pour les propriétés optiques.

II.9.1 - LES MONOLITHES

Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke dans un endroit plan et sans vibrations. On le laisse alors vieillir et sécher à température ambiante . Le gel sec obtenu est ensuite recuit pour le densifier et éliminer les résidus organiques.

Les monolithes sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées.

II.9.2 - LES FILMS MINCES

Les qualités requises pour un film mince sont une bonne homogénéité de l'indice optique, une épaisseur régulière et ajustable, une bonne adhérence sur le substrat,...etc.

Il existe plusieurs techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel "dip-coating" et "spin-coating", les plus courantes, "spray", "roll" et "drain-coating".

CHAPITRE III

APPLICATION DES PROCEDES SOL-GEL

III.1 – INTRODUCTION

Le principal intérêt des procédés sol-gel réside dans leurs applications industrielles. Il existe quelques cas où les sols et les gels sont utilisés en temps que produits finis, mais, le plus souvent un traitement thermique est nécessaire pour transformer ces matériaux en une structure différente avant de les densifier. Le processus de fabrication s'effectue selon une chronologie où un traitement de post-géification (cristallisation, densification) dépendant du produit fini souhaité. Il est commode de diviser leur application sous forme de céramiques en : poudres, revêtements, fibres, monolithes, et de reconsidérer globalement le cas des verres, indépendamment des applications précédentes.

III.2 - APPLICATION DIRECTE A L'ETAT DE SOL OU DE GEL

Les applications industrielles actuelles à l'état de sol se limitent principalement aux produits Ferrofluides, commercialisés par la Société Ferrofluide. Ces produits ont été développés vers les années 1960 par la Nasa pour contrôler l'écoulement des carburants d'engins spatiaux en apesanteur.

Un exemple d'application à l'état de gel humide concerne les revêtements de V_2O_5 pour leurs propriétés semi-conductrices spéciales. Leur structure permet de les déposer sur de larges surfaces, comme une peinture, en revêtements minces de 500 à 10000 Å d'épaisseur. Les propriétés électroniques des gels de V_2O_5 sont dues au fait que le vanadium peut adopter deux états de valence différente, +4 et +5, offrant la possibilité aux électrons de se transférer entre ces deux ions lorsqu'ils sont excités optiquement, ou thermiquement. Le mécanisme de conduction électrique est typique de ce qu'on appelle les petits polarons. Ces gels sont brevetés pour application en tant que revêtement antistatique au dos des pellicules photographiques, où ils sont appréciés pour leur moins grande sensibilité à l'humidité.

On peut aussi les appliquer dans des systèmes de commutation, puisque pour une tension électrique supérieure à un seuil critique V_t la résistance électrique d'une couche de gel est basse et le commutateur est en position "MARCHÉ" (conducteur), alors que la résistance électrique est élevée et le commutateur est en position "ARRET" (isolant) pour une tension $V < V_t$. Le commutateur retourne également à la position "MARCHÉ" si l'intensité du courant tombe en dessous d'un seuil I_h . L'épaisseur de la couche de gel est de l'ordre de 1 μm , le courant de saturation est supérieur à 50 mA et la valeur de V_t va de 10 à 20 volts suivant la concentration $[V^{4+}]$. La proportion relative de vanadium tétravalent $[V^{4+}] / [V]$ est comprise entre 0.01 et 0.04, les plus faibles concentrations relatives $[V^{4+}]$ correspondant aux plus fortes valeurs de V_t . Pour un courant alternatif de fréquence 50 Hz, les caractéristiques du gel restent stables pendant au moins plusieurs jours. Enfin il est possible d'intercaler des molécules organiques entre les couches atomiques de V_2O_5 et de modifier ainsi les propriétés du gel.

Dans un tout autre domaine, les gels humides de SiO_2 trouvent une application en tant que milieu pour faire croître des particules cristallines, ainsi qu'en chromatographie.

Les aérogels séchés sont intéressants pour des applications en catalyse, en raison de leurs surfaces spécifiques élevées, jusqu'à 800 m^2/g . Cette même propriété permet de les utiliser comme isolants thermiques et acoustiques exceptionnels; applicables, entre autres, dans des lignes de retard acoustiques et des revêtements piézoactifs antiréfléchissants acoustiques d'épaisseur $\lambda/4$. Ils sont aussi utilisés dans des compteurs de Cerenkov en physique des hautes énergies, parce qu'ils permettent de combler la gamme continue d'indice de réfraction allant de 1.015 à 1.06, non couverte par les gaz et les liquides. Par séchage hypercritique, on peut aisément les fabriquer dans des dimensions adéquates, comme 20 cm.20 cm .3 cm.

III.3 - REVETEMENTS ET FILMS MINCES

C'est actuellement le domaine où les procédés sol-gel sont les plus utilisés car les faibles épaisseurs permettent aisément de surmonter les contraintes mécaniques lors du séchage. Une liste partielle est reproduite au tableau III.1.

<u>Composition</u>	<u>Référence</u>
TiO ₂	17
SiO ₂	17
SiO ₂ + 20% (Cu,Co,Ni, Ce)	23
TiO ₂ - SiO ₂	18
TiO ₂ - SiO ₂ +20% (Cu,Co,Ni, Fe)	23
TiO ₂ . 4 SiO ₂	24
88% SiO ₂ ,5%B ₂ O ₃ , 2.6%Al ₂ O ₂ , 3.7%Na ₂ O, 0.7%K ₂ O	25
60% SiO ₂ , 25.2% Al ₂ O ₃ , 0.02%MgO, 0.9% P ₂ O ₅ , 2.6% B ₂ O ₃ , 0.1% As ₂ S ₃	25
62% SiO ₂ , 30% PbO, 8% Na ₂ O	25
80% SiO ₂ , 10% Al ₂ O ₃ , 10% Na ₂ O	25
ZrO ₂ .4 SiO ₂	24
Al ₂ O ₃ .4SiO ₂	24
0.5% Al ₂ O ₃ ,93.5%SiO ₂	26

Tableau III.1 : Liste de revêtements sol-gel réalisés à partir d'alcoolates [17][18].

On peut distinguer trois types de techniques pour réaliser des revêtements à partir d'une solution, ce sont :

1. le trempage, il consiste à plonger la surface à revêtir dans la solution et à l'en retirer. Ou encore l'objet à revêtir est immobile alors que le bac contenant la solution est levé puis abaissé,

2. la tournette, elle permet d'étaler un film du liquide par rotation, généralement sur des surfaces cylindriques ou des disques,

3. la pulvérisation d'une fine dispersion liquide sur la surface à revêtir. Elle peut présenter des difficultés pour maintenir les tolérances d'épaisseur dans les limites désirées.

L'application de cette technique de revêtement, en fonction de la nature de la surface à couvrir, est indiquée au tableau III.2. Les feuilles de plastique ayant subi un traitement de surface approprié y donnent les meilleurs résultats en termes d'épaisseur, d'homogénéité et de résistance à la flexion.

Substrat	Effets
Verre	durabilité chimique résistance alcaline résistance mécanique contrôle de réflectivité coloration conduction électrique
Métal	résistance à la corrosion résistance à l'oxydation isolation
Plastique	Protection de surface Contrôle de réflectivité

Tableau III.2 : Effets et tendus de revêtement obtenus à partir d'alcoolates
d'après Sakka [65]

III.4 - FIBRES

Les procédés sol-gel se prêtent à la réalisation de fibres d'oxydes, simples ou à plusieurs composants, polycristallines aussi bien que vitreuses. Cela comprend bien sûr divers silicates, mais des compositions à base de TiO_2 ou d' Al_2O_3 ; une liste non-limitative est produite au tableau III.3.

Les principales techniques de fabrication des fibres sont le filage ou l'étirage à partir d'une solution, l'extrusion d'un gel et la congélation unidirectionnelle. Dans tous les cas la viscosité ou la structure de la solution ou du gel sont capitales. La figure III.1 montre ainsi des fibres de silice obtenues par Sakka [65].

Les solutions présentant de bonnes qualités de filage doivent comporter des espèces polymériques linéaires, il faut donc hydrolyser au moyen d'une proportion molaire d'eau d'hydrolyse inférieure à 2. Dans ce cas, la bonne viscosité est située entre 1 et 10 Poiseuilles (unité S.I en $N.s.m^{-2}$). Cet objectif est souvent atteint en effectuant l'hydrolyse au contact de la vapeur d'eau de l'air, comme pour les fibres de composition $Al_2O_3-SiO_2$; ZrO_2-SiO_2 et $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$. Dans le système de composition en masse 10 à 70 % TiO_2 - 90 à 30 SiO_2 , il s'avère nécessaire de forcer l'introduction d'eau d'hydrolyse, tout en respectant une proportion molaire inférieure à 2. Le filage doit-être effectué avant la gélification, cette dernière étant atteinte par chauffage.

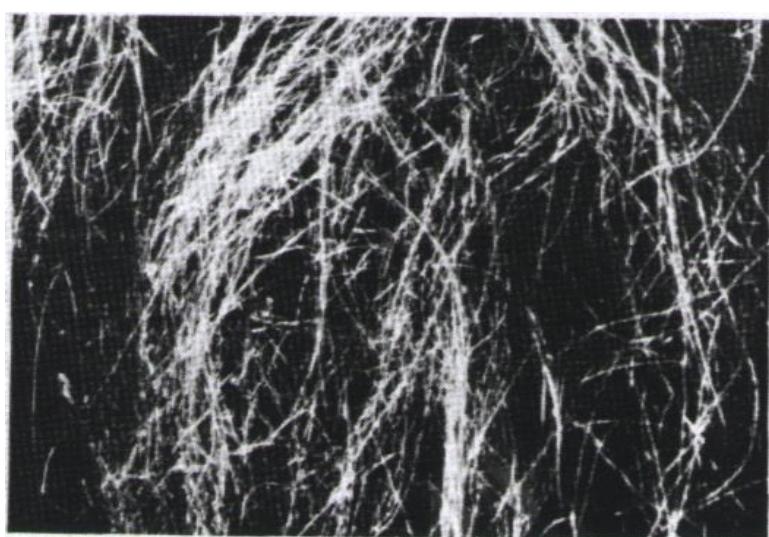


Figure III.1 : Fibres de silice obtenues à partir de gels.

Par Sakka sa permission [65].

Système : fibres de verre	Référence
SiO_2	37,38,39
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	40
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	31,40,41
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	42,43
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	42,43
Système : fibres polycristallines	Référence
$\infty\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	45
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	45
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Moù M= Si, Ti, Zr ou Sn	46
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2$ et optionnelement P_2O_5 , B_2O_3 or Cr_2O_3	47
TiO_2	31
$\text{TiO}_2\text{-CaO}$	31
$\text{TiO}_2\text{-MgO}$	31
$\text{TiO}_2\text{- Al}_2\text{O}_3$	31
$\text{TiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$	31
SnO_2	31
ZrO_2	31
VO_2	31
ThO_2	31

Tableau III.3 : Fibres céramiques produites par la technique sol-gel.

D'après Zelinski et Uhlmann [66].

III.5 - MATERIAUX MONOLITHIQUES

Les matériaux monolithiques peuvent être obtenus soit par transformation directe de gel monolithique, soit par frittage de poudre sol-gel. La première solution est plus difficile à réaliser que dans le cas des fibres, à cause des contraintes mécaniques se développant lors du séchage et des transformations de phases qui induisent couramment une fracturation. Pour éviter cet inconvénient, le séchage et la transition vitreuse ou la cristallisation doivent être contrôlés soigneusement et effectués lentement.

Un des intérêts de l'obtention de monolithes par sol-gel réside dans la pureté des produits synthétisés à partir d'alcoolates. Le monolithe peut au moins servir de préforme pour un traitement ultérieur, comme pour les fibres optiques en silice que l'on fond ensuite ; un monolithe de gel de silice fut ainsi présenté à la conférence de 'l'American Ceramic Society' en 1982, faisant 12 cm de longueur et 3 cm de diamètre. Les fibres optiques tirées de cette préforme étaient caractérisées par un coefficient de perte de 6 db/Km. Pour cette même application, on peut déposer des revêtements à base d'alcoolates de Ba, Ti, Sn, Al, Si, Mg, Pb, à l'intérieur d'un tube de SiO_2 . La fibre optique obtenue par densification du tube possède donc un cœur fait par sol-gel.

De nombreux groupes ont tenté d'obtenir directement des monolithes sans fissures, vitreux comme avec SiO_2 ou cristallins comme avec Al_2O_3 . Des pièces dont l'épaisseur est de l'ordre du cm ont été réalisées à partir de gels monolithiques de SiO_2 et de TiO_2 . On peut aussi citer les petits monolithes d'alumine de Yoldas, d'Ozaki et Hidemitsu. Souvent l'appellation monolithique ne concerne vraiment que des échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre du mm, une liste partielle en est donnée au tableau III.4.

Composition molaire	Taille (mm)	Référence
SiO ₂	10.8.0,8	49.39
	25.15.1	57
	15.15.2	57
	diamètre 15.5	58
	diamètre 12.20	59
	diamètre 23.2	60
	diamètre 65	61
	<u>diamètre 15</u>	50.62
	10.5	63
	10.8.2	64
CaO.4SiO ₂		64
CaO.9SiO ₂		64
5 % TiO ₂ , 95% SiO ₂	8.8.5	49
7 .9% TiO ₂ .92. 1%SiO ₂	20.20.4	65
10%TiO ₂ ,90%SiO ₂		65
SiO ₂ dopé	environ diamètre 100	66

Tableau III.4 : Exemples de verres massifs produits par l'hydrolyse d'alcoolates d'après Sakka [65].

Un autre domaine couronné de succès est celui des conducteurs ioniques au sodium et au silicium de composition Na₃ZR₂Si₂PO₁₂, appelés Nasicon. La synthèse par procédé céramique conventionnel laisse des traces d'oxyde de zirconium aux joints de grains qui détériorent les propriétés électriques et mécaniques ; ces inconvénients peuvent être éviter grâce aux procédés sol-gel, une phase vitreuse sans joint de grains peut même être obtenue entre 600° et 700°C, dont les propriétés électriques sont excellentes en dépit d'une porosité résiduelle importante. La cristallisation de ce verre s'effectue vers 900°C.

Des céramiques thermo - structurales peuvent aussi être synthétisée à partir d'alcoolates ou de sols aqueux, comme des poudres de 20 à 70 µm en zircone

stabilisée à l'yttrium servant de matière première pour la projection par plasma. Une phase métastable à basse température, comme la zircone tétragonale, peut être utilisée dans la fabrication de monolithes réfractaires. La fabrication d'abrasifs est une application où l'on peut améliorer la performance des produits grâce aux procédés sol-gel. Des abrasifs à base d'alumine- α , de qualité supérieure à ceux obtenus par fusion au dessus de 2000°C, peuvent être fabriqués par sol-gel.

Ce résultat est atteint au moyen d'un mélange colloïdal extrêmement homogène de particules de boehmite, de zircone, d'oxyde d'hafnium et de spinelle, produisant une structure à petits grains de taille inférieure à 0,3 μm orientés d'une manière aléatoire.

III.6 – APPLICATIONS DES VERRES

La synthèse des verres par les procédés sol-gel concerne tous les domaines d'application précédents: revêtements, fibres et monolithes; auxquels on peut ajouter quelques productions particulières pour lesquelles les procédés sol-gel sont bien adaptés. Parmi ces dernières on peut citer du verre poreux support de catalyseur, du verre pour encapsulation de déchet radioactifs, permettant d'éviter la dissémination de poussières radioactives et des billes de verres creuses de 80 à 100 μm de diamètre et d'1 μm d'épaisseur de parois, fabriquées par gonflement sous la pression des gaz libérés par le gel. Elles sont utilisées entre autres pour le stockage de deutérium et tritium en fusion thermonucléaire. La variété des verres que l'on peut synthétiser par sol-gel est grande . Roy ainsi que MacCarthy et al ont examiné les silicates et alumino-silicates contenant Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Ga, Fe, Ln, Ti, Zr, et Th, alors que Mukherjee et al se sont penchés plus particulièrement sur les systèmes binaires et ternaires à base de La, Al, Si,et Zr. Une première liste de silicates binaires et ternaires a été rassemblée par Zarzycki et al [41].

D'autres compositions comprennent des oxydes de tungstène et de titane, ou du bore comme dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-BO}_2\text{-PbO}$. Des compositions fort

complexes ont également été étudiées, obtenues éventuellement par mélange de sels et d'alcoolates, comme dans le système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$. Une liste non limitative des verres étudiés par sol-gel est donnée au tableau III.5, qui comprend des vitrocérames.

Système : Silicates binaires	Référence	Système	Référence
$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	50, 68, 70, 113, 114, 115, 111	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	136
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	116, 117, 118	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	111
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	40, 51, 63, 117, 118, 119, 120, 121	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}$	106
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	42, 118	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$	137
$\text{SiO}_2\text{-SrO}$	121	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$	111
$\text{SiO}_2\text{-SrO}_2$	42	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	112
$\text{SiO}_2\text{-CaO}$	64	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	60
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	11, 123, 124, 125, 126, 127, 128	$\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	106
$\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	68, 129, 130	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}_3$	11, 138, 139
$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	131, 132	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	68
$\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	70, 106, 133, 134	$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	109
SiO_2 -oxynitrule	135	$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}_3$	42
		$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	106
Systèmes silicatés d'ordre supérieur			
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO - B}_2\text{O}_3$			140
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{ - K}_2\text{O- Na}_2\text{O}_3$			25
Verres d'oxynitrule basés sur la composition			
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{- B}_2\text{O}_3\text{ - Na}_2\text{O}_3$			110, 139, 141, 142, 143
<u>Systèmes ternaires non -silicatés</u>			
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$			144
$\text{Be-CeO}_2\text{-ZrO}_2$			145
$\text{TiO}_2\text{-W}_2\text{O}_3$			108

Tableau III.5 : Systèmes pour lesquels la transformation de gel en verres a été étudiée[41].

On peut préparer des verres par sol-gel à des températures plus basses que par les procédés conventionnels, à chaque fois que des chaînes polymériques comprenant les différents éléments répartis d'une manière homogène se forment par polycondensation.

Rappelons que les procédés sol-gel sont particulièrement intéressant pour les compositions difficiles à fondre, comme TiO_2-SiO_2 , $Al_2O_3-SiO_2$ et ZrO_2-SiO_2 ou entretenant aisément une séparation de phase de la trempe comme $CaO-SiO_2$ ou $SrO-SiO_2$. Les procédés sol-gel permettent de contourner la difficulté de réalisation d'une vitesse de refroidissement suffisamment rapide lorsque l'on procède par fusion et de préparer des verres homogènes à l'intérieur d'une lacune de miscibilité. Des compositions nouvelles présentant des propriétés nouvelles sont ainsi réalisables sous forme de verre ; par exemple ZrO_2-SiO_2 contenant jusqu'à 48% ZrO_2 en masse, où $Na_2O-ZrO_2-SiO_2$ contenant jusqu'à 33% de ZrO_2 , lesquelles résistent bien à l'érosion alcaline. Quant aux verres d'oxynitrides, ils présentent une température de ramollissement, un indice de réfraction, un module d'élasticité et une dureté supérieure aux oxydes simples, en même temps qu'un coefficient d'expansion thermique plus petit or, par procédé conventionnel, la nitride a tendance à se décomposer et l'oxyde à se réduire, SiO_2 laissant le métal Si; l'ammonolyse de gels d'oxyde permet de circonvenir ce problème.

Nous avons par ailleurs au chapitre II qu'il n'y a pas de différence, à composition égale, entre les verres préparés par sol-gel et ceux préparés par fusion, en ce qui concerne les propriétés physiques de densité, d'indice de réfraction et d'expansion thermique. Les différences concernent les processus cinétiques, comme la transition vitreuse, la cristallisation et la démixtion, lesquels sont accélérés par un taux résiduel d'OH supérieur dans les matériaux sol-gel. Chez les matériaux sol-gel cette différence de composition est aussi cause d'une érosion aqueuse supérieure.

III.7 – MATERIAUX COMPOSITES

On peut diviser les matériaux céramiques composites en composites particulaires, composites à fibres courtes et composites à fibres longues.

Pour chaque type, les procédés sol-gel peuvent servir à synthétiser la phase dispersée (particules, fibre courtes ou longues), ou encore la matrice.

Les matériaux à “durcissement par transformation de phase“ dans lesquels des particules de zircone tétragones sont dispersées dans une matrice céramique, constituent une classe intéressante de céramiques composites à particules, comme les abrasifs mentionnés un peu plus haut. On a aussi réalisé les abrasifs comportant les particules synthétisés par réduction carbothermique ou aluminothermique d’oxydes, présentent les propriétés supérieures aux abrasifs fabriqués par les méthodes conventionnelles, comme les composites $TiC/TiB_2/Al$, utilisés dans les outils de coupe ou d’abrasion, ou les composites $ZrB_2/SiC/C$, $ZrB_2/Al/Al_2O_3$ et $TiB_2/Al_2O_3/Al$ résistants à l’oxydation et utilisé pour des applications aérospatiales à haute température [67].

CHAPITRE IV

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

ET

INTERPRETATIONS

DES RESULTATS

IV.1 - REALISATION DES COUCHES MINCES PAR VOIE SOL-GEL

La réalisation de couches minces de qualité optique s'effectue en trois principales étapes :

- La préparation du substrat sur lequel la couche va être déposée,
- Le dépôt de la couche "dip-coating",
- La densification du matériau par traitement thermique [27].

IV.1.1 - CHOIX ET PREPARATION DES SUBSTRATS

IV.1.1.1 - LE CHOIX DU SUBSTRAT

Les substrats sont des lames rectangulaires d'environ 70mm x 25 mm [74][75], de quelques mm d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage. Leur nature est fonction de la température de recuit, de l'utilisation ultérieure du film, et parfois de la technique de caractérisation utilisée. L'indice optique et la qualité surfacique du substrat sont également à prendre en compte pour l'obtention d'une structure guidante.

Le substrat ne doit pas contaminer le film (par migration d'ions par exemple), et doit permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement final, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé pour limiter les effets de contraintes lors du recuit. La structure du film étant fortement dépendante de la nature du substrat, nous choisissons d'effectuer nos dépôts sur des substrats amorphes à base de silice.

IV.1.1.2 - LA PREPARATION DES SUBSTRATS

L'état de surface est primordial car elle conditionne la qualité du dépôt. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayure et d'aspérité pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface.

Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour avoir une bonne adhérence du film.

IV.2 - DEPOT DE COUCHE MINCE PAR "DIP-COATING"

(Trempage – retrait)

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné: le "spin-coating", le "drain-coating", et "le dip-coating" [68].

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces optiquement guidantes car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur [69].

IV.2.1 - PRINCIPE

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à retirer à vitesse constante . Notant qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat.

La physique du procédé de "dip-coating" a été largement étudiée par Brinker et Scherer [70] [71]. .

IV.2.2-LES PARAMETRES DE DEPOT

Les paramètres de dépôt par dip-coating peuvent être séparés en deux familles :

- Les paramètres liés à la solution : la rhéologie, la viscosité, la tension de surface et la densité du sol.

- Les paramètres physiques liés à l'appareil de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelette en surface se répercutant sous stries sur le film.

D'une manière générale, et en, première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation [68].

$$\text{Epaisseur} \approx \left(\frac{\text{viscosité} * \text{vitesse de tirage}}{\text{Densité}} \right)^{1/2} \quad \text{IV.1}$$

Si la viscosité et densité du sol restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage.

Une étude plus rigoureuse de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été mené entre autre par Scriven [71] et Brinker et al [69].

IV.3 - MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE DÉPÔT

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0,20 mm) pour éliminer toute impureté et poussière éventuelle. Cette étape peut paraître dérisoire car vu la faible épaisseur des films obtenus (une centaine de manomètres), elle n'empêchera pas la contamination de particules sans la taille serait de l'ordre de l'épaisseur des films. Mais l'élaboration des sols n'étant pas réalisée dans une boîte à gant ou en salle blanche, cette étape permet d'éliminer les poussières et la formation éventuelle de précipité.

La solution est ensuite placée dans un récipient maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé par l'immersion du substrat. La lame est introduite dans la solution et retirée à vitesse constante (80 mm / mn) à partir d'une machine réalisée au laboratoire. Elle est ensuite maintenue immobile lors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Toutes ces opérations sont effectuées sous boîte à gants afin d'éviter les fluctuations de l'air ambiant pouvant interfaire avec l'opération de dépôt, et la contamination des couches par les poussières extérieures.

Notons que l'utilisation de la boîte à gants est suffisante pour obtenir des couches de qualité optique.

IV.4 - FORMATION DU FILM : "La transition SOL-GEL"

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide et spontanée. Les précurseurs sont rapidement concentrés à la surface du support par le drainage et l'évaporation des solvants. L'évaporation du solvant oblige les précurseurs à se rapprocher les uns des autres, augmentant ainsi les cinétiques de polymérisation. La taille des espèces évolue jusqu'à constituer un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de dimensions différentes remplis du liquide dit de synthèse : solvant, eau... etc., cette étape constitue la transition sol-gel.

Cette compétition entre évaporation et gélification permet le contrôle de la porosité des dépôts par ajustement des cinétiques d'évaporation (volatilité du solvant, température de séchage) et de condensation (réactivité entre espèces en solution), figure IV.1.

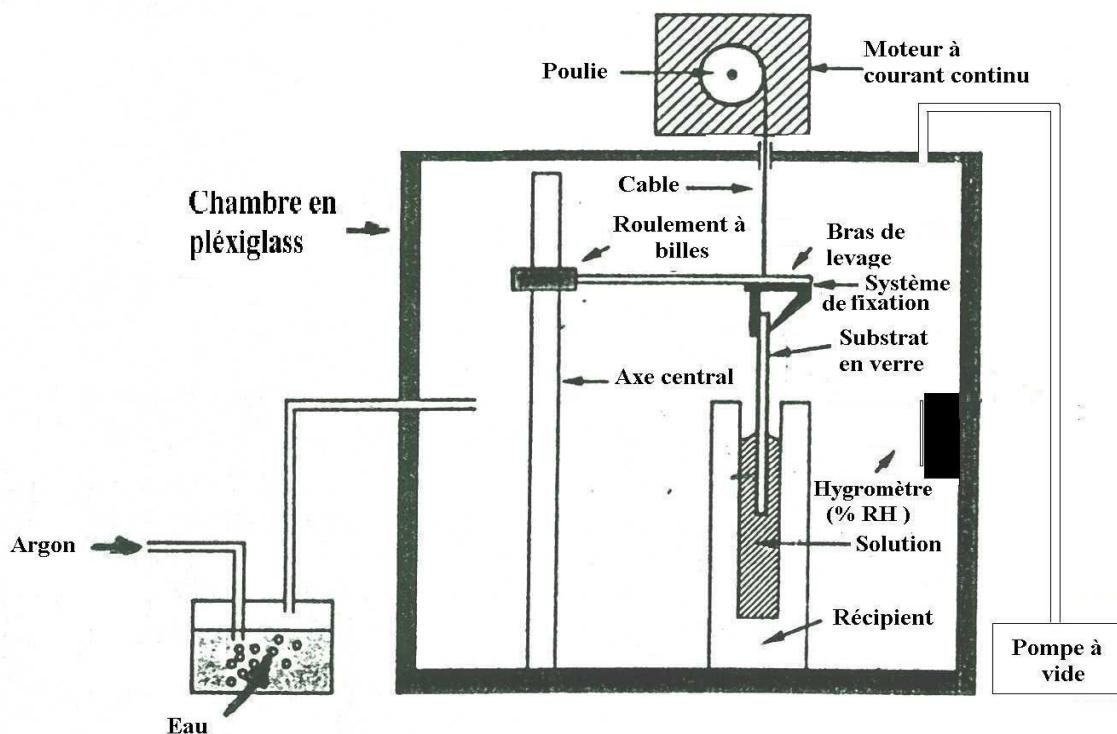


Figure IV.1 : Montage "Dip-coating"

IV.5 – APPLICATIONS DE LA METHODE SOL-GEL

Le procédé sol-gel est appliqué pour la fabrication des photodétecteurs, des cellules photovoltaïques (solaires), des détecteurs de pression et des électrodes (batteries ...etc).

IV.6 – AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL

Les avantages de la méthode sol-gel se résument en :

- ◆ Bonne homogénéité,
- ◆ Contrôle de l'épaisseur des couches obtenues,
- ◆ Obtention des couches de formes complexes,
- ◆ Coût faible de fabrication.

IV.7 - PROCEDE EXPERIMENTAL

IV.7.1 - PREPARATION DES SOLUTIONS DOPES DE SnO₂

Les solutions SnO₂ dopés de Sb (antimoine) ont été préparées à partir des alcoxides.

Pour le SnO₂ dopé ; 8.37g de Sn Cl₂ 2H₂O (chlorure d'étain) dissoute dans 100 ml d'éthanol absolu. Ce mélange a été remué et chauffé à 80°C pendant 2 heures dans une étuve fermée.

Ensuite on ouvre l'étuve et cette solution a été de nouveau remuée et chauffée jusqu'à ce que le solvant ait été complètement évaporé. Le résultat final était une poudre à laquelle on ajoute 50ml d'éthanol absolue.

Cette solution SnO₂ finale dopée a été alors remuée et chauffée pendant 2h à 50°C (solution (1)).

La solution d'antimoine était simultanément préparée à partir de 1.515g de SbCl₃ (Chlorure d'antimoine) dissoutes dans 20ml d'éthanol absolue. Cette solution était de la même manière remuée et chauffée à 80° pendant 1h dans une étuve fermée. En utilisant le même procédé comme avant, une poudre était obtenue (solution (2)) et cette poudre a été ajoutée à la solution de SnO₂ ((1) + (2)).

Le mélange dopé était finalement remué et chauffé à 50°C pendant deux heures, on obtient la solution (3).

La connaissance est rare dans ce domaine. Par exemple , on ne connaît pas exactement comment la réaction commence (débute) dans la solution, ou jusqu'à quel degré le dopant est correctement mélange, cela est du au nombre de processus qui peuvent avoir lieu, inclut l'évaporation, la précipitation du dopant et à la formation d'autres composants. Par conséquent on a senti nécessaire de préparer les solutions, et de les employés dans un procédé qui était aussi reproductible que possible. Les incertitudes dans certains des paramètres ont été réduites au minimum en les gardant constants aussi loin que possible, ceci inclus le pH des solutions, le substrat et les températures de recuit, les pressions, le séchage et le temps de recuit.

IV.7.2 – TREMPAGE-RETRAIT (DIP-COATING)

La méthode "Dip-coating" permet de déposer un film mince du sol sur substrat de verre, pyrex ou silice, avant que la gélification n'ait lieu.

Après un ou plusieurs traitements thermiques, le film densifié constitue un guide d'ondes optiques.

On peut, en adoptant le traitement thermique, déposer de nombreuses couches et obtenir des guides d'épaisseurs importantes.

Pour notre travail expérimental, le dépôt de films de la solution (3) a été effectué à l'aide du dispositif trempage-retrait représenté sur la figure IV.1.

Les substrats (plaquettes de verre) étaient lavés, séchés et plongés dans la solution, puis retirés lentement du récipient à une vitesse de 80 mm / min.

Le processus de traction est l'un des facteurs les plus importants dictant les caractéristiques de la couche, autant d'échange se produisent entre la phase liquide et l'atmosphère. Par conséquent, la commande énergique de l'atmosphère entourant l'échantillon semble être nécessaire ; le travail a été effectué dans

une salle propre et les paramètres environnants étaient fixés, à l'exception du rapport du taux d'humidité relatif qui joue un rôle important dans la réaction d'hydrolyse.

Pour concrétiser ces conditions, on a installé une chambre hermétique en plexiglas pour contrôler l'atmosphère et pour empêcher n'importe quel effet indésirable de convection d'air autour du film pendant la phase de retrait de l'échantillon de la solution.

L'échantillon suspendue par une pince est retiré de la solution à l'aide d'un moteur à courant continu.

Le pourcentage d'humidité a été mesuré dans la chambre avec un hygromètre qui varié entre 0 et 100% selon la teneur en eau de l'écoulement d'argon.

Une pompe à vide était connectée à notre dispositif pour crée le vide secondaire. L'ensemble de ces éléments est représenté sur la figure IV.1.

L'opération 'Dip-coating' est effectuée sur un total de 42 échantillons de verre (de 3 mm d'épaisseur, de 10 cm de longueur et de 2cm de largeur) avec des taux d'humidité de 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65% et 70%. Pour chaque taux d'humidité six échantillons sont choisis. Le premier échantillon est plongé une fois dans la solution préparée, le deuxième est plongé deux fois dans cette solution (superposition de deux couches), le troisième et le quatrième échantillons sont immergés 3 fois et 4 fois dans la même solution. Pour les échantillons restants une autre quantité de la même solution est utilisée, et ces derniers étaient plongés successivement 5 fois et 6 fois pour obtenir enfin une superposition de 5 et 6 couches. Pour chaque échantillon, les films de gel d'oxyde, étaient séchés à 100°C pendant 15 min et soumis ensuite à un recuit à 500°C pendant 15 min.

Dans ce travail, la caractérisation des échantillons de SnO₂ dopé à l'antimoine préparés par la méthode trempage - retrait, est réalisée en utilisant la microscopie micrographique, la spectrophotométrie (ultraviolet - visible), la conductibilité électrique et l'infrarouge.

IV.8 – INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.8.1 – SPECTRE D’ABSORPTION DANS LA BANDE ULTRAVIOLET-VISIBLE

Pour les huit courbes obtenues sur le graphe $T = f(\lambda)$ de la figure IV.7, on constate que l’absorption maximale de chacune d’elles correspond à la même valeur de la longueur d’onde $\lambda = 400\text{nm}$.

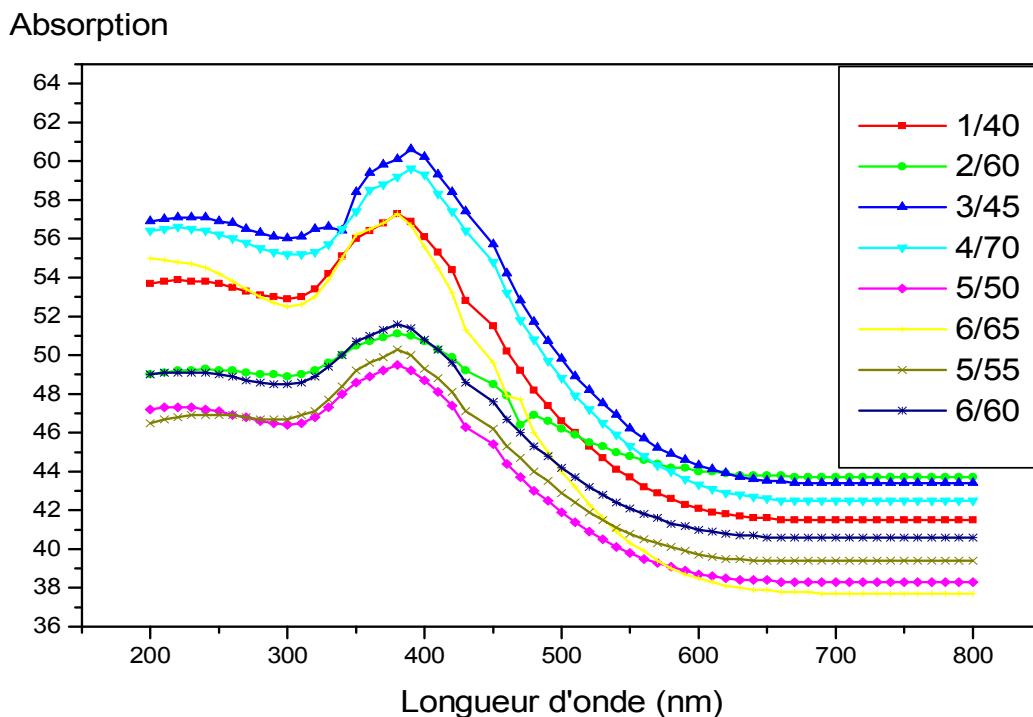


Figure IV.2 : Evolution de l’absorption en fonction de la longueur d’onde

Ces courbes commencent à diminuer en augmentant la longueur d’onde λ . L’absorption se situe entre $\lambda_1 = 450\text{ nm}$ et $\lambda_2 = 550\text{ nm}$, au-delà de 550 nm , l’absorption reste constante quelque soit la valeur de la longueur d’onde λ .

Entre λ_1 et λ_2 l’absorption de la lumière ultraviolet-visible se produit, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d’énergie.

Un électron à l’état fondamental absorbe des radiations d’une énergie E suffisante pour l’éléver à un niveau d’énergie supérieur ; l’état excité.

Ce qui détermine la longueur d'onde λ par la relation : $E = hc/\lambda$, où ‘h’ est la constante de Planck et ‘c’ la vitesse de la lumière.

Pour déterminer l'énergie de Gap (E_g) qui correspond à ces courbes, on doit calculer l'énergie supérieure E_1 et l'énergie inférieure E_2

$$\text{Pour : } \lambda_1 = 450 \text{ nm} \rightarrow E_1 = h.c / \lambda_1 = (6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / (450 \cdot 10^{-9}) = 0.044 \cdot 10^{-7} \text{ J.}$$

$$E_1 = (0.044 \cdot 10^{-7}) / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 27.5 \cdot 10^{-1} = 2.75 \text{ e.V}$$

$$\text{Pour : } \lambda_2 = 550 \text{ nm} \rightarrow E_2 = h.c / \lambda_2 = (6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / (550 \cdot 10^{-9}) = 0.012 \text{ J}$$

$$E_2 = 0.012 / 1.6 \cdot 10^{-19} = 7.5 \cdot 10^{-1} = 0.75 \text{ e.V}$$

L'énergie de Gap a pour expression : $E_g = E_1 - E_2 = 2.75 - 0.75$

$$E_g = 2 \text{ e.V}$$

Gap optique : Différents auteurs ont montré que le matériaux est caractérisé par un large gap à transition directe; les valeurs données dans la littérature sont entre 3.5 et 4.1 e.V pour le gap de l'oxyde d'étain [72][73].

IV.8.2 – SPECTRE DE TRANSMISSION DANS LA BANDE INFRAROUGE

Pour interpréter un spectre, trois facteurs doivent être pris en considération :

- 1/ La position des bandes d'absorption.
- 2/ Leurs intensités relatives.
- 3/ Leurs formes.

La position d'une bande d'absorption dépend de la nature des atomes constituant la liaison.

D'autres facteurs réagissent néanmoins sur la position des bandes d'absorption et constituent autant de pièges dans l'interprétation des spectres.

Formes des bandes : - elle dépend de l'état physique de l'échantillon. L'état physique a également une influence sur la position et l'intensité des bandes. Les spectres d'un composé en phase gazeuse , liquide ou solide ne sont pas tout à fait identique.

Un spectre infrarouge peut être très complexe et l'attribution structurale de toutes les bandes n'est généralement possible.

Un spectre infrarouge délivre une véritable identité de la molécule. La région (1500-400) cm^{-1} est particulièrement riche en informations, est appelée empreinte digitale de la molécule.

Les longueurs d'onde absorbées vont de 2.5μ à 25μ . On préfère utiliser l'inverse de la longueur d'onde $1/\lambda$ appelé nombre d'onde et exprimé usuellement en cm^{-1} . Les spectres infrarouges sont donc tracés dans l'intervalle maximal [400-4000](cm^{-1}), la grandeur portée en ordonnée étant la transmittance $T= I/I_0$ ou l'absorbance, I étant l'intensité transmise par l'échantillon et I_0 l'intensité transmise par la référence.

INTERPRETATION DES SPECTRES OBTENUS

On rappelle que les couches d'oxyde d'étain et d'antimoine sont déposées sur un substrat de verre composé essentiellement de silice SiO_2 . Dans ces conditions, les spectres de transmission infrarouge concernent aussi bien l'échantillon préparé que le substrat sur lequel il est déposé.

La figure IV.8 montre le spectre de transmission infrarouge d'une plaque de verre pur, alors que la figure IV.9 donne le spectre de transmission infrarouge de l'ensemble verre-film déposé pour l'échantillon à 6 couches correspondant à un taux d'humidité relative H de 55%.

Il ressort de ces deux figures que la coupure intervenant à 2200 cm^{-1} est due à l'absorption du verre pur (sans doute la liaison Si-O). La comparaison des deux spectres nous montre clairement 3 bandes d'absorption situées dans les régions $2960-2850\text{cm}^{-1}$ (voir la figure IV.10) et correspondent au film d'oxyde déposé.

Ces trois bandes sont attribuées à des liaisons O-H L'apparition des groupements O-H est due aux conditions de préparation et de conservation des échantillons.

L'absorption des groupements Sn-O et Sb-O de notre film n'a pu être obtenue, vu que l'absorption du verre pur (groupement Si-O) intervient avant.

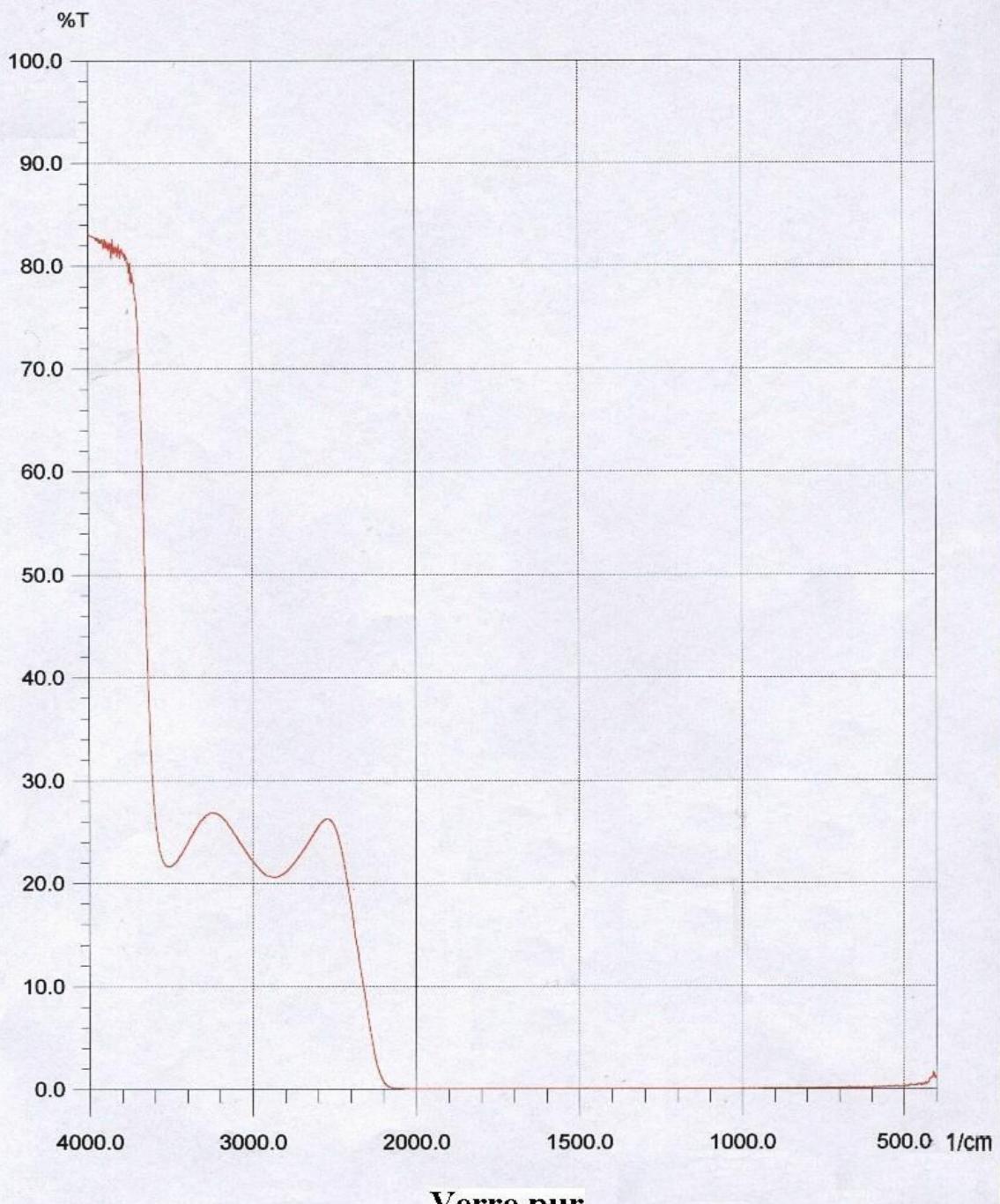


Figure IV.3 : Evolution de la transmission en fonction du nombre d'onde dans le cas d'un verre pur

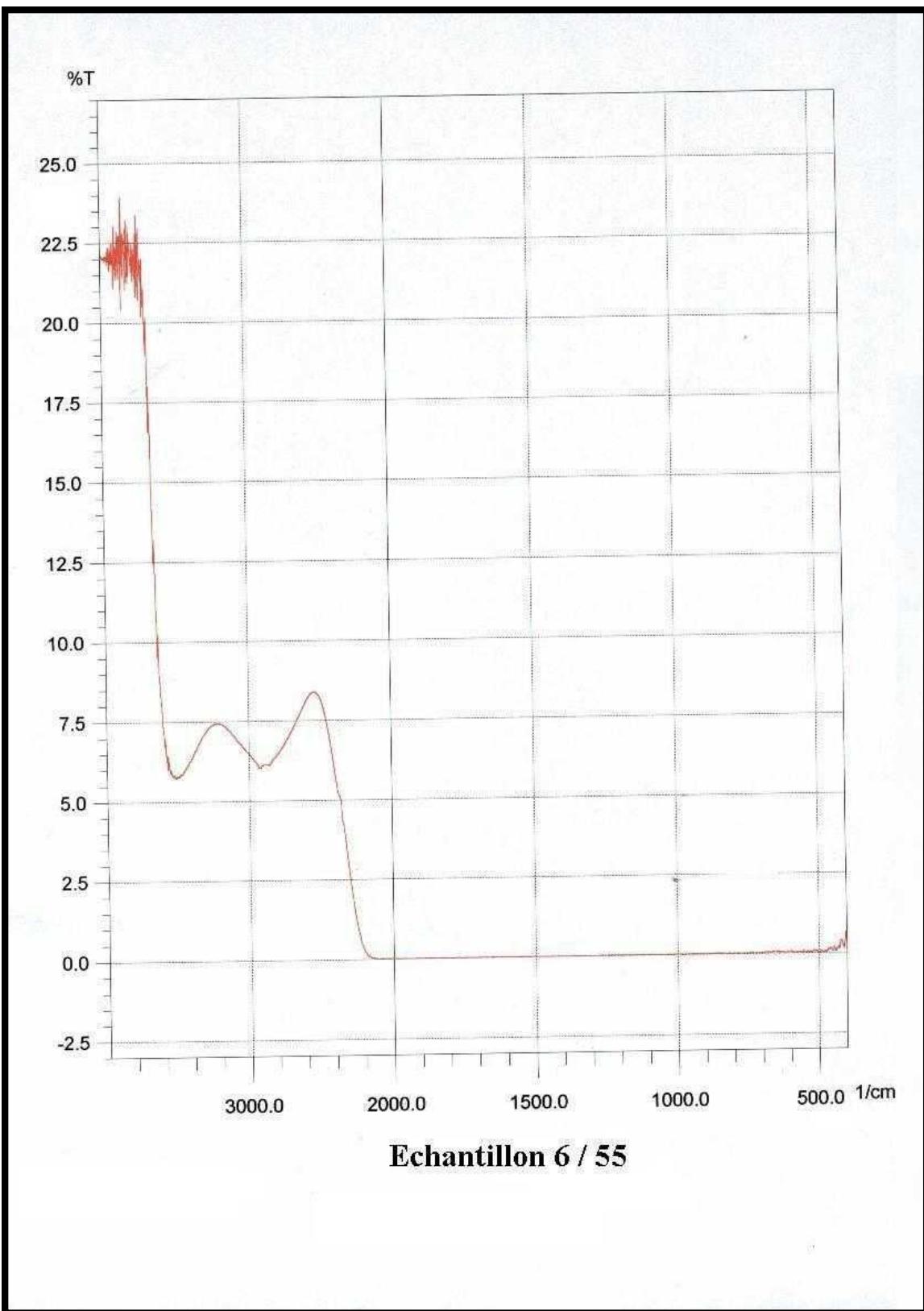


Figure IV.4 : Evolution de la transmission en fonction du nombre d'onde
Echantillon 6 / 55

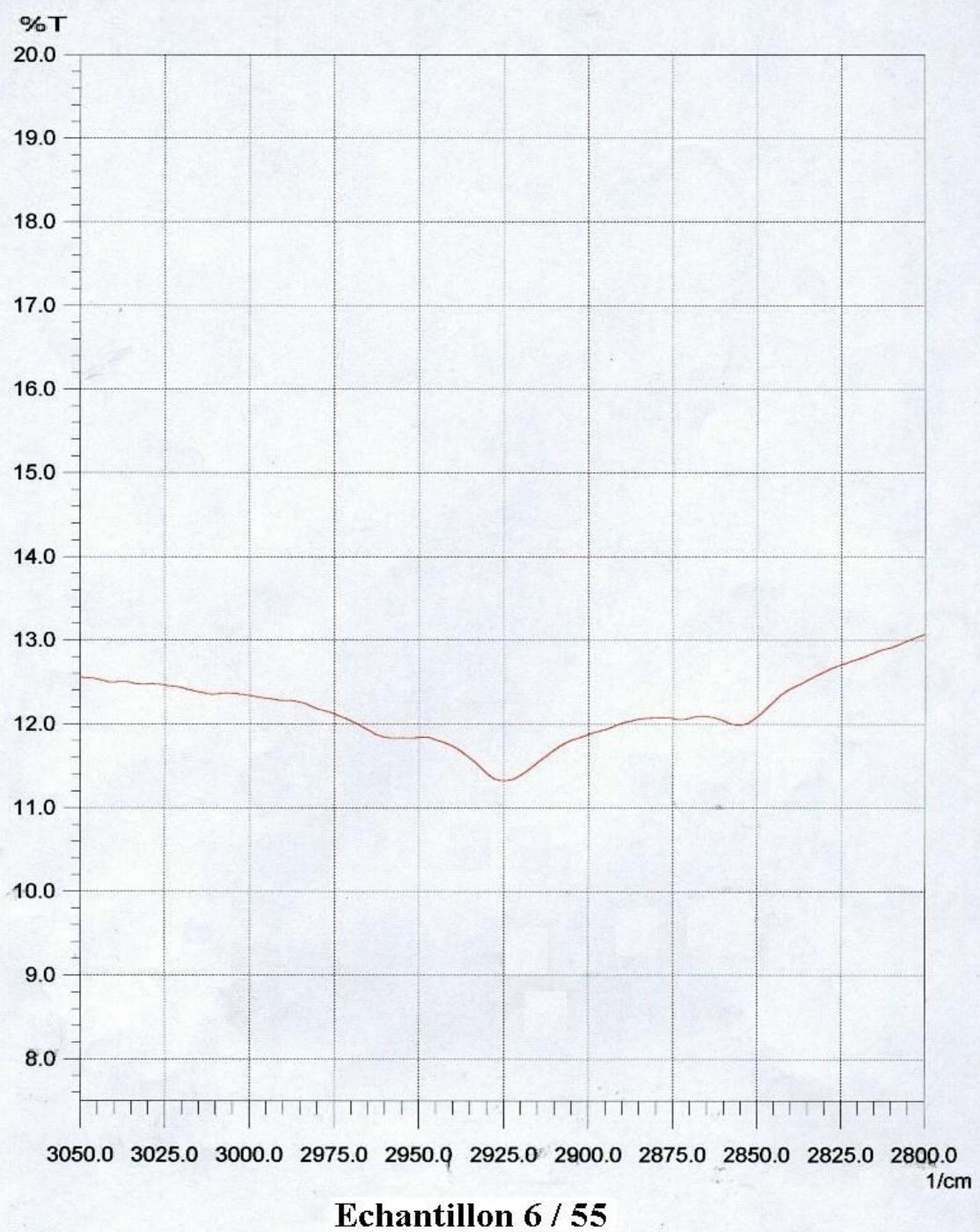


Figure IV.5 : Bande d'absorption de l'échantillon 6 / 55

IV.8.3 – EVALUATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Pour déterminer la conductivité électrique σ par la méthode des quatre pointes représentée par la figure IV.11, on procède comme suit :

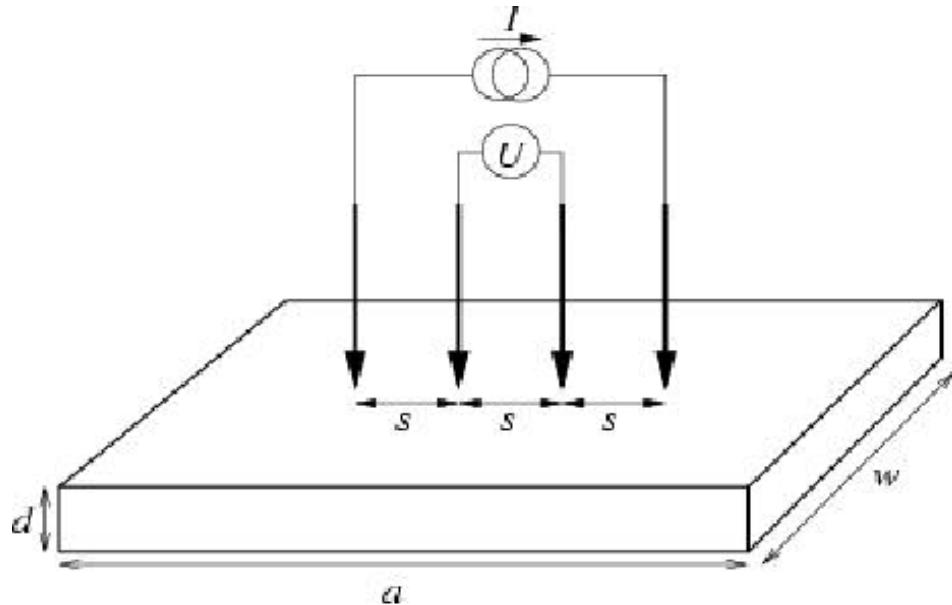


Figure IV.6 : Distance entre les pointes et dimensions du substrat

La résistivité électrique est exprimée par : $\rho = R \cdot \frac{A}{s}$ avec A est la section de l'échantillon $A = w \cdot d$.

En mesurant le courant électrique I et la tension électrique U, on détermine la résistance $R = U / I$.

$$\text{La résistivité : } \rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{w \cdot d}{s}$$

On déduit la conductivité électrique

$$\sigma = \frac{I}{\rho} = \frac{I \cdot s}{U \cdot w \cdot d} \quad \text{IV.14}$$

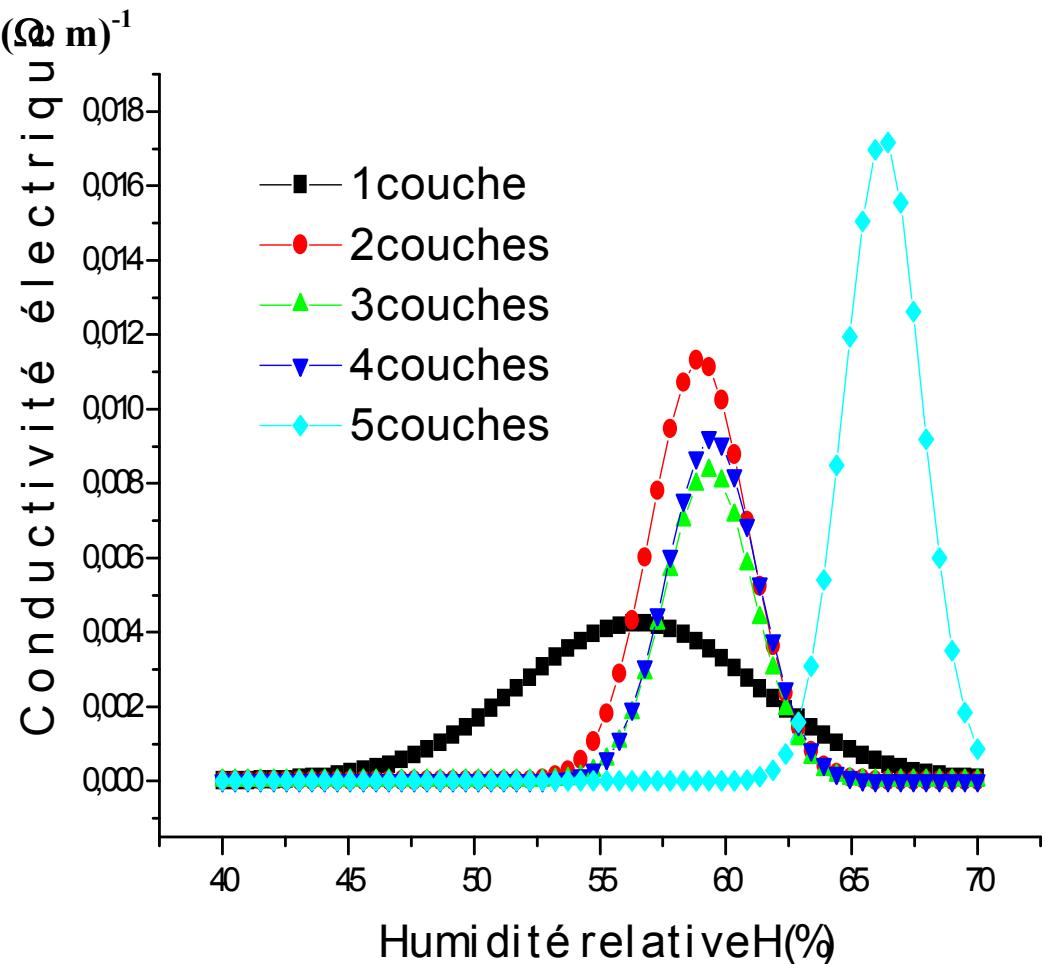


Figure IV.7 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du taux d'humidité relative

La conductivité électrique σ augmente de $0.0042 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ pour le substrat à une couche et atteint une valeur maximale de $0.017 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ pour le substrat à 5 couches. Pour les échantillons immergés 2, 3, et 4 fois dans la solution, la conductivité électrique maximale diminue pour atteindre une valeur de $0.008 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ pour le substrat à 3 couches.

Pour l'échantillon à une couche, la valeur maximale de la conductivité $\sigma_{\max} = 0.003 \text{ } (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ est observée pour un taux d'humidité H d'environ 55%.

D'autre part pour l'échantillon à 5 couches, la valeur maximale de la conductivité $\sigma_{\max} = 0.017 (\Omega \cdot m)^{-1}$ est observée pour un taux d'humidité relative H d'environ 65%.

Pour le substrat à 2 couches, la valeur maximale de la conductivité électrique $\sigma_{\max} = 0.011 (\Omega \cdot m)^{-1}$ correspond à un taux d'humidité d'environ 55%.

Le substrat à 4 couches atteint la valeur de $0.009 (\Omega \cdot m)^{-1}$ qui est observée pour un taux d'humidité relative H d'environ 60%, et pour l'échantillon à 3 couches, la valeur maximale de la conductivité électrique $\sigma_{\max} = 0.008 (\Omega \cdot m)^{-1}$ est observée pour un taux d'humidité relative H d'environ 60 %.

En augmentant le nombre de couches, la conductivité électrique σ augmente de façon générale. La relation : $\rho = U \cdot w \cdot d / I \cdot s$ justifie cette constatation.

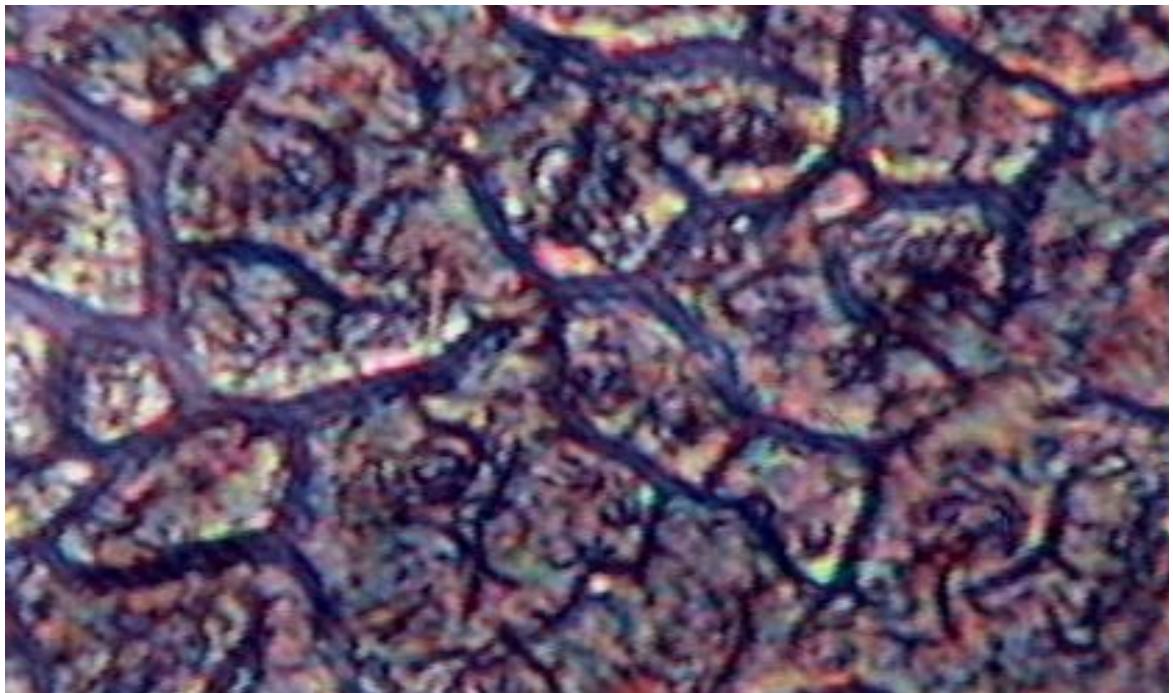
En mesurant les tensions et les courants électriques, le rapport U / I diminue en augmentant le nombre de couches sur les substrats. La résistivité ρ diminue aussi puisque le rapport U / I est en fonction de la résistivité ρ .

On sait d'autre part que la conductivité électrique σ est l'inverse de la résistivité ρ .

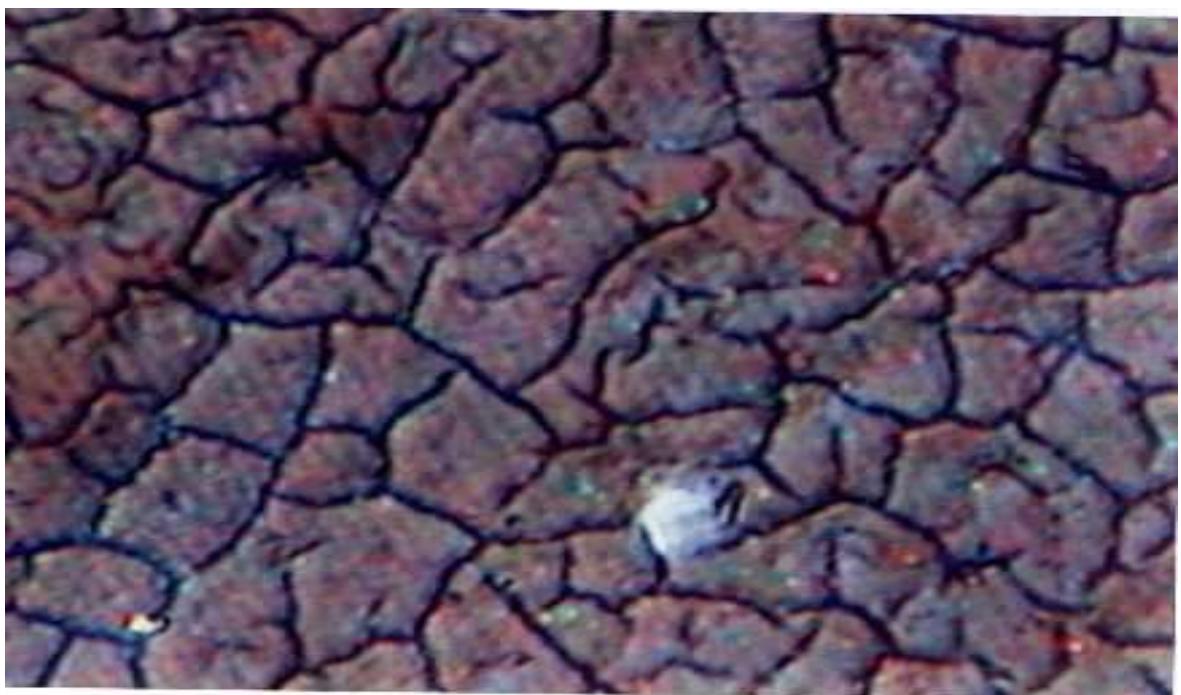
Donc on peut conclure que la variation de la conductivité σ est liée aux nombres de couches.

Les valeurs des conductivités obtenues, nous amène à classer ces matériaux parmi les semi-conducteurs à forte résistivité.

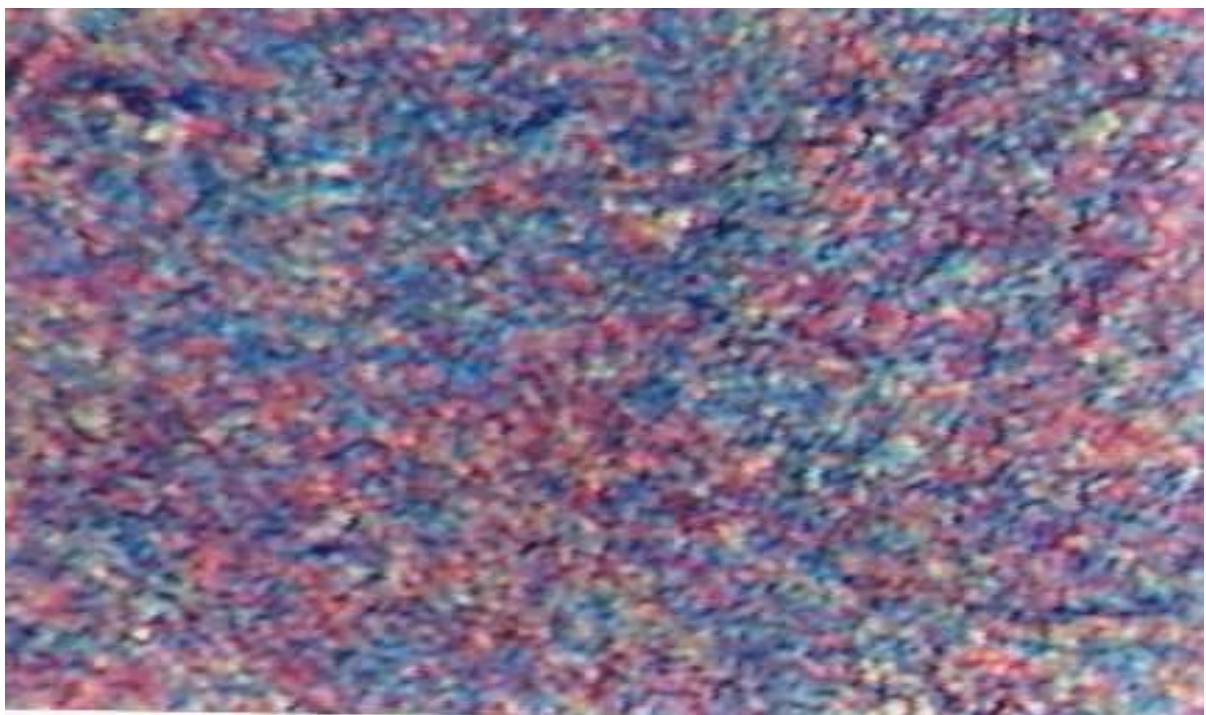
**IV.8.4 – OBSERVATION DE LA STRUCTURE DES COUCHES
PAR MICROSCOPE MICROGRAPHIQUE**



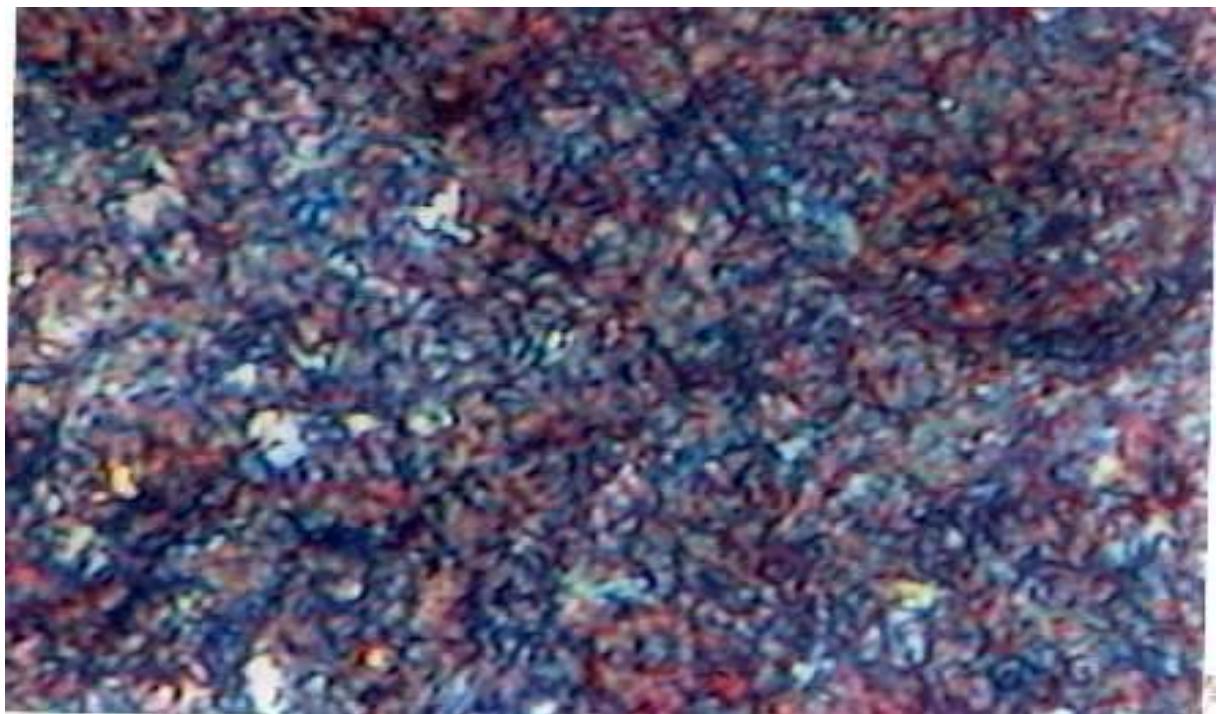
Photographie IV.1 : Echantillon de 5 couches minces préparé à 60 %
du taux d'humidité relative



Photographie IV.2 : Echantillon de 5 couches minces préparé à 70 %
du taux d'humidité relative



Photographie IV.3 : Echantillon de 5 couches minces préparé à 45 %
du taux d'humidité relative



Photographie IV.4 : Echantillon de 5 couches minces préparé à 55 %
du taux d'humidité relative

L'échantillon 5/45 : Sa structure est fine et ne présente pas de fissures.

L'échantillon 5/55 : Pour cet échantillon, la structure a changé légèrement par rapport à l'échantillon précédent, cela est due à l'augmentation du taux d'humidité relative H.

L'échantillon 5/60 : La structure de cet échantillon a une configuration différente par rapport aux échantillons 5/45 et 5/55 ; il présente des fissures épaisses sur les couches.

L'échantillon 5/70 : Il garde la même structure de l'échantillon 5/60, mais la seule différence réside dans la forme des fissures dont l'épaisseur est faible que celle de l'échantillon 5/60.

Après avoir analysé les quatre échantillons, on peut dire que le taux d'humidité relative H influe sur les couches. Plus on augmente la valeur du taux d'humidité H, les échantillons change de structure, de forme et même de couleur.

Donc le paramètre humidité est un facteur très important à prendre en considération, parce qu'il influe sur les couches minces et la méthode qu'on a utilisée à savoir le “ Dip-coating”.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'oxyde d'étain dopé à l'antimoine est un semi-conducteur à large gap, peut être utilisé comme oxyde conducteur transparent. Il est également utilisé pour servir l'électrode transparente pour divers dispositifs. Un intérêt croissant lui est accordé pour être utilisé comme guide de lumière sur des substrats comme le silicium.

Il existe des méthodes variées pour réaliser des dépôts d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine ; on peut citer l'évaporation condensation, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le sputtering et plus récemment les procédés sol-gel.

La technique sol-gel de « Dip-coating » que nous avons utilisée a été développé durant la dernière décennie pour déposer plusieurs composés.

Cette méthode présente - par rapport aux autres méthodes - les avantages suivants : Possibilité d'utiliser des précurseurs de très haute pureté, bonne homogénéité des surfaces et du dopage obtenus, facilité de dépôts sur des substrats de différentes formes, contrôle de l'épaisseur des couches et un faible coût de fabrication.

Les mesures de spectrophotométrie ultraviolet-visible, ont montré les films déposés correspondant à un semi-conducteur à large gap optique $E_g = 2 \text{ eV}$ à transition directe.

Les spectres de transmission infrarouge n'ont pas pu montrer l'étendue de la transparence des films préparés à cause de l'absorption du substrat utilisé dans notre cas qui est du verre. Néanmoins, on peut constater des bandes d'absorption dues à des liaisons O-H.

Les mesures de conductivité réalisées par la méthode des quatre pointes donnent des valeurs allant de 4.10^{-3} à 16.10^{-3} (Ωm) $^{-1}$, classant ces films parmi les semi-conducteurs à haute résistivité.

L'observation de la structure des couches par le microscope électronique, nous montre que les quatre échantillons qu'on a utilisé présentent des structures différentes, cela est du à l'influence du taux d'humidité relative H sur les films.

Ce travail est loin d'être terminé, des caractérisations de diffraction X, de SEM, de XPS et de la mesure de l'indice de réfraction sont envisagées dans un prochain travail dans le cadre d'un doctorat d'état.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Devreux.F et al, 1990.phys, Rev.A, 41, p 6901-6909.
- [2] Vega.A.J et al , 1989.J.Non-Crystalline Solids, 111, p 153-166.
- [3] Kay.B.D, et al, 1989.J.Non-Crystalline Solids, p 104-112.
- [4] Braunlin.W et al, 1987. Biopolymers, 26, p 1047-1062.
- [5] Quian.C et al, 1989. Macromolécule, 22, p 995-998.
- [6] Grandjean.J et al, 1991.J.Magnetic Résonance, 92, p 404-408.
- [7] Tanaka.H et al,1988.J.Chem.Phys, 89, p 3363-3372.
- [8] Pavesi.L et al, 1995.Phys.Rev.E, 55, p 3318-3323.
- [9] Watanabe.T et al, 1996.Magnetic Resonance in Medecine, 35, p 697-705.
- [10] Von Meerwall.E et al, 1981.J.Chem, Phys.74, p 6956-6959.
- [11] Malier.L et al,1992.Phys.Rev.A , 46, p 959-962.
- [12] Malier.L ,1994.Thèse de doctorat, Ecole polytechnique.
- [13] Gallegos D.P et al,1987.J.of colloid and interface science,119, p 127-135.
- [14] Gallegos D.P et al,1988.J.of colloid interface science, 122, p 143-153.
- [15] Davis.P.J et al,1992.J.Non-Crystalline solids, 142, p 189-207.
- [16] Davis.P.J et al,1994.J.Non-Crystalline solids, 167, p 295-306.
- [17] Flory P.J.'Gels and Gelling processes',Disc.Faraday Soc, S7 (1974), p 7-18.
- [18] Pierre .A.C,Uhlmann D.R,'Comparaison of clay-water systems with aluminium hydroxyde gels prepared in acidic media'Mater.Res.Soc. Sympsiuum 73 (1986), p 481-487.
- [19] Tanaka.T,'Gels', Scientific American, 244 N°1 (1981), p 124-138.
- [20] Gerngross.O, Herrmann.K,'Reversible sol-gel transformation, crystallization of gelatin and the fine structure of elastic gels, especially of gelation and rubber,in the right of Rontgen optics',Kolloid Z, 60 (1932), p 276-288.
- [21] Frike.J,'Aerogels-Highly tenous solids with fascinating properties',journal of non-Crystalline solids 100 (1988), p 169-173.
- [22] Dusek.K,'Swelling equation for gaussian net works.Networks formed by random Crosslinking of primary chains',J.Polym.Sci.(symp) C42 (1973), p 701-712.
- [23] Hiemenz.P.C,'Principales of Colloid and Surface Chemistry', Marcel Dekker,New-York, (1977).
- [24] Hermans.P.H,'Reversible systems',dans'Colloid science', vol II, Ed.Krust.H.R.Kryst, Elsevier, New-York, 1952,'Gels', p 483- 650, 'Thermodynamics of long clain molecules', p 49-91.
- [25] Yolds.B.E,'Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters', J.of Mat.Sciences 21 (1985), p 1087-1092.

- [26] Snel.R,'Control of the porous structure of amorphous silica-alumina.I.The effects of sodium ions and syneresis',Applied Catalysis 11 (1985), p 271-280.
- [27] Brinker.C.J et Scherer.G.W, (1990), Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego : Academic press, 1990, 908p.
- [28] Phalippou.J , (1987). Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde : Application aux verres. L'industrie céramique,1987, N°813 (2), p 131-138.
- [29] Pierre.A.C, (1932).Introduction aux procédés Sol-Gel. Paris : Septima, 1992, 199 p.
- [30] Roy.R, (1987). Ceramics by sol-gel route, Science, 1987, Vol, 238, p 1664-1669.
- [31] Klein.l, (1988). Sol-gel technology for thin film,fibre,performs,electronics and specialty shapes.New Jersey : Noyes. Publication, 1988, 407p.
- [32] Ulrich.D.R, (1988). Sol-gel processing.Chemtec,Avril 1988, p 242-249.
- [33] Hench L.L. and West J.K. The sol-gel process. Chem. Rev., 90 :33, 1990.
- [34] Uhlmann D.R. and Ulrich D.R., editors. Ultrastructure Processsing of Advanced Materials. John Wiley and Sons, New York, 1992.
- [35] Bradley D.C., Chemistry and reactions of metal oxides, chapitre 1, page 3, In Uhlmann and Ulrich [2], 1992..
- [36] Chaput F, Boilot J.P.,Devreux F., Canva M., Brun A. and Georges P. Des gels pour l'optique. pour la science, 191 : 46, 1993.
- [37] Gallagher D. and Ring T.A., Sol-gel processing of ceramic films, chimia, 43 : 298, 1989.
- [38] Marc J.L., Elaboration et caractérisation optique de nanocristallites semi-conductrices CdX (X=S, Se, Te) dispersées dans un verre borosilicate de sodium préparé pour le procédé sol-gel.Thèse, Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, déc 1994.
- [39] Brinker C.J and Scherer G.W, Drying, chapitre 8, page 453, In[4], 1990.
- [40] Schmidt D.M, Scherer G.W and Anderson J.M, shrinkage during drying of silica gel .I. Non-cryst. Solids, 188 :191, 1995.
- [41] Zarzycki J., Prassas M and Phalippou J, Synthesis of glasses from gels : the problem of monolithie gels, J. Mater, Sci., 17 : 3371, 1982.
- [42] Scherer.G.W (1986). Drying gels. General theory.J.Non-Cryst. Solids, 1986, vol, 87, p 199-225.
- [43] Zarzycki.J.(1984).Monolithic vero and aerogel for gel glass processes.In : Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites. Edited by Hench L.L and Ulrich.D.R.New york,Wiley : 1984, p 27-42.
- [44] Nicolaon G.A et Teichner S.J.(1968). Préparation des aérogels de silice à partir d'orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés. Bull. Soc. Chim.Fr , 1968, n°5, p 1906-1911.

- [45] Prassas M and Hench L.L (1984). Physical chemical factors in sol-gel processing. In : Ultrastructure processing of ceramics glasses and composites. Edited by Hench L.L and Ulrich D.R. New york, Wiley, p 100-125.
- [46] Pajonk G.M et al, Dependance of monolithicity and physical proprieties of TMOS silica aerogels on aging and drying conditions. J.Non-crystalline solids, 1997, vol.209, p 40.
- [47] Hdach.H et al, (1990). Effects of aging and pH on the modules of aerogels.J. Non-cryst. Solids, 1990, vol. 121, p 202-205.
- [48] Elimane E. (1994). Elaboration d'éro et de carbo-gels de monolithes de silice, transparents à partir de nouveaux précuseurs polye thoxy disiloxane pour l'isolation thermique
- [49] Mukherjee .S.P, (1980), sol-gel processes in glass science and technology.J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol, 42, p 477-488.
- [50] Yamane, (1988). Monolith film, fibre, preforms, electronica and specialty shapes. New. Jersey : Noyes publication, 1988, p 200-225.
- [51] Woignier.T et al ; (a) (1990). Aerogel to glass transformation studied by low frequency.J.Non-Cryst, solids, 1990, vol, 121, p 206-210.
- [52] Woigner.T et al, (b) (1990). Glasses from aerogels, part, the physics of monolithic silica aerogels.J.mater.Sci, 1990, vol 25, p 3111-3117.
- [53] Klein.L.C et al (1984). Densification of monolithic silica gels below 1000°C.J.Non-cryst. Solids, 1984, vol, 63, p 23-33.
- [54] Kawahuchit et al (1984). Monolithic dried gels and silica glass prepared by the sol-gel process.J.Non-cryst. Solids, 1984, vol, 63, p 61-69.
- [55] Clark.D.E.(1986). Sol-gel derived ceramic matrix composites, In Science of ceramic chemical processing. Edited by Hench.L.L and Ulrich.D.R. New york, Wiley : 1986, p 237-246.
- [56] Dongxin.Q an Pantano C.G (1986). Sol-gel processing of carbon-fiber-reinforced glass matrix composites. In science of ceramic chemical processing edited by Hench.L.L et Ulrich.D.R. New.york, wiley : 1986, p 635-649.
- [57] Fitzer.E and Gadow.R (1986). Fibre reinforced composites via the Sol-gel route. Proc.conf.Tailoring Multiphase and composite Systems, Penn. State USA, 1986, p 571-607.
- [58] Mackenzic J.D, (1988). Amorphous oxides from gels : In. Ultrastructure Processeing of advanced Ceramics.J.D.Makenzie and D.R.Ulrich (Ed), New york : John Wiley and sons, 1988, p 589-601.
- [59] Lannutt J.J and Clark D.E (1984). Long fibre Sol-gel derived Al_2O_3 composites in better ceramics through chemistry, M, Res. Soc. Symp. Proc, 1984, vol, 32, p 375-381.

- [60] Russell-Floyed.R.S et al, (1993). Application of sol-gel processing techniques for the manufacture of fibre reinforced ceramics. *J. Am. Ceramics.Soc*, 1993, vol, 76, n°10, p 2635-2643.
- [61] Choi.K.M and al, New Procedures for the preparation of CdS and heterogenous Cr/CdS phases in hybrid xerogel matrices. Pore structure analysis and characterization. *J.Phys. Chem*, 99 (13) : 4720, 1995.
- [62] Pope.E.J.A and Mackenzie.J.D. Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst. *J.Non-cryst. Solids*, 87 : 185, 1986.
- [63] Dahmouche.K, Etude structurale de la transformation gel-verre. Application aux xérogels de silice. Thèse, Université Claude Bernard-Lyon I, sept 1993.
- [64] Hench.L.L and al, Nogues. Gel-silica optics. In R.L.Gunshor, editor, *Multifunction Materials 878*, page 76, Bellingham, W.A, 1988.
- [65] Sakka.S et al, "Gel method for making glass "dans "Treatise on materials Science and technology", Edited by M.Tomazawa and R.H.Doremus, Vol 22 (1982), p 129-167.
- [66] Zelinski et uhlmann
- [67] Pierre.A.C (1992). Introduction aux procédés Sol-gel. Paris : Septima, 1992, p 180-192.
- [68] I.M.Thomas.Optical coating fabrication, page 141. In L.C.Klein, editor. *Sol-gel optic : Processing and applications*. Kluwer Academic Publishers, New York, 1994.
- [69] Brinker.C.J,Hurd.A.J, Frye.G.C, and Ashley.C.S. Review of Sol-gel thin film formation.*J.Non-Cryst. Solids*, p147-148 : 424, 1992..
- [70] Brinker.C.J and.Sherer.G.W.Film formation, page 787. In [27].
- [71] Scriven.L.E Physics and applications of dip-coating and spin-coating. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc*, 121 : 717, 1988.
- [72] J.L.Tacquemin, Thesis, Montpellier university, (March 1974).
- [73] J.M.Themlin, R.Sporken, J.Darville, R.Caudano, J.M.Gilles, and R.L.Johson, *physical Review B*42 (18), 11914 (1990).
- [74] A.Tsunashima, H.Yoshimizi, K.Kodeira, S.Shimada and T.Matsushita, *J.Mater.Sci*, 21 (1986) 2731.
- [75] G.Fu.Du, Panand O.He.J.Non-cryst.Solids, 112 (1989) 454.

ANNEXES

I – SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET –VISIBLE

L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

I.1 – GENERALITES SUR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par la molécule qui se retrouve alors dans un état excité. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent-être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les différentes particules du monde microscopique suivent des règles très précises : les sauts d'énergie sont quantifiées.

Les particules sont au repos dans un niveau fondamental d'énergie E_1 , et se retrouvent ensuite par apport d'une énergie ΔE dans un niveau excité E_2 , avec $\Delta E = E_2 - E_1$, ce que l'on représente à l'aide du diagramme de la figure VI.2.

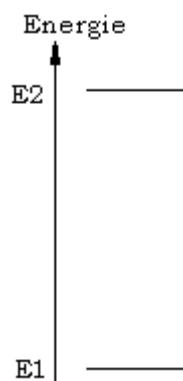


Figure 1 : Diagramme énergétique

L'énergie d'une molécule est la réunion de trois termes quantifiés :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{eln}} \quad 1$$

Le photon du domaine ultraviolet affecte le terme E_{eln} et modifie les termes E_{vib} et E_{rot} .

I.2 - DOMAINE DE L'ULTRAVIOLET ET DU VISIBLE

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm (760nm).

I.3 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques.

Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible.

I.3.1 - Transitions électroniques

L'absorption de la lumière UV-Visible par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie.

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité, (ce qui détermine la longueur d'onde λ , par la relation $E = h c / \lambda$, où « h » est la constante de Planck et « c » la vitesse de la lumière).

Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur ou, occasionnellement, par rémission de radiation (fluorescence ou phosphorescence.).

S'il n'y avait qu'un seul type de transition (figure 1), le spectre d'absorption UV-Visible (figure 2) n'aurait qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondant à l'énergie nécessaire à la transition.

Dans ce cas idéal, la spectrométrie ultraviolet-visible serait un outil immédiat d'analyse qualitative : la longueur d'onde exacte d'absorption serait parfaitement caractéristique de la molécule.

I.3.2 - Vibrations et rotations

Cependant, de nombreux autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des rotations et des transitions moléculaires) se superposent aux niveaux d'énergie électroniques, et plusieurs transitions sont possibles (figure 3).

Le spectre résultant prend alors la forme d'une bande large sans caractéristique très marquée (figure 4).

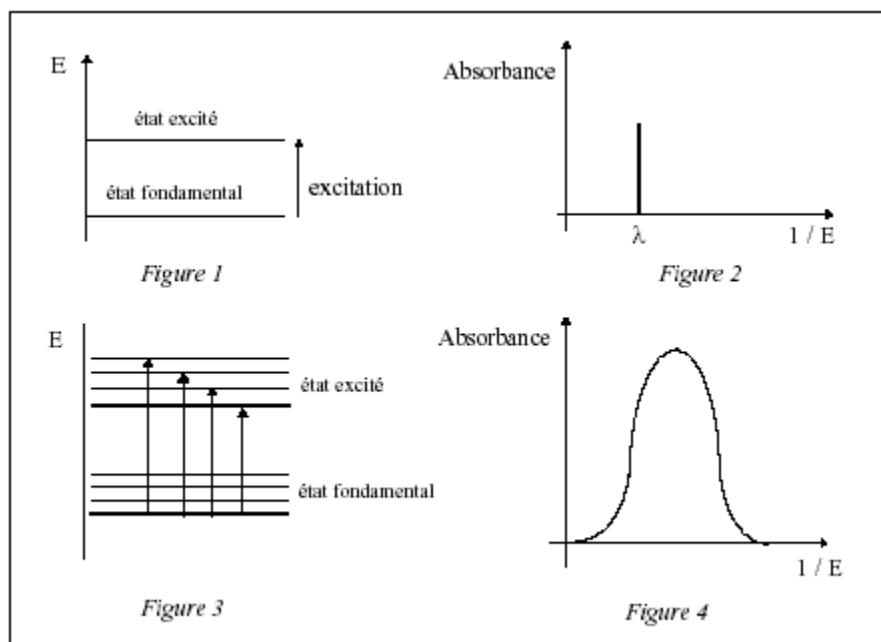


Figure 2 : Les spectres d'énergie

En effet, comme les différences de niveaux d'énergie associés aux vibrations et aux rotations sont bien plus petites que celles mises en jeu dans les transitions électroniques, l'excitation surviendra à des plus grandes longueurs d'onde correspondantes.

I.4 - LES DOMAINES DE FREQUENCE

Rayons X (RX)	Electrons internes
Domaine Ultraviolet (UV)	Electrons de valences
Domaine visible	Electrons de valence
Domaine infrarouge (IR)	Vibration des liaisons
Domaine micro-ondes (μ O)	Rotation
Ondes télé (TV)	Spins nucléaires
Ondes radios	Spins nucléaires

I.5 - APPAREILLAGE

Les spectromètres classiques comprennent les mêmes éléments, qu'ils soient utilisés dans le domaine ultraviolet-visible que dans le domaine Infrarouge : une source, un porte-échantillons, un monochromateur, un détecteur, un appareil de lecture.

Toutefois, la disposition de ces éléments diffère selon les deux domaines spectraux.

En ultraviolet-Visible, le porte-échantillons est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement Ultraviolet de la source et de provoquer des fluorescences.

En Infrarouge, on place le porte-échantillons entre la source et le monochromateur.

Les sources les plus employées sont celle au deutérium qui émet fortement dans l'ultraviolet mais peu dans le visible et une lampe au tungstène qui émet fortement dans le visible mais peu dans la région basse de l'Ultraviolet.



Figure 3 : Mode opératoire de l'Ultraviolet-visible

Elles émettent un spectre continu et quelques raies atomiques qui permettent de faire une calibrage en longueur d'onde par exemple.

Le monochromateur est généralement composé d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion (un prisme ou un réseau holographique par exemple) et d'une fente de sortie.

La lumière polychromatique de la source est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur qui transmet sélectivement une bande étroite de lumière.

Cette lumière, à certaines longueurs d'onde, traverse l'échantillon, et agit sur les molécules de la solution selon les principes énoncés précédemment (excitation des électrons puis rémission de lumière), avant d'atteindre le détecteur.

Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs et, plus récemment, des photodiodes.

I.6 - LES APPLICATIONS

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- en analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

I.7 - LES AVANTAGES DE LA METHODE

Les avantages de la méthode spectroscopique UV-visible sont nombreux :

- un large domaine d'application (chimie minérale, chimie organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible,
- une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à $10^{-5} M$ et jusqu'à $10^{-6} M$ après certaines modifications,
- une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions,
- la simplicité et la rapidité d'utilisation.

II – SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 mm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 mm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 670 cm^{-1} .

$$\text{longueur d'onde } (\mu\text{m}) = \frac{1}{\text{nombre d'onde } (\text{cm}^{-1})} \times 10000 \quad 2$$

Cette équation donne la relation entre la longueur d'onde et le nombre d'onde.

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- ◆ vibrations de valence ou d'elongation
- ◆ vibrations de déformation angulaire

En effet, lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres.

II.1 - PRESENTATION DE L'ECHANTILLON

Il est possible de faire des spectres de solides, de liquides ou de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KBr, soit des cuves, soit on dépose une goutte de liquide entre 2 lames de KBr.

II.1.1 – Cas des solides

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,2 à 2%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000 cm^{-1} à 700 cm^{-1} , le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène.

Le mélange est pressé à environ 10 Tonnes dans un moule spécial.

II.1.2 – Cas des liquides

Soit le liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre 2 lames de KBr.

II.1.3 – Cas des gaz

Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

II.2 - ELEMENTS CONSTITUANT UN SPECTROPHOTOMETRE INFRAROUGE

Il existe 2 sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

Un spectromètre IR à balayage est composé des éléments suivants :

- une source
- l'échantillon
- un système dispersif
- un détecteur

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est composé des éléments suivants :

- une source
- un interféromètre de Michelson
- l'échantillon
- un détecteur

Globalement, pour les 2 types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.

II.3 - INSTRUMENTATION ET CONDITIONS OPERATOIRES

L'intérêt principal de la méthode réside dans le fait que les substances à examiner peuvent se trouver sous n'importe quel état, gazeux, liquide, solide, en solution et aussi à des températures variées (ces conditions n'influencent que très faiblement le spectre d'absorption). Le nombre de solvants utilisables est réduit car beaucoup absorbent en IR.

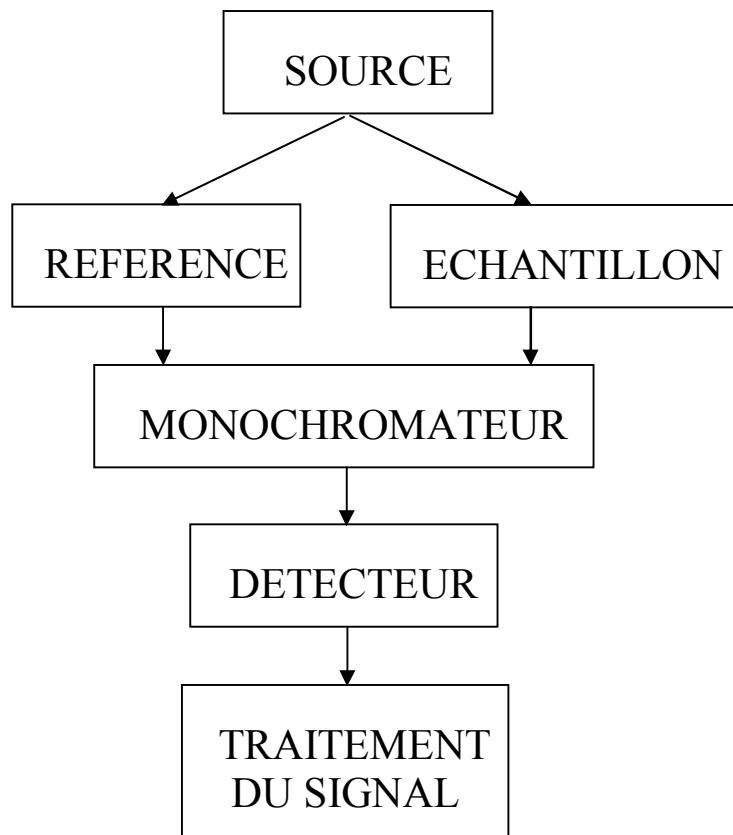


Figure 4 : Mode opératoire de l'infrarouge

II.4 - ANALYSE D'UN SPECTRE INFRAROUGE

L'analyse de l'attribution des bandes apporte 2 niveaux de renseignements :

- nature de fonctions présentent dans la molécules
- nature structurelle

mais l'identification complète de la molécule est très rare.

Les bandes seront analysées selon leurs :

- position (cm^{-1})
- intensité (faible, moyenne, forte)
- forme (large ou étroite)

II.5 - TABLEAUX RECAPITULATIFS

	Rayonnement UV-Visible	Infra Rouge proche et moyen - lointain	
Longueur d'onde en nm	$10 \rightarrow 400 - 400 \rightarrow 800$	$800 \rightarrow 50000$	$50000 \rightarrow 10^6$
Transitions énergétiques	transitions électroniques + vibrationnelles + rotationnelles	transitions vibrationnelles + rotationnelles	transitions rotationnelles
Energie ΔE en eV	quelques eV	≈ 0.1	≈ 0.05

Tableau 1 : Ordre de grandeur des énergies de Gap et les longueurs d'onde

Rayonnement	Longueur d'onde en nm	Sources	Détecteurs (exemples)
UV	10 à 400	lampe à hydrogène lampe à deutérium	cellule photoémissive à Cs_3Sb ou CsI photodiode au Si , Ge
Visible	400 à 800	lampe à incandescence tungstène ou halogène tungstène (lampe à iodé)	cellule photoémissive à AgOCs photodiode à InAs thermopile à Bi-Sn/Bi-Sb
Infra rouge	$800 \rightarrow 10^6$	lampe à incandescence aux oxydes de zirconium et terres rares	

Tableau 2 : Domaine d'utilisation des longueurs d'ondes dans l'ultraviolet-visible et dans l'infrarouge

II.6 – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Un rayonnement infrarouge (ou une molécule placée dans un champ magnétique) irradiant un échantillon est partiellement absorbé. Cette absorption est un phénomène d'interaction lumière-matière.

L'absorption d'une radiation de fréquence ν du rayonnement IR fait passer une molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieure E_2 telle que la condition de Bohr (condition de résonance) soit satisfaite :

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h.c/\lambda$$

3

Les différentes états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant les états de vibration ou de rotation des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond alors à un mode de vibration de la molécule.

Un spectre IR classique est tracé dans l'infrarouge moyen (nombre d'onde ν compris entre 4000 et 400 cm^{-1}).

Le spectre IR représente pratiquement, en fonction de λ , le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T peut être remplacé par son pourcentage (%T) ou par son absorbance, $A = -\log(T) = \log(1/T)$, paramètre directement exploitable en analyse quantitative.

Dans le domaine du moyen IR, on exprime les longueurs d'onde sous forme de nombres d'onde (en cm^{-1} ou Kaysers) :

$$\nu = 1/\lambda$$

4

II.7- DONNEES DU SPECTRE INFRAROUGE

Si les émissions du domaine des micro-ondes correspondent aux différents niveaux de rotation des molécules, l'énergie des rayon infrarouge nettement supérieure va entretenir les vibrations de liaisons polaires. Le modèle

mathématique employé est alors celui du vibrateur harmonique. Il se compose d'une masse en équilibre à une certaine distance r d'un point fixe, toute variation de cette distance x génère une force F de rappel proportionnelle à x . (boule accrochée à un ressort).

$$\begin{aligned} F &= -kx \\ F &= m \cdot g = m \frac{d^2x}{dt^2} \\ kx &= -m \frac{d^2x}{dt^2} \end{aligned}$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en $\cos(t)$, en posant :

$$x = A \cos 2\pi n t$$

il vient :

$$-k/m A \cos 2\pi n t = -4\pi^2 n^2 A \cos 2\pi n t$$

$$k/m = 4\pi^2 n^2 \quad \text{d'où} \quad n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad 5$$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système par k et m . Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système .

Avec deux masses m_1 et m_2 reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite :

$$m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad 6$$

déjà rencontrée avec les micro-ondes. La fréquence propre de vibration est alors :

$$n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 7$$

Avec la quantification, l'énergie du vibrateur se trouve quantifiée selon :

$$E_v = h \cdot n \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 8$$

v est le nombre quantique de vibration et n est la fréquence du vibrateur qui reste inchangée, d'où :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 9$$

On remarque que le plus faible niveau d'énergie n'est pas nul mais égal à $\frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

Même au zéro absolu, les molécules gardent une énergie de vibration non nulle.

La règle de sélection est $Dv = 0, \pm 1$. Il s'en suit que le quantum absorbé ne peut être que égal à 0 ou à $\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. La transition correspondant à $Dv = 2$ est interdite, bien qu'elle puisse être faiblement observée.

Exemple d'une molécule diatomique CO :

En solution dans CCl_4 , on trouve une seule bande d'absorption en infrarouge à 2140 cm^{-1} .

$$\text{Cette bande correspond à } DE = hn = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 10$$

L'unité de mesure , en nombre d'onde

$$E = hn = hc/l = hc\nu \quad \text{d'où } DE/hc = \nu \text{ et } \nu = \frac{l}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad 11$$

$$\text{Soit : } (\nu \cdot 2pc)^2 \cdot m = k \quad \text{ou bien : } \nu^2 \cdot m \cdot 4p^2c^2 = k$$

Comme tout est connu, on peut remplacer $4p^2c^2$ par une constante, calculer m à partir des masses atomiques et du nombre d'Avogadro et facilement obtenir k.

Dans le système CGS $m = 12x16/[(12+16)x6.023.10^{23}] = 1.14 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cms}^{-1} \quad 4 \cdot p^2 \cdot c^2 = 3.55 \cdot 10^{22} \quad \nu^2 = 4,58 \cdot 10^6$$

$$k = 18.5 \cdot 10^5 \text{ dynes.cm}^{-1}$$

Les spectres infrarouges permettent donc de déterminer la solidité d'une liaison et de confirmer les hypothèses structurales.

La fréquence d'absorption en IR augmente, quand la masse des atomes diminue et que la force de liaison augmente.

II.8 – DOMAINE D’APPLICATION

La spectroscopie infrarouge permet l’analyse d’un composé quelque soit son état physique ou chimique (organique, polymère ou minéral).

III – CONDUCTIMETRE ELECTRIQUE

C’est un appareil qui sert à mesurer la tension et le courant électrique par la méthode des quatre pointes. A partir de ces deux paramètres, on détermine la résistivité et la conductivité électrique.

III.1 - MESURES ELECTRIQUES

Pour toutes les mesures électriques à part la méthode « 4 pointes » une géométrie coplanaire a été utilisée. Deux contacts en aluminium ont été déposés par évaporation thermique sur la couche, de longueur d’environ 1cm avec un espacement de 2 mm, sauf pour les mesures d’effet HALL, où quatre plots ronds aux sommets d’un carré ont été déposés. Les dépôts ont une épaisseur de 3000 Å et un recuit pendant 30 minutes sous forme gazeux (H_2/N_2) à 390 °C permet d’assurer l’ohmicité des contacts aluminium/silicium.

III.2 - RESISTIVITE PAR SONDE QUATRE POINTES

C’est une méthode de mesure rapide et très avantageuse. Valdes a été l’un des premiers à la décrire en 1954. Smits a ensuite évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométrie d’échantillons et de mesure. Le principe de mesure est simple et est schématisé sur la figure 5.

Quatre pointes alignées et distantes du même espacement sont appliquées par simple pression sur l’échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l’aide d’une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance interne grande

devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des contacts, tant du point de vue de leur valeur que de leur nature (ohmique ou redresseur).

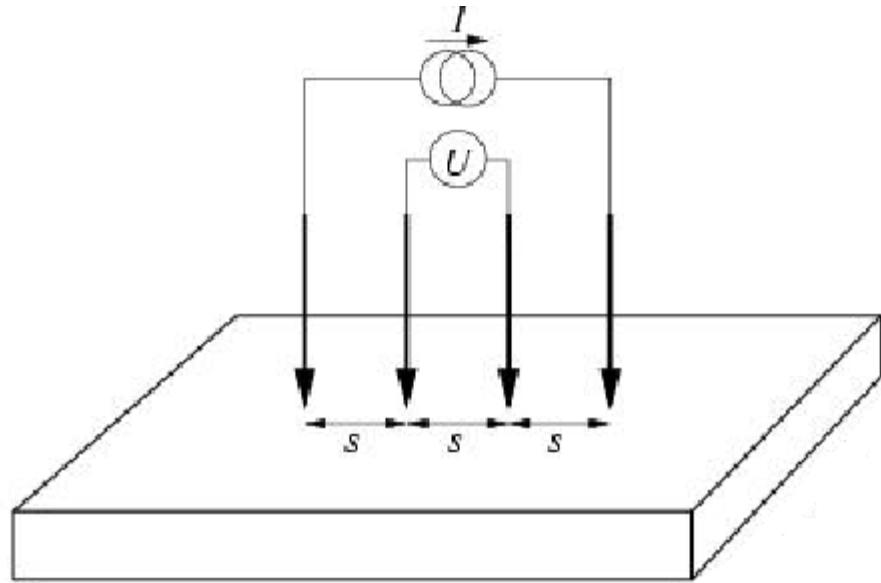


Figure 5 : Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes

Il n'est donc pas nécessaire de déposer des plots de contact ni de définir une géométrie précise. La mesure de la tension conduit à la valeur de résistance. Il faut alors introduire un facteur de correction géométrique C , dont Smits dresse un tableau de valeur en fonction des rapports w/s et a/w . Connaissant l'épaisseur d on remonte ainsi à la résistivité ρ .

Nous utilisons une source de courant et un électromètre de forte résistance interne. Avec cette instrumentation, nous pouvons mesurer de façon fiable des résistances sur une gamme allant de l'ohm jusqu'au gigaohm.

III.3 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les mesures de la conductivité en fonction de la température ont été effectuées dans un cryostat permettant d'obtenir des températures variant de l'azote liquide à environ 350 °C sous vide secondaire.

L'étude de la conductivité (T) permet de rendre compte des mécanismes qui interviennent lors de la conduction électrique dans une couche de matériau semi-conducteur. Elle est thermiquement activée selon :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad 12$$

avec le facteur σ_0 , qui correspondrait à la conductivité à température infinie, l'énergie d'activation E_a et la constante de Boltzmann k . L'énergie d'activation E_a correspond à la distance entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ou respectivement la bande de valence, selon le type de porteurs. En connaissant la largeur de la bande interdite et le type des porteurs, on peut ainsi déterminer le niveau de Fermi, qui doit se situer au milieu du gap pour une couche de Si-poly non dopé de bonne qualité.

IV – MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Le microscope métallographique inversé à réflexion permet des grossissements de 100 à 1000 fois. Le zoom est utile pour les grossissements intermédiaires.

Lorsque ce microscope est équipé d'un système "macro", on peut obtenir alors de faibles grossissements de l'ordre de 4 ou 8.

On a le choix entre plusieurs modes d'observation

a) fond clair / fond noir : le mode d'observation en fond clair est le plus couramment utilisé. En fond noir, l'éclairage lumière rasante met en évidence les porosités et, d'une manière générale, les défauts invisibles en fond clair apparaissent très clairement.

b) à lumière polarisée : pour mettre en évidence de légères différences de niveaux ou désorientations entre les grains par exemple, on intercale sur le trajet optique un filtre analyseur fixe et un polariseur tournant.

c) contraste interférentiel Nomarski : utilisé avec le système analyseur/polariseur, il permet d'accentuer les contrastes dus au relief sur la surface de l'échantillon observé.

Cet appareil d'observation métallographique (de même que [la loupe binoculaire](#)) est équipé de plusieurs "sorties" pour la saisie des images.

Sortie caméra (3 options possibles)

- image sur un moniteur: meilleur confort d'observation,
- saisie de l'image sur par vidéo-imprimante,
- possibilité de saisir l'image sur un PC pour être traitée par un programme d'analyse d'images.

Sortie photos

- 24X36,
- plan-films 9X12 (uniquement sur le microscope),



Photographie 1 : Microscope micrographique.