

N° d'ordre : 12-2003

THESE

Présentée à L'Université de Limoges

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : **Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

par

Sandrine COSTE

Evolutions structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel

Directeur de recherche : Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD

Soutenue le 15 mai 2003 devant la Commission d'Examen :

Président :	J.F. Baumard	Professeur, SPCTS, ENSCI, Limoges
Rapporteurs :	A. Douy P. Papet	Chargé de Recherches, CNRS, CRMHT, Orléans Professeur, LPMC, Université de Montpellier II
Examineurs :	J.C. Champarnaud-Mesjard R. Guinebretière A. Lecomte T. Merle-Méjean P. Thomas	Professeur, SPCTS, Université de Limoges Maître de Conférences, SPCTS, ENSCI, Limoges Chargé de Recherches, CNRS, SPCTS, ENSCI, Limoges Professeur, SPCTS, IUFM de Limoges Chargé de Recherches, CNRS, SPCTS, Université de Limoges
Invité :	B. Frit	Professeur en retraite, Université de Limoges

Résumé :

Les verres à base de TeO_2 présentent des performances optiques non linéaires très élevées qui en font des matériaux très prometteurs pour des applications optoélectroniques. La voie classique de préparation (fusion suivie d'une trempe) n'étant pas adaptée à la réalisation de tels systèmes, sous forme de couches minces, nous avons envisagé la méthode de synthèse par voie sol gel.

Des gels sont obtenus dans les systèmes isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique et isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau. Les processus chimiques mis en jeu lors de la gélification sont suivis par IRTF et la microstructure des gels est analysée par DCRX. Le comportement thermique des xérogels est caractérisé par DRX et DSC.

L'ajout d'acide acétique pourra permettre la préparation de poudres. Dans le cas où de l'acide citrique est ajouté, la réactivité de l'alcoxyde est très fortement diminuée. Ce système permettra la réalisation de couches minces de bonne qualité.

Titre en anglais:

Structural and microstructural evolutions of tellurium oxide precursors elaborated by the sol gel route

Abstract :

Tellurium based glasses are very promising material for the preparation of optoelectronic devices as they present very high non linear indices. As the classical melting quenching technique is not adapted to the realisation of thin films, we have investigated the sol gel route.

Gels are obtained in the tellurium isopropoxide / 2-propanol / acetic acid and tellurium isopropoxide / 2-propanol / citric acid / water systems. During gelification, chemical processes are followed by FTIR and the microstructural evolution is analysed by SAXS. The thermal evolution of the xerogels is characterised by XRD and DSC.

The system tellurium isopropoxide / 2-propanol / acetic acid could allow to prepare powders. In the tellurium isopropoxide / 2-propanol / citric acid / water system, the reactivity of the alkoxide is strongly reduced and excellent quality thin films could be obtained.

Mots clés :

oxyde de tellure, sol gel, alcoxyde, modificateur, cristallisation, DRX, DCRX, IRTF, DSC, thermogravimétrie,.

Key words :

tellurium oxide, sol gel, alkoxide, modification, crystallisation, XRD, SAXS, FTIR, DSC, thermogravimetry.

Laboratoire :

Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

123 Avenue Albert Thomas

87 060 Limoges Cedex

*A mes parents et ma sœur,
A Olivier.*

Ce travail a été réalisé au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR N°6638) de l'Université de Limoges, au sein de la thématique Organisation Structurale Multiéchelle des Matériaux, grâce au support financier du Ministère de l'Enseignement et de la Recherche. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur le Professeur Jean-François BAUMARD de m'y avoir accueillie et d'avoir participé à ce jury, en tant que président.

Je tiens particulièrement à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Bernard FRIT qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie vivement Messieurs André DOUY, Chargé de recherches au CNRS et Philippe PAPET, Professeur de l'Université de Montpellier II, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur de l'Université de Limoges pour l'accueil cordial qu'il m'a réservé, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'attention avec laquelle il a dirigé ce travail.

Je tiens également à remercier Messieurs André LECOMTE et Philippe THOMAS, Chargés de Recherche au CNRS, qui ont également contribué à l'encadrement de ma thèse et sans qui je ne serais pas arrivée à ce résultat. Je remercie Philippe pour toute l'aide qu'il m'a apportée et Dédé pour ses nombreux conseils très précieux, notamment en diffusion centrale des rayons X et sa grande disponibilité, en espérant qu'il retrouvera les 20% d'audition perdues à l'oreille droite suite à mes nombreux appels téléphoniques. Je tiens finalement à les remercier pour leur humour qui a contribué à la bonne ambiance dans laquelle s'est déroulée ma thèse.

J'associe à ces remerciements Madame Thérèse MERLE-MEJEAN, Professeur à l'IUFM de Limoges pour son aide très précieuse concernant la spectrométrie infrarouge.

J'adresse également mes remerciements à René GUINEBRETIERE, Maître de Conférence à l'ENSCI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de participer à ce jury. Ses compétences et ses conseils m'ont beaucoup aidée notamment en diffraction des rayons X.

Je suis très reconnaissante de l'aide qu'Alain DAUGER, Professeur à l'ENSCI m'a apportée aux cours des discussions que nous avons eues.

Je remercie tous les autres membres de l'équipe ainsi que toutes les personnes, chercheurs, techniciens, secrétaires et étudiants : *Carine A.*, amie de toujours, *Caroline*, amie très chère, *Claire*, *Carine L.*, amie et complice, *Sandrine P.*, amie et confidente, *Riad*, *Hélène*, *Olivier N.*, *Olivier D.*, *Guéric*, *François*, *Adrien*, *Jenny*, *Fabien*, *Maggy*, *Nicolas*, *Stéphanie*, ... qui de près ou de loin ont contribué au bon déroulement de cette thèse dans une ambiance amicale.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et leurs conseils pour les enseignements que j'ai effectués et plus particulièrement Isabelle JULIEN, Gilles TROLLIARD, Olivier MASSON, Jean-Pierre MERCURIO, Danièle MERCURIO, Michel MANIER et Claude PENOT.

Je remercie Monsieur ROUFFIGNAC pour les travaux d'impression.

Un grand merci aussi à André AYRAL, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et Michaëlla KLOTZ qui m'ont fait découvrir le procédé sol gel au cours de mon stage de maîtrise. Je n'oublierai jamais leur accueil très chaleureux.

Introduction	9
Chapitre 1 Bibliographie.....	11
1. Propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure	11
2. Rappels cristallographiques : les différentes variétés de TeO₂.....	12
2.1. La variété TeO ₂ α	12
2.2. La variété TeO ₂ β	13
2.3. La variété haute pression de TeO ₂ (P = 19,8 kbar)	14
2.4. La variété TeO ₂ γ.....	15
2.5. La variété TeO ₂ δ.....	18
3. Le procédé sol gel	19
3.1. Définitions	19
3.2. Chimie du procédé sol gel	20
3.2.1. Généralités	20
3.2.2. Les modificateurs.....	21
3.2.2.1. L'acide acétique	22
3.2.2.2. L'acide citrique	23
4. Préparation de poudres et de films d'oxyde de tellure par voie sol gel.....	25
Chapitre 2 Techniques expérimentales	33
1. Préparation des précurseurs	33
2. Méthodes d'analyse.....	36
2.1. Diffusion centrale des rayons X (DCRX).....	36
2.1.1. Principe.....	37
2.1.1.1. Rayon de giration.....	39
2.1.1.2. Loi de Porod.....	40
2.1.1.3. Cas d'une collection de particules	41
2.1.1.4. Diffusion par un objet fractal	43
2.1.2. Conditions expérimentales.....	45
2.2. Diffraction des rayons X.....	46
2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.....	46
2.2.1.1. Evaluation de la taille des cristaux et des microdéformations par diffraction des rayons X	46
2.2.1.1.1. Détermination de la fonction d'appareil.....	47
2.2.1.1.2. Extraction du profil pur	48
2.2.1.1.3. Méthode de la largeur intégrale	48
2.2.1.2. Conditions expérimentales	51

2.2.2. Thermodiffraction.....	51
2.3. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	52
2.4. Spectrométrie infrarouge	52
2.5. Microscopie électronique à balayage.....	53
Chapitre 3 Elaboration et caractérisation des précurseurs d'oxyde de tellure.....	55
1. Synthèse – Rôle des modificateurs.....	55
1.1. Rôle des modificateurs sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation.....	55
1.2. Rôle de l'acide acétique dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique.....	57
1.2.1. Nature des produits obtenus en fonction des paramètres de synthèse.....	57
1.2.2. Rôle de l'acide acétique dans le processus de gélification	61
1.2.2.1. Approche expérimentale	61
1.2.2.1.1. Réaction entre l'acide acétique et l'isopropoxyde de tellure	61
1.2.2.1.2. Réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol	63
1.2.2.2. Processus de gélification	65
1.2.2.2.1. Réaction entre l'acide acétique et l'isopropoxyde de tellure	65
1.2.2.2.2. Production in situ d'eau par réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol et hydrolyse de l'isopropoxyde de tellure	69
1.2.2.2.3. Conclusion.....	70
1.2.2.3. Nature des xérogels	70
1.2.2.4. Conclusion	72
1.3. Rôle de l'acide citrique dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau ...	73
1.3.1. Nature des produits obtenus : sols, gels ou précipités.....	73
1.3.2. Rôle de l'acide citrique dans le processus de gélification	74
1.3.2.1. Fixation de l'acide citrique en fonction de R.....	75
1.3.2.2. Cas d'un sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$	77
1.3.2.3. Nature des produits séchés	79
1.4. Conclusion.....	81
2. Etude de la transition sol gel par diffusion centrale des rayons X.....	82
2.1. Système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique.....	82
2.1.1. Cas où $R = 4$	82
2.1.2. Cas où $R = 65$	87
2.1.2.1. Gélification du sol.....	87
2.1.2.2. Vieillessement du gel.....	89
2.1.3. Conclusion	93
2.2. Système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau	93
2.2.1. Etude de la transition sol gel pour un sol de composition $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$	94
2.2.2. Influence du taux d'acide citrique et de la concentration en alcoxyde sur la microstructure des gels.....	101
2.3. Conclusion.....	106

3. Transformation thermique des précurseurs.....	108
3.1. Système isopropoxyde de tellure / acide acétique / 2-propanol.....	108
3.1.1. Cas où $R = 4$	108
3.1.2. Cas où $R = 65$	121
3.1.3. Conclusion	124
3.2. Système isopropoxyde de tellure / acide citrique / 2-propanol / eau	124
3.2.1. Cristallisation du xérogel préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$	124
3.2.2. Influence du taux d'acide citrique.....	135
3.2.3. Conclusion	138
3.3. Conclusion.....	138
<i>Conclusion et perspectives</i>	143

Introduction

Le développement des télécommunications a induit un attrait croissant pour les matériaux possédant des propriétés optiques remarquables. Parmi ceux-ci, les verres inorganiques à base de métaux lourds sont très intéressants pour des applications en tant que systèmes photoniques qui requièrent d'une part une réponse optique non linéaire rapide et d'autre part une faible absorption.

Plus particulièrement, les verres à base d'oxyde de tellure sont très prometteurs et suscitent un vif intérêt. En effet, ils présentent une large bande d'émission autour de $1,55 \mu\text{m}$ et des susceptibilités non linéaires d'ordre trois (χ^3) élevées et très supérieures à celles des différents verres oxydes connus (de 50 à 100 fois celle de la silice). La mise en évidence de ces différentes caractéristiques, qui a été effectuée au laboratoire sur des matériaux vitreux appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Tl}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-PbO}$, tend à montrer que les verres purs de TeO_2 posséderaient les propriétés optiques les plus performantes. Récemment, des travaux ont également démontré que les verres à base d'oxyde de tellure peuvent présenter des propriétés de doublage de fréquence lorsqu'ils sont soumis à des traitements de "poling" thermique ou assistés par laser.

Ce fort potentiel des matériaux à base d'oxyde de tellure est démontré à partir de verres obtenus par la voie classique de fusion suivie d'une trempe du mélange fondu. Toutefois, cette voie de préparation est peu adaptée à la réalisation de verres de TeO_2 purs et à des applications dans les dispositifs optiques dans lesquels les matériaux se présentent sous forme de films minces. Compte tenu des épaisseurs visées, le procédé sol gel apparaît comme une technique de choix pour leur mise en œuvre car il permet généralement l'obtention de matériaux amorphes sous diverses formes, et en particulier de films minces. De plus, ce procédé ne nécessite pas de passage par la fusion et limite ainsi les risques inhérents à l'oxyde de tellure. A ce jour, très peu de travaux ont été effectués dans ce domaine, vraisemblablement en raison des difficultés de maîtrise des processus d'hydrolyse et de condensation nécessaires à l'élaboration par voie sol gel de films minces de bonne qualité.

L'objectif de cette étude a donc été de déterminer les conditions permettant le développement du procédé sol gel pour la préparation de l'oxyde de tellure. Nous avons établi dans un premier temps les conditions d'obtention de gels à partir d'un alcoxyde : l'isopropoxyde de tellure. Ce processus nécessite une réduction de la réactivité très élevée de l'alcoxyde, vis-à-vis de l'eau, pour éviter la formation de précipités. Dans ce but, l'effet de différents modificateurs a été établi. Parmi les modificateurs utilisés, l'acide acétique et l'acide citrique ont permis d'obtenir des gels. Leurs rôles dans le processus de gélification et plus particulièrement dans la réduction des vitesses d'hydrolyse et de condensation ont alors été précisés. De même, la microstructure des gels ainsi que leur comportement, après séchage, lors de traitements thermiques ont été établis afin de définir les conditions les plus favorables à la préparation de dépôts minces.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude font l'objet de ce mémoire qui s'articule de la façon suivante.

Le premier chapitre est consacré à des rappels sur l'oxyde de tellure (propriétés optiques non linéaires des verres et cristalochimie des différentes variétés de TeO_2) et sur le procédé sol gel. L'application de ce procédé à la préparation de poudres et de films d'oxyde de tellure est alors présentée.

Le deuxième chapitre est dédié aux techniques expérimentales employées. Plus précisément, nous indiquons les protocoles établis pour l'obtention des gels et les méthodes d'analyses qui nous ont permis de caractériser les différents produits.

Le troisième chapitre rassemble dans une première partie les conditions de préparation des gels et en particulier le rôle des modificateurs, acide acétique et acide citrique, sur leur synthèse. Puis dans une seconde partie, l'évolution de la microstructure lors de la gélification et la transformation des précurseurs lors de traitements thermiques sont présentés.

La conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et développe quelques perspectives sur la préparation de films minces de bonne qualité.

Chapitre 1

Bibliographie

Ce chapitre est consacré à un bref rappel des propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure et à la cristalochimie des différentes variétés stables et métastables de l'oxyde TeO_2 . Nous présenterons également le procédé sol gel et son application à la synthèse de poudres et à la réalisation de films minces à base d'oxyde de tellure.

1. Propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure

Des études effectuées au laboratoire ont montré que les verres à base d'oxyde de tellure présentent des valeurs des susceptibilités non linéaires d'ordre trois, 50 à 100 fois supérieures à celles de la silice [DUT01], ce qui rend ces verres très attractifs pour la réalisation de systèmes optiques.

Il a également été établi que l'insertion d'oxydes modificateurs conduit généralement à la transformation des entités TeO_4 en entités TeO_3 et donc à une dépolymérisation progressive du verre en créant des atomes d'oxygène non pontants [SAB97], [DEX94], [ROS93], [SEK92]. Des calculs réalisés à partir des diagrammes d'orbitales moléculaires ont montré assez clairement que la polarisabilité moyenne du groupement TeO_4 est environ 20 fois supérieure à celle du groupement TeO_3 [FAR96]. Dans ces conditions, les performances optiques des verres doivent diminuer lors de l'addition d'oxydes modificateurs dans la matrice vitreuse de TeO_2 . Une telle évolution est observée avec l'addition de Nb_2O_5 , WO_3 , Al_2O_3 ou Ga_2O_3 mais pas dans le cas de l'ajout de Tl_2O . Cette exception peut s'expliquer par la contribution particulièrement importante de la paire électronique non liée $6s^2$ du thallium [DUT01].

Les verres constitués uniquement de TeO_2 pur présenteraient probablement les meilleures propriétés optiques non linéaires. Cependant, ils sont très difficiles à synthétiser en utilisant le procédé classique de fusion suivie d'une trempe. En effet, seule de la poudre de verre de TeO_2 pur est obtenue en réalisant une ultratrempe à -10°C (mélange de glace et d'eau salée). De

plus, la technique classique (fusion suivie d'une trempe) n'est pas adaptée à la réalisation de films minces nécessaires pour les applications optoélectroniques.

Ainsi, la préparation de ces verres, par une méthode de chimie douce telle que le procédé sol gel semble mieux appropriée et a été envisagée dans cette étude.

2. Rappels cristallographiques : les différentes variétés de TeO_2

Les propriétés optiques et mécaniques des matériaux à base d'oxyde de tellure sont liées à l'état de cristallisation de la matrice. Aussi, la détermination des températures de transition et la nature des différentes phases qui apparaissent lors de la cristallisation est une étape essentielle pour établir les relations structure - propriétés.

Le dioxyde de tellure présente plusieurs variétés polymorphiques stables et métastables. Elles sont toutes constituées de groupements TeO_4E (E = doublet électronique) associés par arêtes et/ou par sommets.

2.1. La variété $\text{TeO}_2 \alpha$

La structure de la paratellurite, $\text{TeO}_2 \alpha$, a été résolue en 1949 par diffraction des rayons X [STE49] puis par diffraction des neutrons en 1961 [LEC61]. Cette structure a été affinée par Lindquist en 1968 [LIN68] puis par Thomas en 1988 [THO88]. La paratellurite cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $P4_12_12$) avec les paramètres de maille suivants : $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$ et $c = 7,612(1) \text{ \AA}$. Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale TeO_4E dont le doublet électronique non lié E occupe le troisième sommet équatorial. Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes ($1,878 \text{ \AA}$) que les deux liaisons axiales ($2,122 \text{ \AA}$). Chaque oxygène est commun à deux atomes de tellure (une liaison axiale, une liaison équatoriale) : les entités TeO_4E sont liées par leurs sommets et constituent l'enchaînement tridimensionnel représenté à la Figure 1. Une telle figure illustre clairement les liens étroits qui unissent la paratellurite à la structure rutile. C'est l'activité stéréochimique du doublet non lié de chaque tellure qui, en repoussant deux des six atomes d'oxygène les plus proches, transforme l'octaèdre originel TeO_6 en disphénoïde TeO_4 , et rompt les liaisons par arêtes constitutives des chaînes de type rutile parallèles à l'axe quaternaire.

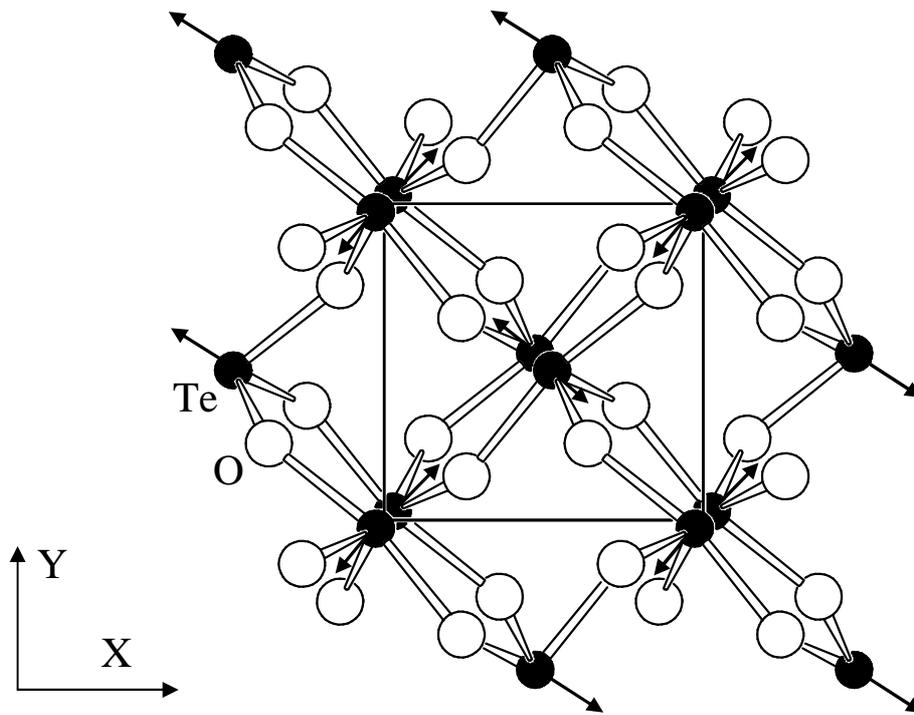


Figure 1 : Projection dans le plan xOy de la structure de $\text{TeO}_2 \alpha$ (les flèches indiquent la direction des doublets électroniques non liés E).

2.2. La variété $\text{TeO}_2 \beta$

La tellurite, $\text{TeO}_2 \beta$, cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pbca$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 12,035(6) \text{ \AA}$, $b = 5,464(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,607(3) \text{ \AA}$ [WEL75]. Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale légèrement déformée assez voisine de celle observée dans le cas de $\text{TeO}_2 \alpha$. Les groupements, TeO_4E , sont toutefois un peu moins réguliers (les deux distances équatoriales les plus courtes d'une part, les deux distances axiales les plus longues d'autre part, sont maintenant différentes : respectivement $1,87 \text{ \AA}$ et $1,89 \text{ \AA}$ et $2,07 \text{ \AA}$ et $2,15 \text{ \AA}$) et surtout leur enchaînement est totalement différent. Ils s'enchaînent par mise en commun alternativement d'un sommet axial et d'une arête (axial - équatorial) pour constituer des feuillets plissés parallèles aux plans (100) (Figure 2).

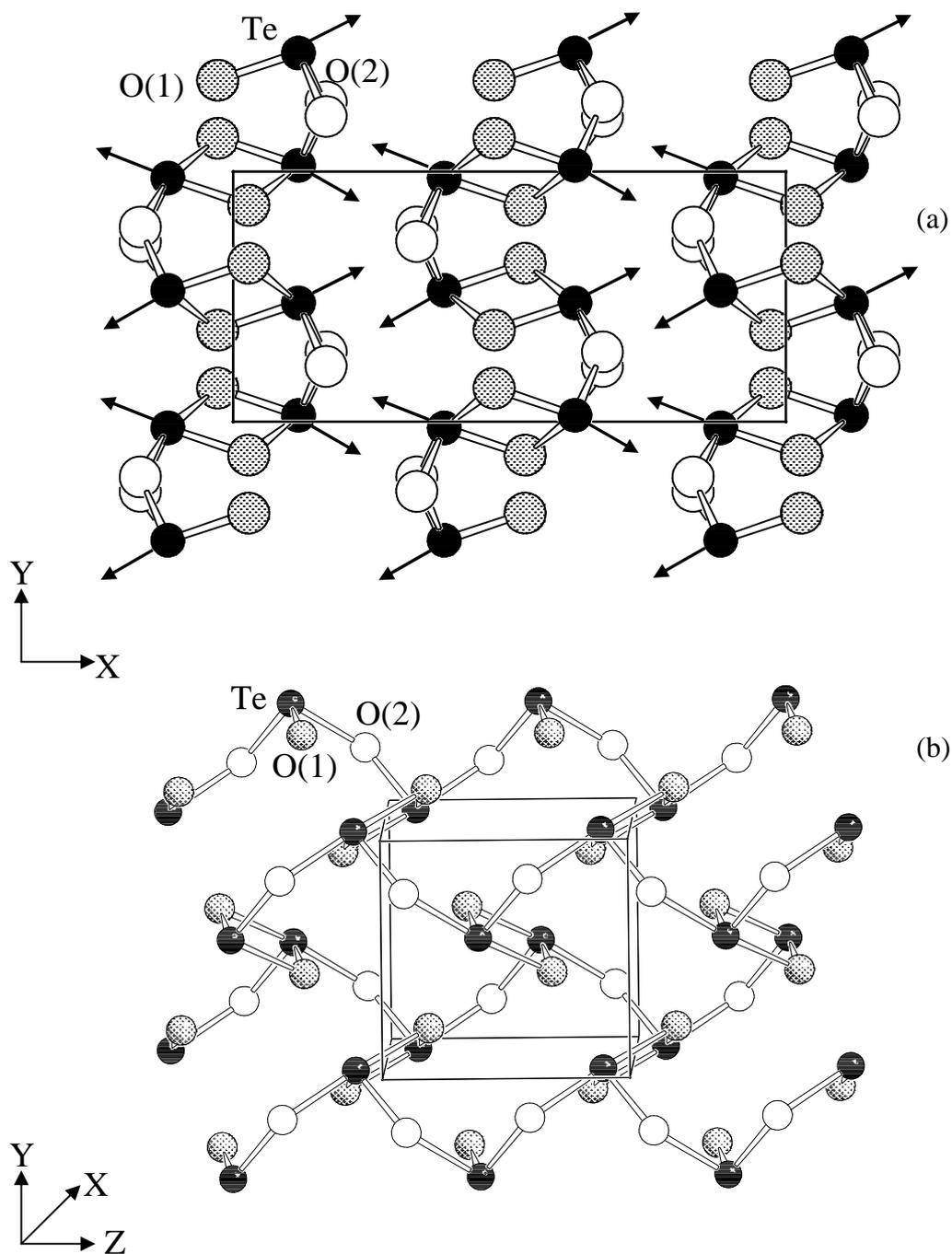


Figure 2 : a) Projection dans le plan xOy de la structure de $\text{TeO}_2 \beta$; b) Vue en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100).

2.3. La variété haute pression de TeO_2 ($P = 19,8$ kbar)

Une variété polymorphique élaborée sous pression et correspondant à une déformation orthorhombique de la variété $\text{TeO}_2 \alpha$ a été signalée par Worlton et al. [WOR75]. Sous une

pression de 19,8 kbar, TeO₂ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace P2₁2₁2₁) avec les paramètres de maille suivants : a = 4,6053(6) Å, b = 4,8557(6) Å et c = 7,5300(10) Å. Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale TeO₄E dont le doublet électronique non lié E occupe le troisième sommet équatorial. Les distances équatoriales et les distances axiales sont plus régulières que dans la variété à pression ordinaire, respectivement 1,91 et 2,04 Å pour Te-O_{eq} et 2,03 et 2,11 Å pour Te-O_{ax}. Ces entités s'enchaînent comme dans la structure TeO₂ α, par mise en commun de sommets et constituent ainsi un réseau tridimensionnel du même type.

2.4. La variété TeO₂ γ

La variété métastable γ de TeO₂ a été mise en évidence récemment au laboratoire par Blanchandin et al. [BLA99₁₋₂-00], [CHA00]. Elle a été obtenue par recristallisation d'un verre pur de TeO₂ ou riche en TeO₂ (pourcentage excédant rarement une vingtaine de pour-cent d'ajout d'oxydes comme WO₃, Nb₂O₅, PbO, Ga₂O₃...).

L'étude structurale sur poudre a montré que cette nouvelle variété cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace P2₁2₁2₁ et les paramètres de maille a = 4,898(3) Å, b = 8,576(4) Å et c = 4,351(2) Å [CHA00].

Le polyèdre du tellure correspond à la traditionnelle bipyramide trigonale TeO₄E dont le troisième sommet équatorial est occupé par le doublet électronique E (Figure 3). Il est à noter qu'une des 2 liaisons axiales (Te-O(1)¹ = 2,20 Å) est nettement plus longue que l'autre (Te-O(2)¹ = 2,02 Å). Les entités TeO₄E liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel visualisé sur la Figure 4. Ce réseau contient de larges tunnels pseudo rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires libres E du tellure.

En considérant les trois distances les plus courtes, c'est à dire les 2 distances équatoriales Te-O(1) et Te-O(2) et la distance axiale la plus courte Te-O(2)¹, le polyèdre de coordination du tellure correspond à une pyramide triangulaire TeO₃ (tétraèdre TeO₃E avec la paire libre E dirigée de manière à constituer le quatrième sommet du tétraèdre). Ces pyramides TeO₃, liées par sommets (Figure 4 et Figure 5) constituent des chaînes hélicoïdales infinies. Deux de ces chaînes se développant autour de l'axe 2₁ dans la direction Oz sont représentées à la Figure 5.

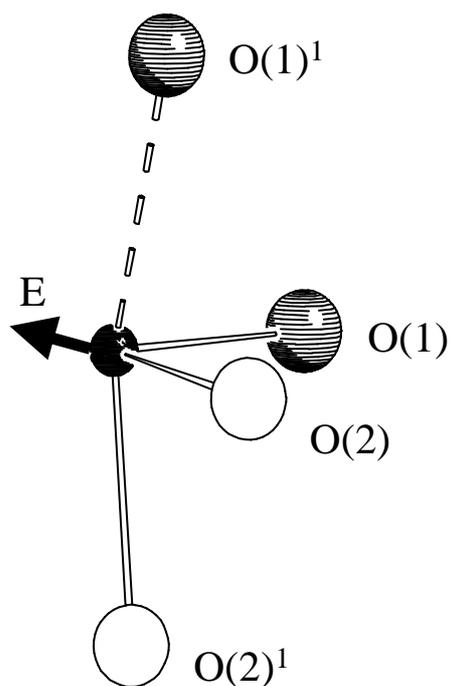


Figure 3 : Représentation du polyèdre traditionnel de TeO_4E (la flèche indique la direction du doublet électronique E).

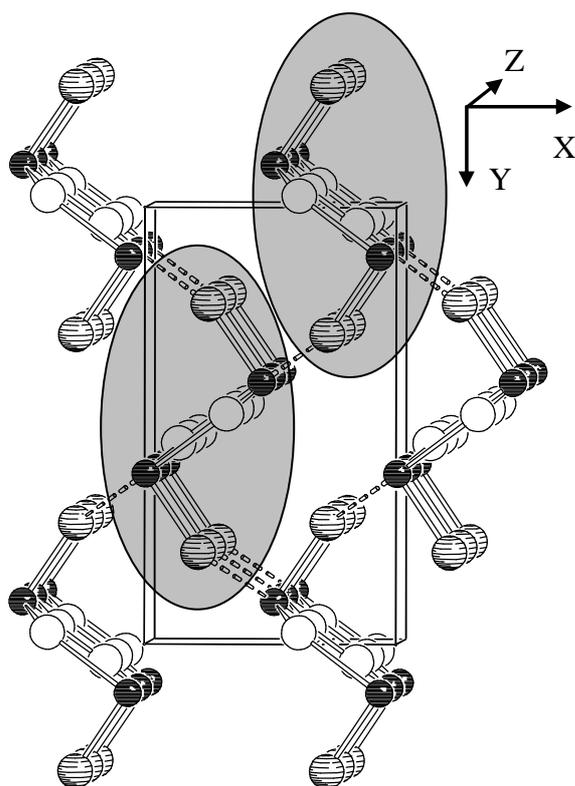


Figure 4 : Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement TeO_4E dans $\text{TeO}_2 \gamma$.

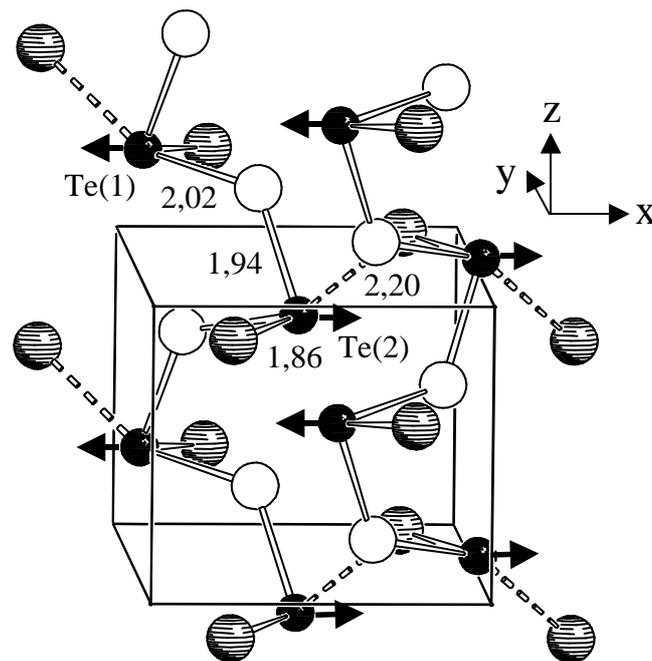


Figure 5 : Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 4 dans $\text{TeO}_2 \gamma$.

L'étude comparative des structures de $\text{TeO}_2 \gamma$ et $\text{TeO}_2 \alpha$ révèle une certaine analogie dans leur constitution [CHA00] [BLA99]. Ces deux structures sont construites à partir d'entités quasi-similaires TeO_4E reliées entre elles par l'intermédiaire de ponts simples $\text{Te}_{\text{-cq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$. $\text{TeO}_2 \alpha$ contient cependant, un seul type de pont simple essentiellement asymétrique (1,88-2,12 Å) constituant ainsi un réseau tridimensionnel régulier alors que dans $\text{TeO}_2 \gamma$, les entités TeO_4E sont liées alternativement par des ponts relativement symétriques (1,95-2,02 Å) et des ponts asymétriques (1,86-2,20 Å), formant ainsi un réseau beaucoup moins régulier au sein duquel des pseudo-chaînes hélicoïdales peuvent être individualisées.

2.5. La variété $\text{TeO}_2 \delta$

Cette phase métastable a également été mise en évidence au laboratoire lors de l'étude de la cristallisation de verres riches en TeO_2 dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ [BLA99₁] et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [BLA99₂]. Elle cristallise dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 5,691(1) \text{ \AA}$ et $Z = 4$ motifs par maille [BLA00] (Figure 6). La résolution structurale de cette phase fluorine désordonnée est actuellement en cours.

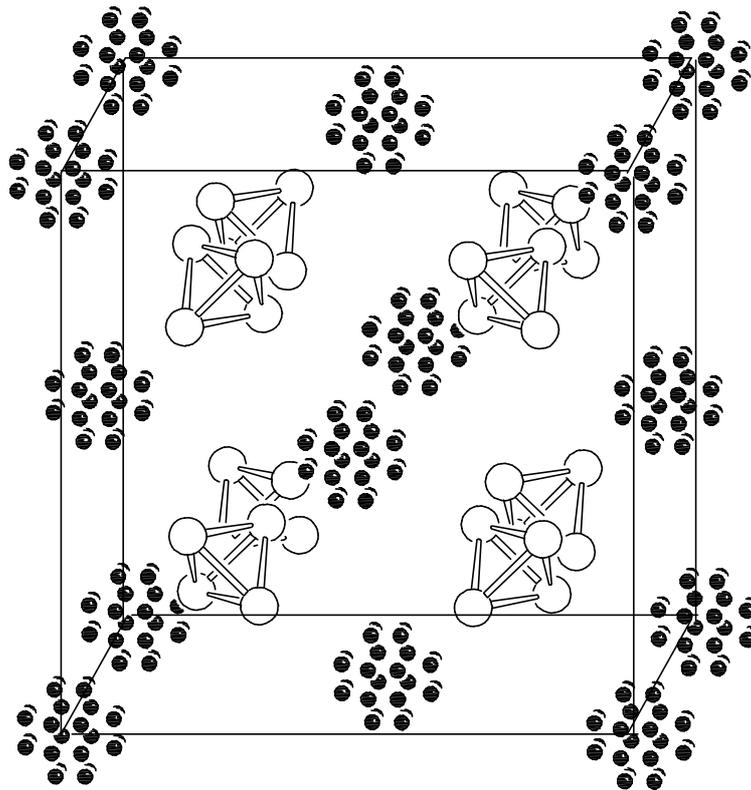


Figure 6 : Vue en perspective de la maille de $\text{TeO}_2 \delta$.

Les caractéristiques cristallographiques de l'ensemble des variétés de TeO_2 sont répertoriées dans le tableau 1.

	Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf
TeO ₂	paratellurite α	quadratique P4 ₁ 2 ₁ 2	a = b = 4,8082(3) c = 7,612(1)	[THO88]
	tellurite β	orthorhombique Pbca	a = 12,035(6) b = 5,464(3) c = 5,607(3)	[WEL75]
	haute pression (19,8 kbars)	orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 4,6053(6) b = 4,8557(6) c = 7,5300(10)	[WOR75]
	γ	orthorhombique P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 4,898(3) b = 8,576(4) c = 4,351(2)	[CHA00] [BLA99]
	δ	cubique Fm3m	a = 5,691(1)	[CHA00] [MIR00]

Tableau 1 : Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de TeO₂.

3. Le procédé sol gel

Le procédé sol gel, bien que connu depuis plus de 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- la pureté chimique des matériaux obtenus,
- la synthèse de poudres très fines,
- des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces.

3.1. Définitions

Avant d'aborder la chimie du procédé sol gel, il est nécessaire de rappeler quelques définitions [PIE92₍₁₎], [BRI90].

Un *sol* est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Un **gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit *colloïdal*. Si le réseau solide est constitué d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel est appelé *polymérique*.

Un **précipité** est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein d'un liquide.

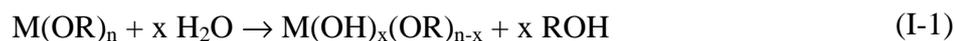
3.2. Chimie du procédé sol gel

3.2.1. Généralités

Les deux principales voies possibles pour la synthèse sol gel sont la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires.

La **déstabilisation d'une solution colloïdale** fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux : le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. Ces systèmes divisés sont obtenus par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et chimique de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification [BRI90]. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou physiques peuvent être réversibles. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation.

Lors de la **polymérisation d'espèces moléculaires**, les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alcoolates (ou alcoxydes). Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé sont des réactions d'hydrolyse (I-1) et de polymérisation-condensation par déshydratation (I-2), dé-alcoolisation (I-3) ou éventuellement dé-étheration (I-4) :



Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, il se forme des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités.

Les alcoxydes sont généralement très réactifs vis-à-vis de l'eau dont l'ajout conduit à la formation de précipités. Il est donc important de maîtriser les cinétiques de ces réactions dans le but d'obtenir des sols stables à l'humidité ou des gels. Le contrôle des vitesses de ces réactions est réalisé par l'ajout de modificateurs.

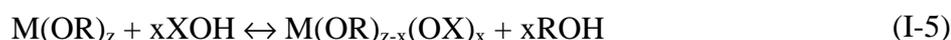
3.2.2. Les modificateurs

Les modificateurs permettent un contrôle chimique des réactions d'hydrolyse et de condensation. La nature des produits obtenus est ainsi maîtrisée. Selon leur nature, les modificateurs peuvent conduire à une catalyse acide et/ou une modification chimique (ou complexation).

Dans le cadre de la *catalyse acide*, les acides augmentent globalement les vitesses d'hydrolyse et de condensation, avec toutefois un effet plus important sur l'hydrolyse. C'est le cas avec les alcoxydes de silicium [POP86].

Pour des concentrations en acide importantes, le phénomène inverse est observé : les acides agissent alors comme des inhibiteurs de la réaction de condensation [LIV98]. Par exemple, les cinétiques de polymérisation de $Ti(O-n-Bu)_4$ peuvent être contrôlées en utilisant des acides inhibiteurs. La formation d'un précipité, lors d'un ajout d'eau, est évitée en présence d'un taux important d'acide chlorhydrique. Des gels sont alors obtenus.

La *modification chimique* est basée sur la réaction entre un alcoxyde et un modificateur qui permet une diminution de la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau. Les alcoxydes peuvent réagir avec les composés hydroxylés XOH tels que les alcools, les glycols, les acides carboxyliques, les hydroxy-acides et les β -dicétones, avec le départ de groupements de l'alcoxyde selon la réaction (I-5) [BRA78], [LIV98] :



L'acétylacétone a souvent été mentionné comme un agent stabilisant pour les alcoxydes métalliques. L'acétylacétone permet d'éviter la formation de précipités notamment à partir d'alcoxydes de tungstène, de zirconium, de titane ou d'aluminium [SAN88], [SIL96], [GUG88], [PAP89], [LEE97].

Le 2-méthoxyéthanol a été utilisé lors de la préparation de sol à partir d'acétate de plomb et de n-butanoate de titane [MAL99] ou à partir d'isopropoxyde de lanthane et de n-propanoate de zirconium [CHI00], pour empêcher toute précipitation.

Les nombreux essais réalisés au laboratoire à partir de l'isopropoxyde de tellure ont montré que seuls l'acide acétique et l'acide citrique permettent de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation. Nous développerons donc les principales caractéristiques de ces deux modificateurs.

3.2.2.1. L'acide acétique

L'acide acétique est souvent employé dans le procédé sol gel pour contrôler les vitesses d'hydrolyse et de condensation lors de l'ajout d'eau. Il réagit avec l'alcoxyde selon la réaction suivante (I-6).



Lors de cette réaction, les groupements acétates fixés, peuvent présenter des coordinations de différents types : unidentate, bidentate chélatant ou bidentate pontant (Tableau 2) [ALC76], [MEH83]. Notons que des formes bidentates asymétriques sont aussi rencontrées, une des distances M-O étant sensiblement plus longue que l'autre. Dans le cas où l'acide acétique agit en tant que ligand bidentate (chélatant ou pontant), il permet alors d'augmenter le nombre de coordination du centre métallique de l'alcoxyde et ainsi de réduire sa réactivité. La fixation de l'acide acétique pour former des groupements acétates bidentates a été notamment observée avec les alcoxydes de titane et de zirconium [SAN88], [BRI90], [LIV98]. Par exemple, dans le cas des alcoxydes de titane, la coordinence évolue de 4 à 6. Les liaisons groupement acétate – alcoxyde particulièrement stables inhibent les réactions d'hydrolyse et de condensation. Par conséquent, la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau est diminuée [LIV98]. Toutefois, il a été montré que, dans des conditions standards, cette réaction ne s'effectue pas au-delà d'un rapport de 2 entre les concentrations de l'acide acétique et de l'alcoxyde. Pour des valeurs de

ce rapport supérieures à 2, une réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'alcool (produit de la réaction I-6) se produit avec la formation d'eau in situ [BIR99].

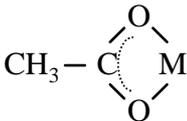
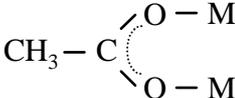
Coordination	Structure proposée
Unidentate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{M} \end{array}$
Bidentate chélatant	
Bidentate pontant	

Tableau 2 : Différents types de coordination possibles des groupements acétates.

L'acide acétique peut également être utilisé dans le procédé sol gel sans qu'il y ait ajout d'eau. En effet, son comportement de ligand bidentate permet de former un gel de coordination au sein duquel les entités monomères d'alkoxyde sont liées par des liaisons faibles de coordination. La capacité de l'acide acétique à réagir avec les alcools selon une réaction d'estérification peut être également utilisée pour produire progressivement de l'eau in situ et initier les réactions d'hydrolyse.

Ce comportement de ligand pontant et/ou cette capacité à former de l'eau in situ de l'acide acétique ont été mis à profit lors de la synthèse de gels à partir d'alkoxydes très réactifs vis-à-vis de l'eau. Ainsi, l'utilisation de l'acide acétique pour produire des gels, sans ajout d'eau, a notamment été exploitée dans le cas du n-propanoate de zirconium [JAC90], du n-propanoate de zirconium avec de l'isopropylate de titane [LAA92] ou du sec-butylate d'aluminium [AYR88].

3.2.2.2. L'acide citrique

L'acide citrique, présenté Figure 7, est un triacide hydroxylé qui peut former des chélates par sa fonction α -hydroxy-acide.

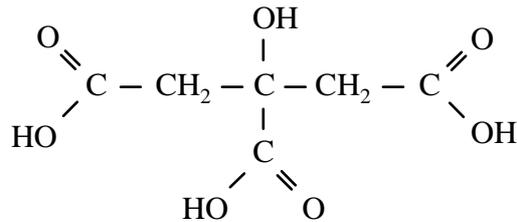


Figure 7 : Formule semi-développée de l'acide citrique.

L'utilisation de cet acide a surtout été développée à partir du procédé Pechini [PEC66-67] ou du procédé des citrates amorphes [MAR70]. L'objectif de ces procédés est d'obtenir des matériaux contenant différents oxydes avec une bonne homogénéité chimique, sans ségrégation.

Le procédé Pechini utilise l'aptitude de certains acides α -hydroxycarboxyliques, dont l'acide citrique, à former des chélates avec les ions métalliques tels que le titane, le zirconium et le niobium. Des solutions stables sont ainsi obtenues. Chauffées en présence de polyol, comme l'éthylène glycol, ces solutions conduisent à des gels par la polyestérification des chélates. Ce phénomène, liant les ions métalliques par des chaînes polymériques assure une bonne homogénéité de ces ions dans le mélange [PEC67]. Lors de l'élimination, par chauffage, du solvant en excès, aucune cristallisation ou ségrégation ne se produit. Une résine solide et transparente, contenant les ions métalliques répartis de façon homogène se forme. Finalement, la calcination de la résine permettant d'éliminer les constituants organiques conduit à la composition désirée de la céramique. Des couches sont ainsi obtenues par ce procédé [PEC66], [PEC67].

Dans le cas du procédé des citrates amorphes, l'acide citrique est ajouté en quantité variable à une solution concentrée en sels métalliques, généralement des nitrates, afin d'éviter la formation de précipités qui conduirait à des inhomogénéités. La solution est ensuite évaporée rapidement de façon à obtenir une viscosité élevée. Le sirop ainsi préparé est alors soumis à une déshydratation poussée dans un four sous vide à une température inférieure à 100°C. Le précurseur vitreux obtenu est finalement pyrolysé à l'air.

L'acide citrique, utilisé dans ces deux procédés, a été ajouté à l'alcoxyde de tellure lors de nos synthèses pour son aptitude à former des chélates.

4. Préparation de poudres et de films d'oxyde de tellure par voie sol gel

Les matériaux à base d'oxyde de tellure connaissent un attrait important depuis ces dernières années en raison de leurs propriétés optiques non linéaires très intéressantes. La voie classique de préparation de ces verres, par fusion suivie de la trempe du mélange fondu, présente différents inconvénients : difficulté de produire des verres de TeO_2 purs (présentant probablement les meilleurs indices), forte volatilité de l'oxyde de tellure et mise en forme des objets relativement difficile. La synthèse de l'oxyde de tellure par voie sol gel est donc très attractive car cette méthode permet d'obtenir des matériaux sous diverses formes, de préparer des films et des fibres, d'éviter le passage à la fusion, etc. Malgré l'attrait de cette méthode, peu de publications concernant cet oxyde sont parues en raison vraisemblablement des difficultés rencontrées pour contrôler les diverses étapes du processus.

Dans ce rappel bibliographique, nous donnerons l'essentiel des résultats concernant la synthèse de matériaux à base de TeO_2 obtenus à partir des réactifs suivants : acide tellurique (H_6TeO_6), chlorure de tellure (TeCl_4) et alcoxydes de tellure.

Synthèse sol gel à partir de l'acide tellurique et du chlorure de tellure.

Intéressons-nous tout d'abord aux synthèses de matériaux où la contribution de l'oxyde de tellure résulte de l'apport d'acide tellurique (H_6TeO_6) ou de tétrachlorure de tellure.

Des verres de silice, borosilicatés ou phosphosilicatés contenant jusqu'à 20% en masse d'oxyde de tellure ont été préparés à partir de H_6TeO_6 dissout dans une solution aqueuse d'acide nitrique [LI94₍₁₎]. Afin d'étudier l'effet d'une atmosphère réductrice, les mêmes auteurs ont également préparé des films de verres borosilicatés contenant 15% de TeO_2 en ajoutant le tellure sous forme de TeCl_4 . En traitant les films obtenus en température sous atmosphère réductrice, ils ont mis en évidence une réduction de l'oxyde de tellure suivie d'une réoxydation lors d'un traitement thermique ultérieur sous air, ce comportement ayant déjà été observé par Li et al. [LI95]. Le tellure a également été ajouté sous forme de siloxane de tellure ($t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OTeCl}_3)$), pour la préparation de matériaux à base de silice contenant de l'oxyde de tellure. Le siloxane de tellure est obtenu par une réaction de condensation entre le di-*tert*-butylsilanediol $t\text{-Bu}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ et TeCl_4 . Après calcination à 300°C, les auteurs observent la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ [HAO01].

Synthèse sol gel à partir d'alcoxydes.

Des travaux ont également été effectués à partir d'alcoxydes pour synthétiser l'oxyde de tellure sous forme de poudres ou de films minces.

Les premiers travaux ont été réalisés par A. Pierre et al. [PIE92₍₂₋₃₎]. Ils ont obtenu des poudres par ajout d'eau à de l'isopropoxyde de tellure, l'alcoxyde étant synthétisé, selon une méthode dérivée de celle de Mehrotra et Mathur [MEH65], par réaction entre TeCl_4 et $\text{Na}(i\text{OC}_3\text{H}_7)$. L'eau est ajoutée soit en excès soit dans des proportions sous-stœchiométriques par rapport à l'hydrolyse complète des 4 groupements $-i\text{OC}_3\text{H}_7$ de l'alcoxyde. Dans les deux cas, des précipités se sont formés. Quand l'isopropoxyde de tellure est hydrolysé avec un excès d'eau, les précipités sont cristallisés sous forme de $\text{TeO}_2 \alpha$ (paratellurite). Ces précipités sont formés de particules de l'ordre du micron, de la forme d'un disque et agglomérées en structures lamellaires. Dans le cas où les précipités sont obtenus avec une faible proportion d'eau, ils sont amorphes et constitués de particules colloïdales de moins de $0,1 \mu\text{m}$ agrégées en unités d'aspect duveteux. Après un traitement thermique à 400°C , la variété paratellurite $\text{TeO}_2 \alpha$ est formée. Dans ce travail, les auteurs ne donnent aucune information sur le contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Au cours des cinq dernières années, L. Weng et S.N.B. Hodgson ont publié des travaux concernant la synthèse de matériaux à base d'oxyde de tellure, principalement sous forme de films minces. Les synthèses sont effectuées à partir d'alcoxydes de tellure (IV) ($\text{Te}(\text{OEt})_4$ ou $\text{Te}(\text{OPr}^i)_4$) [WEN98-99-01₍₁₋₂₎-02₍₁₋₂₎], [HOD00₍₁₋₂₎-02] et d'un complexe métalorganique de tellure (VI) ($[\text{TeO}_2(\text{OEt})_2]_{11\pm 1}$) plus stable [HOD01]. Comme A. Pierre et al., ils ont constaté la formation d'un précipité après une exposition d'une solution d'alcoxyde durant une ou deux minutes à l'humidité de l'air et immédiate lors d'un ajout d'eau. Lors d'ajouts d'eau selon un rapport [eau]/[alcoxyde] de 100, la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ a été observée à partir de l'isopropoxyde de tellure [WEN02₍₁₎]. La phase $\text{TeO}_2 \beta$ a également été mise en évidence à partir de l'éthoxyde de tellure [WEN01₍₁₋₂₎]. Afin d'éviter la formation de précipités, ils ont déterminé l'effet de plusieurs modificateurs. Les principaux résultats obtenus par ces auteurs sont décrits ci-après.

- Synthèse à partir de l'éthoxyde de tellure.

L'utilisation d'acétylacétone, de 1,2-butanediol, d'acétoacétate d'éthyle, de 2-méthyl-2,4-pentanediol ou d'acide acétique n'a pas permis d'ajouter d'eau dans les solutions d'éthoxyde de tellure sans former de précipité. Les auteurs ont constaté que l'éthylène glycol

réagit avec l'alcoxyde pour former un complexe solide clair relativement stable à l'air qui se dissout, dans une certaine mesure, dans des solvants organiques [WEN98-99].

Des couches sont élaborées à partir de sols obtenus par ajout d'éthylène glycol et/ou du 1,2-propanediol à l'alcoxyde [WEN98-99-02₍₂₎], [HOD02]. Les films, obtenus par la méthode du trempé, sont transparents et homogènes après séchage à 120°C. Lors de calcinations, au-delà de 200°C, une coloration marron de plus en plus foncée est observée avec la température croissante. Au-delà de 360°C, la coloration diminue mais les films deviennent opaques, ce qui est attribué à la cristallisation de la phase TeO₂ α [WEN98].

Dans le cas de films contenant de l'oxyde de titane, ils ont observé la formation de tellure métallique due probablement à un environnement réducteur créé par la décomposition des groupements organiques. Le tellure métallique n'est plus observable au dessus de 450°C et des films minces amorphes sont obtenus. Après calcinations à 500 et 550°C, les films deviennent poreux et des grains de TeO₂ α, cristallisés selon des orientations préférentielles, sont observés. Pour des pourcentages molaires d'oxyde de titane de 10 à 35, en plus de la phase TeO₂ α, les phases TiO₂ rutile et TiTe₃O₈ sont également mises en évidence [HOD02], [WEN02₍₂₎]. Les propriétés optiques de ces films minces mesurées après calcination à 450°C, sont proches de celles des verres à base de TeO₂ obtenus par fusion suivie de trempe. Le léger décalage cependant observé de certaines valeurs est dû à une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non pontants causée par l'ajout de composés de Ti⁴⁺.

- Synthèse à partir de l'isopropoxyde de tellure.

Dans le cas de l'isopropoxyde de tellure, l'ajout d'acétylacétone, d'acétoacétate d'éthyle, de 2-méthyl-2,4-pentanediol ou d'acide acétique n'empêche pas la précipitation lors de l'addition d'eau [HOD00₍₁₋₂₎]. L'ajout de 1,3-propanediol ou d'acide nitrique permet d'obtenir des solutions stables à l'air pendant plusieurs jours.

Ces solutions permettent la réalisation de films minces dont le comportement en température est proche de celui des films élaborés à partir de l'éthoxyde de tellure. Les auteurs précisent que pour des concentrations en isopropoxyde de tellure bien supérieures à celles utilisées, les dépôts sont de mauvaise qualité. Ceci serait dû essentiellement à une stabilisation insuffisante de l'alcoxyde, conduisant à une précipitation de particules d'oxyde. Un abaissement de la concentration de l'alcoxyde entraîne une diminution de l'épaisseur des films corrélée à une décroissance des propriétés optiques. Afin d'obtenir des films d'épaisseur suffisante pour la

transmission en infrarouge, sans avoir recours à plusieurs dépôts, il est nécessaire d'accroître la stabilité des sols pour augmenter leur concentration [HOD00₍₂₎].

Des films minces contenant 10% en moles de TiO₂ et 10% en moles de PbO sont préparés en ajoutant du 1,3-propanediol à l'isopropoxyde de tellure. Ils sont homogènes et possèdent un indice de réfraction voisin de 2,1.

Lors des traitements thermiques des produits synthétisés à partir de l'éthoxyde et de l'isopropoxyde de tellure, les auteurs ont observé la formation successivement de tellure métallique et d'oxyde TeO₂ α. La formation de tellure métallique est due à l'atmosphère réductrice créée par décomposition des groupements organiques et son oxydation à plus haute température conduit à l'oxyde TeO₂ α.

Des synthèses à partir d'un composé de tellure (VI), [TeO₂(OEt)₂]_{11±1}, apparemment plus stable, ont aussi été réalisées [HOD01]. Les films obtenus à partir de ces sols sont homogènes, sans fractures et plus transparents que ceux élaborés avec les alcoxydes de tellure (IV).

En conclusion, les études antérieures ont montré que des films d'oxyde de tellure peuvent être obtenus par le procédé sol gel, à partir d'alcoxydes. Cependant cette technique n'est pas totalement satisfaisante et une meilleure maîtrise de l'hydrolyse de ces alcoxydes permettrait certainement d'obtenir des gels et des sols stables vis-à-vis de l'humidité et par conséquent de réaliser des dépôts de bonne qualité et d'épaisseur contrôlée.

Remarque : des tellures ont également été préparées par voie sol gel. Leur formation résulte généralement d'une réduction du tellure. Ainsi, des films de zircone contenant des nanoparticules de CdTe ont été préparés par voie sol gel et par trempage. Lors de la fabrication du sol, le tellure est introduit à partir d'oxyde de tellure dissout par chauffage dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, du glycérol et du méthoxyéthanol étant ensuite ajoutés. La formation des particules de CdTe au sein du film est alors obtenue par réduction du tellure [ZEL01]. Des verres borosilicatés contenant 10% en poids de microcristaux de tellure et de tellure de zinc ont également été préparés par voie sol gel à partir de H₆TeO₆ et par réduction du tellure (introduit dans l'état d'oxydation Te^{VI}) en Te⁰ à haute température et sous une atmosphère d'hydrogène [LI94₍₂₎]. Des poudres et des films à base de GeO₂, contenant 20% en moles d'oxyde de tellure et 1% d'erbium ont été produits en utilisant une

solution de $\text{Te}(\text{OEt})_4$ [BRU97]. Des particules de tellure de cadmium ont été obtenues par réduction, à 200-400°C, sous hydrogène, de CdTeO_3 calciné, amorphe ou cristallisé. Les particules de CdTeO_3 amorphes sont obtenues par hydrolyse d'un alcoxyde double de CdTe, préparé par réaction entre un acétate de cadmium et un alcoxyde de tellure en présence d'alcoxyde de sodium, dans l'éthanol [SAT00].

Ces travaux mettent en évidence la réduction des oxydes de tellure en tellure métallique sous une atmosphère réductrice, avec une réoxydation possible à plus haute température.

Références bibliographiques

- [ALC76] : N.W. Alcock, V.M. Tracy et T.C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2243-2246.
- [AYR88] : A. Ayral, *Etude de la gélification des solutions d'alcoxydes d'aluminium et de zirconium. Application à la précipitation contrôlée de particules d'alumine submicroniques*, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1988).
- [BIR99] : D.P. Birnie III, N.J. Bendzko, *Mat. Chem. Phys.*, 59 (1999) 26-35.
- [BLA99₁] : S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit et A. Chagraoui, *J. Mat. Sci.*, 34 [17] (1999) 4285-4292.
- [BLA99₂] : S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard et B. Frit, *J. Mat. Chem.*, 9 (1999) 1785-1788.
- [BLA00] : S. Blanchandin, *Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-WO_3 et $TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3$* , Thèse de l'Université de Limoges (2000).
- [BRA78] : D.C. Bradley, R.C. Mehrotra et D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978).
- [BRI90] : C.J. Brinker et G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [BRU97] : G. Brusatin, M. Guglielmi et A. Martucci, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [12] (1997) 3139-3144.
- [CHA00] : J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean et B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 1499-1507.
- [CHI00] : T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi et D.K. Christen, *Phys. C*, 336 (2000) 63-69.
- [DEX94] : J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau et J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids*, 170 (1994) 167-174.
- [DUT01] : M. Dutreilh-Colas, *Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ga_2O_3$ et TeO_2-Tl_2O-PbO* , Thèse de l'Université de Limoges (2001).
- [FAR96] : E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G. Le Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger et A. Ducasse, *J. Non-Cryst. Solids*, 203 (1996) 96-101.
- [HAO01] : A. Haoudi, P. Dhamelinourt, A. Mazzah, M. Drache et P. Conflant, *Int. J. Inorg. Mat.*, 3 (2001) 357-366.

- [HOD02] : S.N.B. Hodgson et L. Weng, *J. Mater. Sci*, 37 (2002) 3059-3066.
- [HOD01] : S.N.B. Hodgson et L. Weng, *Proc. Int. Congr. Glass*, Edinburgh, Ecosse, 2 (2001) 90-91.
- [HOD00₍₁₎] : S.N.B. Hodgson et L. Weng, *J. Non-Cryst. Solids.*, 276 (2000) 195-200.
- [HOD00₍₂₎] : S.N.B. Hodgson et L. Weng, *J. Sol Gel Sci. Tech*, 18 (2000) 145-158.
- [GUG88] : M. Guglielmi et G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 16-30.
- [JAC90] : T. Jaccon, *Poudres ultra-fines de zircon : synthèse par voie chimique en solution*, Thèse de l'Université de Limoges (1990).
- [LAA92] : I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard et L. Cot, *J. Solid State Chem.*, 98 (1992) 393-403.
- [LEC61] : J. Leciejewicz, *Z. Krist.*, 116 (1961) 345-353.
- [LEE97] : J.H. Lee, S.Y. Choi, C.E. Kim et G.D. Kim, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 3577-3585.
- [LI94₍₁₎] : G. Li, M. Nogami et Y. Abe, *J. Mater. Res.*, 9[9] (1994) 2319-2322.
- [LI94₍₂₎] : G. Li, M. Nogami et Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [11] (1994) 2885-2888.
- [LI95] : G. Li, M. Nogami et Y. Abe, *Phys. Rev. B.*, 51[21] (1995) 14930-14935.
- [LIN68] : O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 22[3] (1968) 977-982.
- [LIV98] : J. Livage, C. Sanchez et F. Babonneau, *Molecular precursor routes to inorganic solids dans Chemistry of advanced materials : an overview*, Edité par Wiley-VCH, New York (1998).
- [MAL99] : B. Malič, M. Kosec, K. Smolej et S. Stavber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 1345-1348.
- [MAR70] : C. Marcilly, P. Courty et B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 [1] (1970) 56-57.
- [MEH65] : R.C. Mehrotra et S.N. Mathur, *J. Indian Chem. Soc.*, 42[1] (1965) 1-4.
- [MEH83] : R.C. Mehrotra et R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London (1983).
- [MIR00] : A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J.C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas et B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 501-509.
- [PAP89] : P. Papet, N. Le Bars, J.F. Baumard, A. Lecomte et A. Dauterive, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 3850-3854.
- [PEC66] : M.P. Pechini, « *Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same*, brevet U.S. n°3 231 328, 25 janvier 1966.
- [PEC67] : M.P. Pechini, « *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor* », brevet U.S. n°3 330 697, 11 juillet 1967.
- [PIE92₍₁₎] : A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions Septima, Paris (1992).

- [PIE92₍₂₎] : A. Pierre, F. Duboudin, B. Tanguy et J. Portier, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 1200-1207.
- [PIE92₍₃₎] : A. Pierre, F. Duboudin, B. Tanguy et J. Portier, *J. Non-Cryst. Solids*, 147&148 (1992) 569-573.
- [POP86] : E.J.A. Pope et J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 87 (1986) 185-198.
- [ROS93] : S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, J. Portier, J. Dexpert-Ghys, et B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, 162 (1993) 244-252.
- [SAB97] : J.C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreilhat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez et E. Philippot, *J. Non-Cryst. Solids*, 132 (1997) 411-419.
- [SAN88] : C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 65-76
- [SAT00] : C. Satoh, Y. Ohtomo, K. Kawasaki et Y. Ozaki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 (2000) 650-655.
- [SEK92] : T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka et M. Tonokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 144 (1992) 128-144.
- [SIL96] : M.C. Silva, *Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zirconie sur les processus de cristallisation et de transformation de phase*, Thèse de l'Université de Limoges (1996).
- [STE49] : B. Stehlik, L. Balak, *collection Czech. Chem. Commun.*, 14 (1949) 595-607.
- [THO88] : P.A. Thomas, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 21 (1988) 4611-4627.
- [WEL75] : A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 58 (1975).
- [WEN02₍₁₎] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *J. Non-Cryst. Solids.*, 297 (2002) 18-25.
- [WEN02₍₂₎] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *Opt. Mat.*, 19 (2002) 313-317.
- [WEN01₍₁₎] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *Mat. Sci. Eng. B*, B87 (2001) 77-82.
- [WEN01₍₂₎] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *J. Mater. Sci.*, 36 (2001) 4955-4959.
- [WEN99] : L. Weng, S.N.B. Hodgson et J. Ma, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18 (1999) 2037-2039.
- [WEN98] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *Proc. of 18th Int. Congr. Glass*, San Francisco, U.S.A. (1998) 3154-3159.
- [WOR75] : T.G. Worlton et R.A. Beyerlein, *Phys. Rev. B*, 12[5] (1975) 1899-1907.
- [ZEL01] : M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, Y. Feldman, S.R. Cohen et R. Tenne, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 20 (2001) 153-160.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des protocoles que nous avons établis pour déterminer les conditions de préparation des précurseurs d'oxyde de tellure (sols, gels et précipités) à partir de l'isopropoxyde de tellure (nature des réactifs, protocole expérimental et paramètres de synthèse). Les différentes techniques de caractérisation de ces précurseurs sont présentées dans la seconde partie.

1. Préparation des précurseurs

L'alcoxyde utilisé dans nos travaux est l'isopropoxyde de tellure IV. Cet alcoxyde étant très réactif vis-à-vis de l'eau, les synthèses sont toujours effectuées en boîte à gants sous circulation d'air sec afin d'éviter la formation de précipités et toute hydrolyse incontrôlée.

La préparation de sols stables à l'humidité, quelle que soit la concentration en alcoxyde, et de gels nécessite la détermination des conditions permettant la maîtrise de la réactivité vis-à-vis de l'eau de cet alcoxyde.

L'ensemble des réactifs utilisés lors des synthèses est présenté dans le Tableau 3.

Produit	Formule	Marque	Pureté (%)
Isopropoxyde de tellure IV	$\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Alfa	99,9
2-propanol déshydraté	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Prolabo	>99,8
Eau bidistillée	H_2O		
Acide citrique *	$\text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	Aldrich	99
Acide acétique *	CH_3COOH	Prolabo	99,5
2-méthoxyéthanol *	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	Sigma	99,3
Acétylacétone *	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Prolabo	99
Acide chlorhydrique *	HCl	Prolabo	37

Tableau 3 : Différents réactifs utilisés (* : modificateurs utilisés).

Dans le but de limiter les risques de précipitation lors des synthèses, nous diluons préalablement l'isopropoxyde de tellure dans du 2-propanol déshydraté, la concentration de la solution mère étant alors de 1,1 mol/L. Cette solution sera appelée solution A. Nous avons choisi d'utiliser le 2-propanol afin d'éviter toute modification de l'alcoxyde par l'alcool de dilution (réaction (I-5), p.14 chapitre 1).

Pour définir les conditions de synthèse qui permettent d'obtenir des sols ou des gels, en évitant la formation de précipités, nous avons fait varier les trois paramètres suivants :

- la concentration finale en isopropoxyde de tellure, **Cf**, atteinte à la fin de la synthèse, après ajout de tous les réactifs,
- le rapport de la concentration en eau sur la concentration en isopropoxyde de tellure ou taux d'hydrolyse, **W**,
- le rapport de la concentration en modificateur sur la concentration en isopropoxyde de tellure ou taux de modificateur, **R**.

Les organigrammes, suivis lors des synthèses, sont présentés Figure 8 et Figure 9.

Pour la détermination de l'effet des modificateurs liquides : l'acétylacétone, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou le 2-méthoxyéthanol, le protocole utilisé est un protocole sol gel classique (Figure 8).

Nous prélevons tout d'abord un certain volume de la solution A d'isopropoxyde de tellure. Le 2-propanol est alors ajouté en quantité telle que la concentration finale en alcoxyde (Cf) soit atteinte à la fin de la synthèse. Le modificateur est alors additionné selon le rapport R. Finalement, l'eau, diluée dans du 2-propanol, est ajoutée pour atteindre la valeur W souhaitée. Le 2-méthoxyéthanol intervient dans la synthèse comme modificateur et solvant. Quant à l'acide acétique, des synthèses sont également effectuées selon le protocole de la Figure 8 mais sans addition directe d'eau.

A la fin de ces synthèses, les échantillons sont soit maintenus à température ambiante soit chauffés à 60°C.

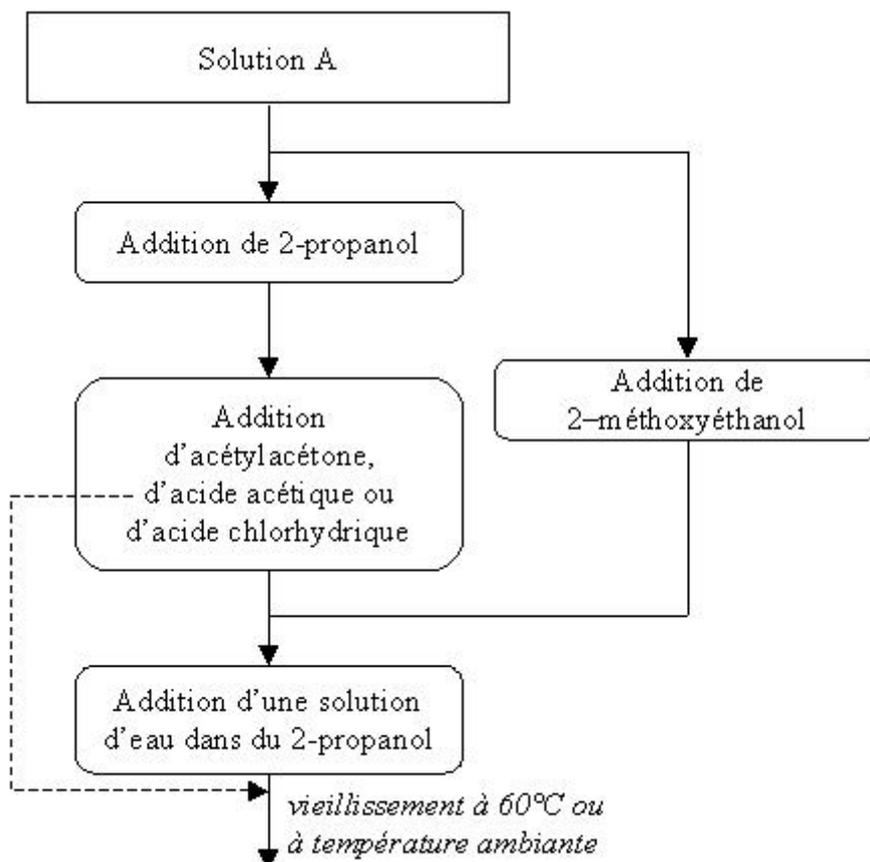


Figure 8 : Schéma représentatif des conditions d'élaboration lors de l'ajout d'acétylacétone, d'acide acétique, d'acide chlorhydrique ou de 2-méthoxyéthanol en tant que modérateur (solution A : solution d'isopropoxyde de tellure dans du 2-propanol).

Dans le cas de l'ajout d'acide citrique, seul réactif sous forme de poudre, le protocole expérimental suivi est présenté Figure 9. L'ajout de l'acide citrique directement dans la solution A d'isopropoxyde de tellure conduit à sa très bonne dissolution. Les sols sont ensuite placés à 60°C.

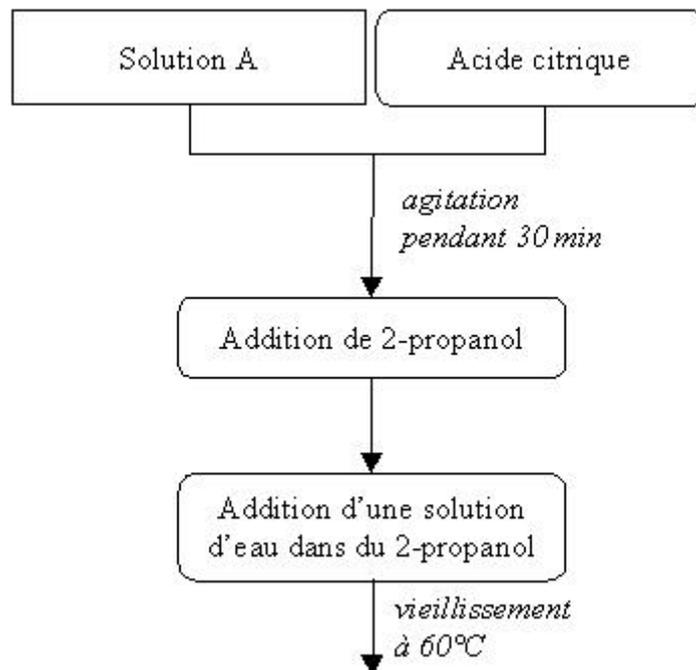


Figure 9 : Schéma représentatif des conditions d'élaboration lors de l'ajout d'acide citrique en tant que modérateur (solution A : solution d'isopropoxyde de tellure dans du 2-propanol).

2. Méthodes d'analyse

2.1. Diffusion centrale des rayons X (DCRX)

La diffusion centrale des rayons, initialement formalisée par Guinier en 1937, est une technique sensible aux hétérogénéités de densité électronique de dimension colloïdale présentes au sein d'un échantillon, solide ou liquide.

Cette technique est généralement bien adaptée et très employée pour la caractérisation à une échelle nanométrique de précurseurs issus de la voie sol gel, compte tenu de la taille des hétérogénéités et du milieu liquide dans lequel elles se développent. Plus particulièrement, elle permet d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de croissance des structures macromoléculaires ou colloïdales qui conduisent à la gélification et sur la microstructure des gels.

2.1.1. Principe

Considérons tout d'abord le cas d'un objet solide, de forme quelconque, de volume V et de surface extérieure S . Lorsque cet objet est irradié avec un faisceau monochromatique de rayons X, chaque électron de l'objet réémet des ondes secondaires sphériques. Dans le domaine angulaire considéré, toutes ces ondes diffusées ont la même intensité et sont cohérentes. Elles ne diffèrent que par leur déphasage, ϕ , fixé par la position géométrique des électrons dans l'objet.

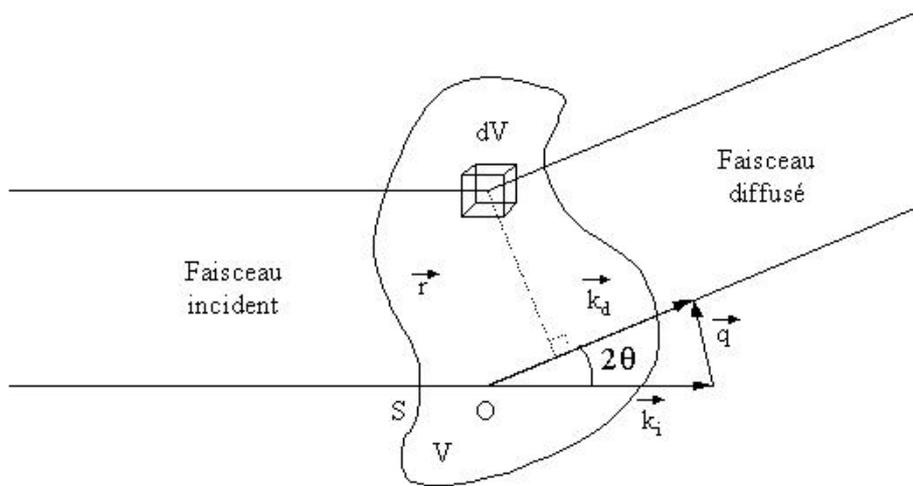


Figure 10 : Schéma de principe de la diffusion centrale des Rayons X. \vec{k}_d et \vec{k}_i sont les vecteurs d'ondes, de module $2\pi/\lambda$, décrivant respectivement l'onde diffusée et incidente, \vec{r} le vecteur positionnant l'élément de volume considéré par rapport à une origine arbitraire O .

L'amplitude totale, $A(\vec{q})$, diffusée dans la direction définie par le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ (dont le module vaut $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$, où 2θ est l'angle entre les faisceaux incident et diffusé), est la somme de toutes les amplitudes diffusées par tous les électrons de tous les atomes contenus dans l'échantillon analysé. Le nombre d'électrons étant très important, l'introduction de la notion de densité électronique $\rho(\vec{r})$ permet de remplacer la sommation de toutes les ondes diffusées par une intégration sur l'ensemble du volume irradié. Ces ondes diffusées, toutes de même intensité, sont représentées par le terme $e^{i\phi} = e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$. L'amplitude totale de diffusion d'un élément de volume élémentaire contenant $\rho(\vec{r})dV$ électrons s'écrit alors:

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (1)$$

Cette amplitude apparaît comme une transformée de Fourier à trois dimensions de la distribution de densité électronique dans l'objet. Toutefois, elle n'est pas mesurable expérimentalement mais il est possible de calculer l'intensité diffusée qui est égale au produit de $A(\vec{q})$ par son complexe conjugué :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \times A^*(\vec{q}) = \iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (2)$$

Cette intégrale de Fourier fait intervenir les distances relatives $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ de toutes les paires de points du milieu.

Pour résoudre cette équation, il est pratique de procéder en deux étapes. La première étape consiste à réaliser la somme sur toutes les paires de points correspondant à une même distance relative $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ constante. Une fonction de corrélation, $G(\vec{r})$ [DEB49], est ainsi introduite :

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{V} \iiint_V \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) d^3\vec{r} = \langle \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \rangle \quad (3)$$

avec $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \text{constante}$.

Elle exprime la corrélation entre les densités électroniques ρ , mesurées en deux points séparés de \vec{r} , moyennée sur le volume irradié V . Cette fonction $G(\vec{r})$ est liée à la structure des objets diffusants et rend compte des fluctuations de densité électronique.

La seconde étape consiste à faire la somme sur toutes les distances relatives en tenant compte du terme de déphasage. L'expression de l'intensité diffusée devient :

$$I(\vec{q}) = V \iiint_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (4)$$

Si le système est supposé statistiquement isotrope, le terme de phase peut être remplacé par sa valeur moyenne prise sur toutes les directions et exprimé par la formule de Debye. L'intensité diffusée s'écrit alors sous la forme :

$$I(q) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (5)$$

La fonction de corrélation $G(r)$ est alors obtenue par transformée de Fourier inverse :

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{(qr)} dq \quad (6)$$

Cette transformée de Fourier fait qu'il y a réciprocity entre les deux espaces. Toute dimension r , dans l'espace direct, est ainsi associée à un vecteur q dans l'espace réciproque par la relation $q=2\pi/r$. De plus, un certain nombre d'informations peuvent être extraites, sans émettre la

moindre hypothèse sur la forme ou la nature des entités diffusantes, lorsque q tend vers 0 ou l'infini.

2.1.1.1. Rayon de giration

Le développement limité au second ordre du facteur de Debye de la relation générale (5) conduit à exprimer l'intensité diffusée sous la forme :

$$I(q) \approx V^2 \cdot (1 - \frac{q^2}{3} \cdot f(G(r)/V) + \dots) \text{ quand } q \rightarrow 0 \quad (7)$$

A. Guinier [GUI55] a alors introduit la notion de rayon de giration car l'expression $f(G(r)/V)$ est strictement analogue à la définition d'un rayon de giration en mécanique. Dans le cas de la diffusion centrale, ce rayon de giration ou rayon quadratique moyen R_g , représente la moyenne des carrés des distances au centre de gravité, la densité électronique jouant le rôle de masse. Lorsque q tend vers 0, l'intensité s'écrit alors :

$$I(q) \approx V^2 (1 - \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3} + \dots) \quad (8)$$

et est plus communément formulée selon :

$$I(q) \approx I(0) \cdot e^{-\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}} \quad (9)$$

Cette approximation a été établie sans émettre la moindre hypothèse sur la forme des entités diffusantes. Tant que l'anisotropie de forme de ces dernières n'est pas trop élevée, elle reste valide [GUI55], [GLA82] et le rayon de giration demeure représentatif de leur taille. Le rayon de giration est relié aux paramètres géométriques de formes simples possédant une symétrie particulière comme un ellipsoïde, un prisme ou un cylindre. Dans le cas de particules diffusantes de symétrie sphérique de rayon a , ce dernier s'obtient à partir du rayon de giration en introduisant un facteur correctif :

$$a = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (10)$$

Le rayon de giration est déterminé expérimentalement en traçant le logarithme de l'intensité en fonction de q^2 ($\ln I(q) = f(q^2)$). Près du zéro angulaire, une partie linéaire est observée et sa pente est égale à $-\frac{1}{3} R_g^2$.

2.1.1.2. Loi de Porod

Lorsque q augmente, la courbe de diffusion s'écarte de l'approximation de Guinier. Elle révèle alors l'influence de la forme des entités diffusantes puis celle de leur surface. En effet, lorsque q augmente, la valeur de r dans l'espace direct diminue ($q = 2\pi/r$) et atteint alors la taille de la particule puis lui est inférieure. C'est alors la surface de la particule qui engendre un signal de diffusion et nous entrons dans le domaine de Porod.

La loi de Porod [POR82] a été établie avec un raisonnement similaire à celui de l'établissement du rayon de giration. Lorsque q tend vers l'infini, r tend alors vers 0 et la fonction de corrélation $G(r)$ peut être développée en séries dont les 2 premiers termes sont connus, $G(r) \approx 1 - \frac{S}{4V}r + \dots$. L'intégrale (5) donnant l'intensité diffusée est ensuite calculable et Porod a montré que l'intensité diffusée évolue selon une loi de puissance en q^{-4} :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (11)$$

L'intensité diffusée dans ce domaine ne dépend que de la surface externe de l'objet diffusant. Cette loi est observée aussi bien dans des systèmes particuliers dilués, denses que dans des systèmes non particuliers à la seule condition que les interfaces soient nettes, lisses et bien définies.

A partir de cette formule, la surface spécifique peut être extraite.

Au delà de ces informations de taille et d'interfaces, les considérations générales précédemment exposées démontrent l'importance de la fonction de corrélation au regard des précieuses informations microstructurales qu'elle contient. En théorie, il est possible d'analyser la courbe d'intensité diffusée, enregistrée autour du faisceau incident en fonction de l'angle 2θ de diffusion, par transformée de Fourier inverse et d'obtenir cette fonction de corrélation qui contient tous les renseignements portant sur la taille, la forme, le volume, la quantité et la surface spécifique d'entités diffusant indépendamment les unes des autres. Ce type d'analyse est particulièrement efficace pour la caractérisation d'objets biologiques ou macromoléculaires, identiques entre eux et dont il est possible d'adapter la concentration sans modifier leurs caractéristiques.

Toutefois, dans le cas des matériaux inorganiques, les hypothèses précédentes ne sont que très rarement vérifiées, sauf pour certaines suspensions colloïdales. En effet, les entités diffusantes sont le plus souvent polydisperses, inhomogènes et en interaction ce qui annihile toute tentative de transformée de Fourier inverse, comme cela se produit notamment dans le domaine des précurseurs. De plus, ce traitement dépend beaucoup du rapport signal sur bruit

et des extrapolations dues au fait que le domaine de vecteur de diffusion exploré est nécessairement borné, induisant une erreur systématique sur l'ensemble des points de la fonction de corrélation.

C'est pourquoi, pour analyser les courbes de diffusion, nous devons généralement faire appel à des modèles tenant compte d'hypothèses liées à la taille, à la forme des entités et aux interactions qui peuvent exister entre elles. Les modèles et notions que nous avons utilisés pour interpréter les courbes de diffusion sont présentés ci-après.

2.1.1.3. Cas d'une collection de particules.

La fonction de corrélation, puis la courbe d'intensité diffusée, ont donc été calculées pour plusieurs formes élémentaires possédant une symétrie particulière comme un ellipsoïde, un prisme ou un cylindre [GUI55], [GLA82]. Le cas le plus simple est celui d'une particule sphérique, de diamètre d , de volume V , de densité électronique homogène ρ , et plongée dans un milieu de densité ρ_0 . Son intensité diffusée I_p , égale au carré de l'amplitude, est proportionnelle à son facteur de forme $P(q)$, et a été calculée par Rayleigh :

$$I_p(q) = A(q)^2 = (\rho - \rho_0)^2 \cdot V^2 \cdot \left(3 \frac{\sin\left(q \frac{d}{2}\right) - \left(q \frac{d}{2}\right) \cos\left(q \frac{d}{2}\right)}{\left(q \frac{d}{2}\right)^3} \right)^2 = (\rho - \rho_0)^2 \cdot P(q) \quad (12)$$

Dans un diagramme $\ln I(q) = f(\ln(q))$, l'intensité diffusée aux très petits angles, c'est à dire dans le domaine de Guinier ($q < 2\pi/d$), présente un plateau significatif d'une seule longueur de corrélation qui correspond au rayon de la particule. Aux grands angles ($q > 2\pi/d$), la courbe présente des oscillations amorties de période $2\pi/d$ dont l'enveloppe suit la loi de Porod.

Dans le cas d'un ensemble de particules identiques, l'intensité diffusée est égale à l'intensité diffusée par une particule multipliée par leur nombre si aucune corrélation n'existe entre elles, ce qui est le cas des systèmes dilués. De même, dans le cas d'un ensemble de particules de tailles différentes, l'intensité diffusée est la somme des intensités diffusées par chaque particule. La polydispersité en taille affecte alors la détermination du rayon de giration. De plus, elle atténue très fortement ou élimine les oscillations du domaine de Porod. Une forte polydispersité modifie l'exposant de Porod qui prendra des valeurs supérieures à -4 [SCH86].

Si la concentration en particules augmente, des effets d'interférences sont attendus. Un terme de déphasage supplémentaire prenant en compte les positions relatives r_j des N particules est alors introduit dans le calcul de l'amplitude diffusée :

$$A(q) = \sum_1^N A_j(q) \cdot e^{-iqr_j} \quad (13)$$

L'intensité diffusée est toujours égale à l'amplitude fois l'amplitude conjuguée, moyennée sur toutes les directions :

$$I(q) = A(q) \cdot A^*(q) = \left\langle \sum_{j,k} A_j(q) \cdot A_k^*(q) \cdot e^{-iq(r_j - r_k)} \right\rangle \quad (14)$$

Si les particules sont sphériques, toutes identiques, et que nous utilisons la relation de Debye, l'expression de l'intensité diffusée devient :

$$I(q) = N \cdot A^2(q) \cdot \left(1 + \frac{2}{N} \cdot \sum_{j \neq k} \frac{\sin(qr_{jk})}{(qr_{jk})} \right) \quad (15)$$

Cette intensité diffusée est alors habituellement écrite :

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (16)$$

où $P(q)$ est le facteur de forme des particules et $S(q)$ est le facteur de structure, caractéristique de la façon dont ces particules sont disposées les unes par rapport aux autres. Dans ces systèmes concentrés, la présence des corrélations entre les positions des particules diffusantes induit la présence d'un maximum d'intensité diffusée pour une valeur non nulle de q . Différents modèles plus ou moins compliqués permettent le calcul complet de $S(q)$. Néanmoins, de façon très simple et sans aucune hypothèse, la position q_m de ce maximum est associée à la distance moyenne ξ entre premiers voisins avec $\xi = 2\pi/q_m$ et donne la répartition spatiale des particules. La détermination du rayon de giration au-delà de ce pic d'interférences conduit bien souvent à une valeur erronée.

Lorsque la concentration augmente encore ou lorsque la stabilisation est insuffisante, les particules ont une forte probabilité de se rencontrer et de s'agréger. En ce qui concerne le procédé sol-gel, les transformations chimiques des précurseurs, de type hydrolyse-condensation, se traduisent par l'apparition de particules de taille nanométrique qui s'agrègent entre elles sous forme d'amas. Dans les deux cas, l'hypothèse de particules distinctes n'est plus vérifiée et une description en termes d'agrégats fractals est alors nécessaire, conduisant au modèle le plus efficace pour décrire, par exemple, la structure des gels ou des aérogels.

2.1.1.4. Diffusion par un objet fractal.

Un objet fractal se caractérise par une distribution de masse qui suit une loi de puissance $M(r) \propto r^{D_f}$, D_f étant la dimension fractale (Figure 11). La variation de densité électronique correspondante est $\rho(r) \propto r^{D_f-3}$ et par transformée de Fourier, il a été rapidement établi que la courbe d'intensité diffusée par un objet fractal doit se comporter en q^{-D_f} sur un certain domaine de vecteurs de diffusion [SCH88].

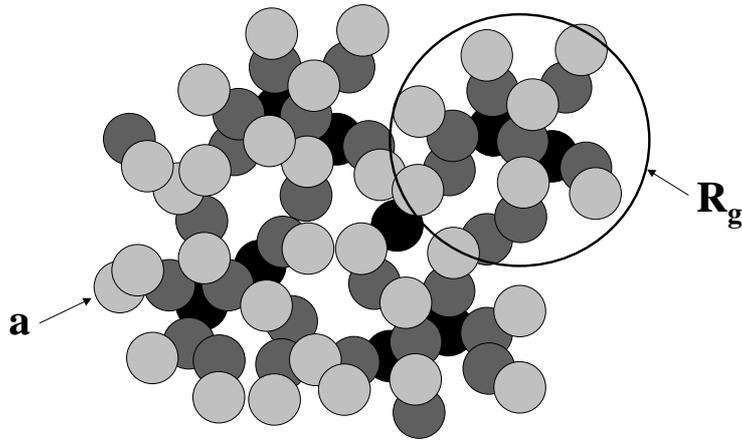


Figure 11 : Schéma d'un objet fractal.

Le calcul complet de la courbe de diffusion d'un agrégat fractal isolé, constitué de particules élémentaires de rayon a , a été effectué par Chen et Teixeira [CHE86], [TEI88]. Il se résume à celui de son facteur de structure $S(q)$ dont l'expression analytique pour un agrégat isolé est la suivante :

$$S(q) = 1 + \frac{1}{(qa)^{D_f}} \frac{D_f \Gamma(D_f - 1)}{\left(1 + \frac{1}{(q\xi)^2}\right)^{(D_f - 1)/2}} \sin[(D_f - 1)\arctan(q\xi)] \quad (17)$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma et ξ est la taille de l'agrégat, ou encore la distance au-delà de laquelle les corrélations fractales cessent.

Pour des vecteurs de diffusion inférieurs à $q = 2\pi/\xi$, nous retrouvons le domaine de Guinier, le rayon de giration pouvant être relié à la taille réelle ξ de l'agrégat [HAS94]. Pour les valeurs élevées du vecteur de diffusion, $S(q)$ tend vers 1 et l'intensité diffusée évolue selon le facteur de forme $P(q)$, des entités élémentaires qui constituent l'agrégat fractal. Si la surface des entités élémentaires est parfaitement définie et lisse, l'intensité décroît suivant une loi de

puissance en q^{-4} dans ce domaine de Porod. Dans le domaine des vecteurs de diffusion intermédiaires, c'est à dire $\frac{2\pi}{\xi} < q < \frac{2\pi}{a}$, $S(q)$ se comporte en q^{-Df} et $P(q)$ est quasiment constant, l'intensité diffusée présentant aussi ce comportement en q^{-Df} . La dimension fractale peut ainsi être facilement déterminée.

Comme le montre la Figure 12, la courbe de diffusion centrale d'un objet fractal présentera trois domaines : domaine de Guinier, domaine des corrélations fractales (valeurs intermédiaires de q) et domaine de Porod.

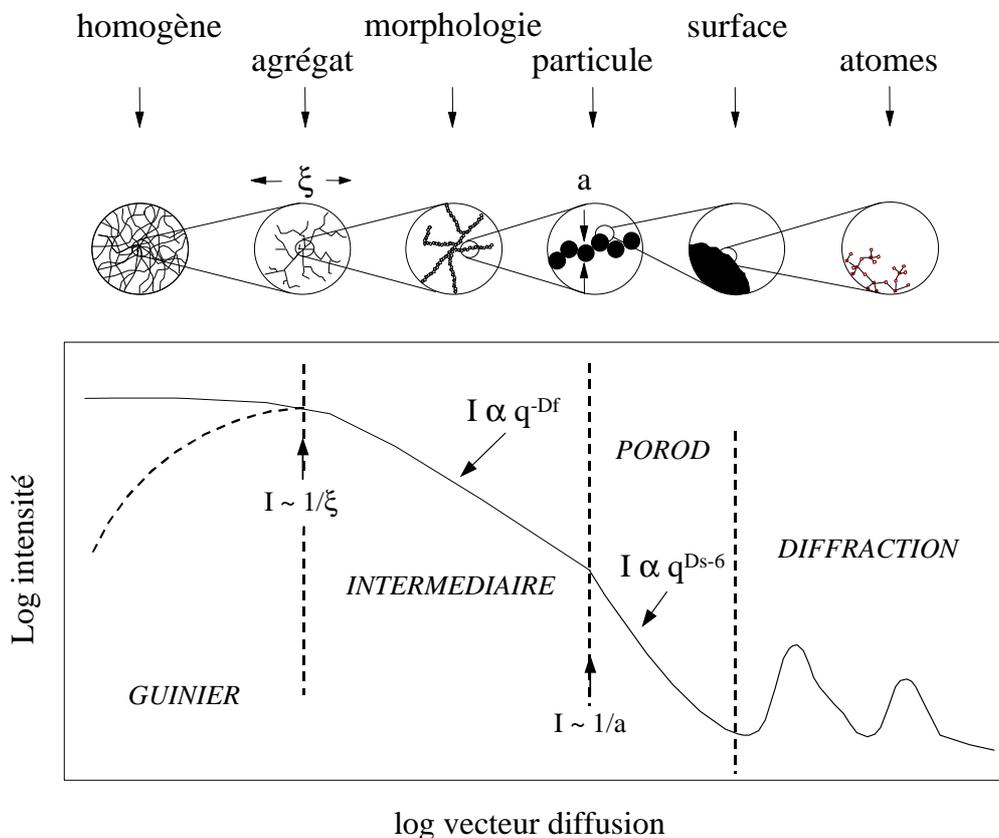


Figure 12 : Courbe de diffusion aux petits angles pour une structure formée d'agrégats non corrélés de taille ξ et constitués d'entités élémentaires de rayon a , la partie en pointillés fait apparaître un maximum qui correspond à une structure formée des mêmes agrégats mais corrélés.

Dans le cas d'un ensemble d'agrégats fractals accolés, l'expression (17) n'est plus valide pour des valeurs de $q \leq 2\pi/\xi$. En effet, elle a été déterminée en utilisant la fonction de corrélation $g(r)$ qui ne peut être déterminée que par simulation numérique dans ce cas. Un maximum de $g(r)$ est alors observé autour de $r \approx \xi$, ce qui décrit la région de faible densité locale à la périphérie des agrégats et se traduit par un maximum de l'intensité diffusée au voisinage de

$q \approx 2\pi/\xi$. ξ correspond alors à la dimension au-delà de laquelle les corrélations fractales cessent et mesure la distance moyenne entre deux agrégats contigus.

Finalement, certaines conditions chimiques d'agrégation conduisent à la formation de particules denses présentant une "rugosité" de surface. De la même façon que pour un fractal de masse, on peut définir une dimension fractale de surface D_s , comprise entre 2 et 3, caractérisant ces interfaces "rugueuses". Bale et Schmidt [BAL84] ont montré que l'intensité diffusée se met sous la forme :

$$I(q) \propto q^{D_s-6} \quad (18)$$

ce qui conduit, sur un diagramme $\ln I(q) - \ln q$, à des pentes comprises entre -3 et -4 . Pour une interface lisse, la dimension de la surface est la dimension euclidienne 2 et on retrouve bien la loi de Porod.

2.1.2. Conditions expérimentales

L'appareillage utilisé a été réalisé au laboratoire par A. Lecomte et A. Dauger [DAU91]. Actuellement, la source de rayons X est un générateur à anode tournante en cuivre de 12kW fonctionnant à 45kV-134mA avec une taille de faisceau de 0.5 mm*1 mm. La longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ du faisceau incident, est sélectionnée par un monochromateur à quatre réflexions sur des monocristaux de germanium taillés en U, de type Bartels. Les réflexions sur les plans (220) permettent d'obtenir un faisceau dont les caractéristiques sont les suivantes : très faible divergence équatoriale, 6.10^{-5} radians, et une dispersion spectrale, $\Delta\lambda/\lambda = 1,4.10^{-4}$. L'utilisation des plans (440) améliore ces performances d'un facteur 2 mais entraîne une réduction de l'intensité d'un facteur 30. L'excellente qualité du faisceau est donc obtenue au détriment de l'intensité mais l'utilisation d'un générateur à anode tournante a permis de compenser en partie cet inconvénient.

Les échantillons liquides sont placés dans une cellule hermétique dont la transparence aux rayons X est assurée par des fenêtres en kapton. Son étanchéité et l'épaisseur de l'échantillon sont garanties par un joint-entretoise.

Le détecteur est un détecteur linéaire à localisation. Son utilisation permet d'enregistrer simultanément l'ensemble du diagramme de diffusion et de s'affranchir de toute variation d'intensité du faisceau incident. La distance entre l'échantillon et le détecteur est de 0,5 m pour couvrir un domaine des valeurs du vecteur de diffusion q , de 0,08 à 4 nm^{-1} . Une enceinte

à vide placée sur tout le trajet du faisceau permet d'éviter toute diffusion ou absorption par l'air.

L'intensité est corrigée des éventuelles diffusions parasites et normée par rapport à l'absorption de l'échantillon selon une procédure standard [GLA82].

Les courbes de diffusion centrale des rayons X ainsi obtenues, ont été traitées en réalisant des simulations avec le modèle du facteur de structure, $S(q)$ établi par J. Teixeira, l'expression du facteur de forme, $P(q)$, est celle de Rayleigh, établie pour des particules sphériques.

2.2. Diffraction des rayons X

2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre

Nous avons caractérisé par diffraction des rayons X les différents produits à base de TeO_2 , obtenus à partir des sols, gels et précipités séchés ou calcinés. Au-delà de la détermination des phases cristallines en présence, nous avons également effectué une évaluation de la taille des grains et des microdéformations en étudiant la largeur intégrale des raies de diffraction. La méthode utilisée est présentée ci dessous.

2.2.1.1. Evaluation de la taille des cristaux et des microdéformations par diffraction des rayons X

D'une manière générale, la forme globale des raies de diffraction résulte de l'effet de la taille et des microdéformations des domaines cohérents de diffraction, des fautes d'empilement ainsi que de l'effet dû à l'appareillage.

L'étude de ces effets s'est développée essentiellement au cours de la deuxième partie du vingtième siècle grâce à l'amélioration des appareils de diffraction des rayons X et au développement de l'informatique qui est devenu largement accessible et beaucoup plus performante depuis la fin des années 80.

Trois méthodes ont été établies pour extraire la taille des grains et des microdéformations par analyse du profil des raies [GUI02] :

- la méthode de la largeur intégrale introduite dès 1918 par P. Scherrer et généralisée notamment par A.R. Stokes et A.J.C. Wilson,

- l'étude de la variance de la distribution d'intensité proposée par M. Tournarie puis A.J.C. Wilson,
- la décomposition du profil de la raie en une série de Fourier introduite par F. Bertaut en 1949 puis développée par B.E. Warren et A.L. Averbach.

Nous présenterons uniquement la méthode de la largeur intégrale que nous avons utilisée lors de notre étude. Les autres méthodes, bien que plus précises car ne nécessitant pas d'approximation, n'ont pas été utilisées au vu du recouvrement d'un nombre important de raies dû à la coexistence fréquente de plusieurs phases.

L'appareillage induit également un élargissement des raies qui doit être retranché. Nous présenterons donc, préalablement à la méthode de la largeur intégrale, les étapes permettant d'extraire le profil pur de l'échantillon.

2.2.1.1.1. Détermination de la fonction d'appareil

Afin d'éliminer la contribution des aberrations instrumentales à l'élargissement des raies, nous déterminons la fonction de résolution de l'appareil, correspondant à l'évolution angulaire de la contribution de l'appareil à la largeur des raies. Pour cela, nous mesurons l'évolution de la largeur des raies d'un échantillon supposé parfait et nous attribuons cet élargissement à l'appareil. La forme prise par cette fonction dépend de la géométrie du montage de diffraction utilisé. Une relation générale traduisant le comportement de la plupart des diffractomètres a été établie, à partir de considérations empiriques, par Caglioti et al [CAG58]. Cette relation, connue sous le nom de polynôme de Caglioti, s'exprime de la façon suivante :

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (19)$$

H étant la largeur à mi-hauteur, θ l'angle de diffraction et les valeurs de U, V et W étant des grandeurs intrinsèques de l'appareil.

La fonction de l'appareil a été déterminée à partir d'un échantillon de $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [DEN91].

2.2.1.1.2. Extraction du profil pur

Le profil d'un pic expérimental $h(x)$ peut être considéré comme résultant de la convolution du profil instrumental avec celui de l'échantillon :

$$h(x) = g(x) * f(x) \quad (20)$$

avec $g(x)$, la contribution de l'intensité diffractée due aux aberrations instrumentales et $f(x)$, la distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon.

Si g et f sont des fonctions de Voigt, la fonction résultante h est une fonction de Voigt et les relations suivantes sont vérifiées :

$$\beta_L^h = \beta_L^f + \beta_L^g \quad (21)$$

et

$$(\beta_G^h)^2 = (\beta_G^f)^2 + (\beta_G^g)^2 \quad (22)$$

où β_L et β_G sont les largeurs intégrales des composantes lorentzienne (fonction de Cauchy) et gaussienne des fonctions de Voigt.

La largeur intégrale pure est ensuite obtenue par recombinaison en appliquant la loi suivante qui lie la largeur d'une fonction de Voigt à ses différentes composantes :

$$\beta = \frac{\beta_G \times \exp(-k^2)}{1 - \operatorname{erf}(k)} \quad (23)$$

avec

$$k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G} \quad (24)$$

Après extraction du profil pur, la méthode de la largeur intégrale permet de séparer les différentes contributions de la taille et des microdéformations.

2.2.1.1.3. Méthode de la largeur intégrale

La largeur intégrale des raies diffractées par des cristaux contenant des défauts volumiques s'écrit [GUI02] :

- dans le cas d'un effet de taille

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos\theta} \quad (25)$$

ou

- dans le cas d'un effet de microdéformation

$$\beta = \eta \tan\theta \quad (26)$$

Avec L : la dimension apparente des cristallites,

η : la microdéformation apparente,

λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé et,

θ : l'angle de diffraction.

Dans la plupart des cas, ces effets interviennent simultanément. Williamson et Hall ont proposé en 1953 [WIL53] une méthode simple pour les séparer.

Tracé de Williamson et Hall

Cette méthode suppose que les deux effets de taille et de microdéformations sont d'origine purement lorentzienne (distribution d'intensité correspondant à des fonctions de Lorentz). Cette hypothèse n'est généralement pas vérifiée. Toutefois, elle permet de détecter si les effets d'élargissement ont pour origine la taille et/ou les distorsions, de façon simple. En effet, le produit de convolution de deux fonctions lorentziennes est une fonction lorentzienne et la largeur résiduelle est la somme des largeurs élémentaires induites par chacun des effets :

$$\beta_p = \beta^T + \beta^D \quad (27)$$

avec β_p , la largeur intégrale pure

$\beta^T = \lambda/(L \cos\theta)$, la largeur intégrale liée à la taille

$\beta^D = \eta \tan\theta$, la largeur intégrale liée aux distorsions de réseau

soit
$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos\theta} + \eta \tan\theta \quad (28)$$

ou
$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \eta \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (29)$$

or
$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{d^*}{2} \quad (30)$$

Si on note $\beta^* = (\beta \cos\theta)/\lambda$, alors l'équation 29 devient, dans le réseau réciproque :

$$\beta^* = \frac{1}{L} + \frac{\eta}{2} d^* \quad (31)$$

Le tracé de β^* en fonction de d^* donne une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de la taille et la pente à la valeur des microdéformations. Le tracé de tels diagrammes permet donc la séparation des effets de taille et de microdéformation, à partir des profils purs (l'élargissement dû à l'appareil étant séparé). Ce tracé est connu sous le nom de tracé de Williamson et Hall.

L'utilisation des fonctions de Voigt pour affiner les diagrammes de diffraction des rayons X et par suite l'utilisation de ce tracé se justifie par le fait que, bien que les élargissements de raies dus à des défauts structuraux volumiques ne correspondent généralement pas à des distributions lorentziennes, il est généralement admis que les profils des raies qui leurs sont associées évoluent entre une gaussienne et une lorentzienne.

A partir de cette hypothèse, J.I. Langford [LAN78], [LAN92] a proposé une méthode qui permet de déterminer la contribution de la taille des grains et celle des microdéformations, celles ci étant respectivement indépendantes et dépendantes de l'ordre de diffraction.

Tracé de Williamson et Hall modifié

En admettant que chacun des défauts induit une distribution voigtienne de l'intensité, le profil observé pour chaque raie est une fonction de Voigt obtenue par la convolution de chacune des voigtienues élémentaires. Les équations (21) et (22) sont alors vérifiées.

Par analogie aux travaux de G.K. Williamson et W.H. Hall, J.I. Langford a proposé de tracer l'évolution de la partie lorentzienne de la largeur β_{fL} , en fonction de d^* et d'autre part l'évolution du carré de la partie gaussienne β_{fG} , en fonction de $(d^*)^2$. L'ordonnée à l'origine et la pente des droites permettent d'évaluer respectivement les contributions gaussienne et lorentzienne de la taille des grains et des microdéformations. La valeur de la largeur intégrale correspondant à l'effet de taille β_S est obtenue par recombinaison des valeurs de β_{fL} et β_{fG} à l'ordonnée à l'origine, selon les relations (23) et (24) avec $k = \beta_{SL}/(\sqrt{\pi}\beta_{SG})$ et la taille moyenne des grains est égale à $1/\beta_S$. Les pentes des droites étant égales à $\eta_L/2$ et $(\eta_G/2)^2$, la valeur moyenne de η est également obtenue par recombinaison selon les relations (23) et (24) avec $k = \eta_L/(\sqrt{\pi}\eta_G)$.

Lors de nos études, nous vérifierons tout d'abord s'il existe un élargissement des raies dû à l'échantillon par comparaison à l'élargissement intrinsèque de l'appareil. Après extraction du profil pur, nous réaliserons alors le tracé de Williamson et Hall modifié.

2.2.1.2. Conditions expérimentales

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés sur un montage conçu et mis au point au laboratoire [MAS98₍₁₎]. Ce diffractomètre, de type Debye-Scherrer, se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé, opérant à 40 kV et 30 mA, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz prétaillée, courbe, permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ et d'un détecteur à localisation courbe Inel d'ouverture angulaire de 120° . L'échantillon plan est positionné au centre du cercle de détection et est irradié sous incidence fixe, typiquement de 10° . Les diagrammes de diffraction sont obtenus en réflexion asymétrique.

Pour le traitement des données nous utilisons le logiciel « Peakoc », qui est un logiciel de simulation des diagrammes pic par pic [MAS98₍₂₎].

2.2.2. Thermodiffraction

Les produits obtenus après séchage des sols, des gels et des précipités sont caractérisés par thermodiffraction. Le diffractomètre, de type Siemens D5000, est équipé d'une chambre en température Anton Parr (HTK10) et d'un détecteur linéaire à localisation Elphyse permettant une acquisition simultanée sur 14° . Le porte échantillon servant d'élément chauffant est en platine. Le rayonnement utilisé est issu de l'anticathode en cuivre (Cu K α) d'un tube scellé et traverse un filtre en nickel. L'échantillon, déposé sous forme de poudre, est chauffé à différentes températures. La vitesse de montée en température entre chaque palier de température est de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont enregistrés après un recuit de 10 minutes, à chaque température, ce qui permet une homogénéisation de la température sur l'ensemble de l'échantillon. L'intervalle angulaire en 2θ est compris entre 14° et 90° , avec un pas d'acquisition de $0,029^\circ$ et une durée d'acquisition par diagramme de 15 min.

2.3. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Les différents précurseurs, xérogels et précipités secs, sont caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées, sous un balayage d'air reconstitué.

Les différents phénomènes thermiques et les variations de masse sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil de type Netzch STA 409. Les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine munis d'un couvercle percé permettant la circulation des gaz. Les expérimentations sont réalisées de 40 à 550°C et exceptionnellement à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

2.4. Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre à infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de type Perkin Elmer « spectrum one ». Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 à 4000 cm⁻¹.

Les échantillons sont préparés selon deux méthodes dépendant de leur nature, solide ou liquide :

- Dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant, à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1mg de l'échantillon ($\approx 0,3\%$). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.
- Pour les échantillons liquides ou contenant des solvants (sols, gels et réactifs autres que l'acide citrique), nous prélevons environ trois gouttes que nous plaçons dans une cellule constituée de deux lames de KBr plaquées entre deux lames métalliques possédant un orifice pour permettre le passage du faisceau. Les prélèvements ont été effectués en boîte à gants afin d'éviter toute hydrolyse due à l'humidité ambiante.

Dans le cas des sols ou des gels, constitués de plusieurs produits, l'analyse de chaque mode de vibration n'est pas réalisable, en raison de la richesse des spectres et de la modification possible des bandes de vibrations d'un composé par son environnement. Les spectres infrarouges sont alors interprétés en s'appuyant sur les spectres des réactifs seuls et dans certains cas de ceux de mélanges de deux réactifs.

Pour l'attribution des bandes de l'ester pouvant se former entre l'acide acétique et le 2-propanol, le mélange de ces deux réactifs a également été réalisé en favorisant leur réaction. Le suivi en fonction du temps permet une étude qualitative des effets.

2.5. Microscopie électronique à balayage

Les sols, les gels et les précipités sont observés, après séchage, par microscopie électronique à balayage. L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 à source à émission thermoélectronique en tungstène. Les échantillons sont déposés sur un support puis métallisés avec de l'or ou carbonés.

Références bibliographiques

- [BAL84] : H.D. Bale et P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, 53 [6] (1984) 596-599.
- [CAG58] : G. Caglioti, A Paoletti et F.P. Ricci, *Nuel. Instrum.*, 3 (1958) 223-228.
- [CHE86] : S.-H. Chen et J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.*, 57[20] (1986) 2583-2586.
- [DAU91] : A. Dauger, A. Lecomte, H. Vesteghem, R. Guinebretiere et D. Fargeot, *J. Appl. Cryst.*, 24 (1991) 765-770.
- [DEB49] : P. Debye et A.M.J. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 718-725.
- [DEN91] : P. Deniard, M. Evain, J.M. Bardet et R. Brec, *Mat Sci. Forum*, Vols. 79-82 (1991) 363-370.
- [GLA82] : *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London : édité par O. Glatter et O. Kratky (1982).
- [GUI55] : A. Guinier et G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley et Sons, Inc, New-York (1955).
- [GUI02] : R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*, Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris (2002).
- [HAS94] : A. Hasmy, E. Anglaret, M. Foret, J. Pelous et R. Jullien, *Phys. Rev. B*, 50[9] (1994) 6006-6016.
- [LAN78] : J.I. Langford, *J. Appl. Cryst.*, 11 (1978) 10-14.
- [LAN92] : J.I. Langford, *NIST Proceeding of the international conference Accuracy in Powder Diffraction II* (1992) 110-126.
- [MAS98₍₁₎] : O.Masson, *Étude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*, Thèse de l'Université de Limoges (1998).
- [MAS98₍₂₎] : O. Masson, R. Guinebrière et A. Dauger, *Mat Sci. Forum*, Vols. 278-281, Proc. of the 5th EPDIC (1998) 115-120.
- [POR82] : G.Porod, dans *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [SCH86] : P.W.Schmidt, *Better Ceramics Through Chemistry II, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73 (1986) 351-356.
- [SCH88] : P.W.Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988) 781-785.
- [TEI88] : J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988) 781-785.
- [WIL53] : G.K. Williamson et W.H. Hall, *Acta Met.*, 1 (1953) 22-31.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation des précurseurs d'oxyde de tellure

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des différentes conditions de synthèse des gels à partir de l'isopropoxyde de tellure. Au cours de la deuxième partie nous nous attacherons à la caractérisation nanostructurale de ces gels. La transformation thermique des précurseurs sera étudiée dans la dernière partie.

1. Synthèse – Rôle des modificateurs

1.1. Rôle des modificateurs sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation

Une partie importante de ce travail a consisté à déterminer les conditions d'obtention de gels et de sols stables à l'humidité, quelle que soit leur concentration, permettant la réalisation de films minces d'épaisseur et de qualité contrôlées. De nombreux essais ont alors été réalisés dans le but de déterminer l'aptitude des différents modificateurs à réduire la réactivité de l'isopropoxyde de tellure. En effet, cet alcoxyde étant très réactif vis-à-vis de l'eau, son exposition à l'humidité ambiante suffit à la formation quasi-instantanée d'un précipité blanc. Le contrôle des cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation est indispensable pour éviter la formation de précipités.

L'influence de plusieurs modificateurs, tels que l'acide chlorhydrique, l'acétylacétone, le 2-méthoxyéthanol, l'acide acétique et l'acide citrique, sur les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation de l'isopropoxyde de tellure a été étudiée dans le but de définir les modificateurs les mieux adaptés à la préparation de TeO_2 sous forme de gel.

Le protocole expérimental suivi pour la synthèse des sols est détaillé dans le deuxième chapitre : les modificateurs sont ajoutés à une solution d'isopropoxyde de tellure dilué dans le 2-propanol, préalablement à l'ajout d'eau.

Les effets des différents modificateurs sur les réactions d'hydrolyse et de condensation sont déterminés en faisant varier les trois paramètres suivant : le taux de modificateur R, la concentration finale en alcoxyde Cf et le taux d'hydrolyse W (Tableau 4).

Paramètres de synthèse Modificateur	R	Cf (mol/L)	W
Acide chlorhydrique	0,25 à 3	0,1	0,4 à 5
Acétylacétone	0,5 à 5	0,1 et 0,3	0,4 à 5
2-méthoxyéthanol	en substitution au 2-propanol	1,5	5
Acide acétique	1 à 100	0,1 à 0,4	0 à 5
Acide citrique	0,3 à 1,5	0,1 à 0,7	4

Tableau 4 : Valeurs des paramètres de synthèse (taux de modificateur R, concentration finale en alcoxyde Cf, et taux d'hydrolyse W) selon les modificateurs.

L'ajout d'acide chlorhydrique, d'acétylacétone ou de 2-méthoxyéthanol, quelles que soient les valeurs des paramètres de synthèse, ne permet pas d'éviter la formation de précipités dès l'ajout des premières gouttes d'eau. La formation de précipités est même observée, avant l'ajout d'eau, lorsque l'acide chlorhydrique ou l'acétylacétone sont ajoutés avec des valeurs de R respectivement égales à 3 et 5.

L'ajout d'acide acétique ne permet pas non plus de prévenir la formation de précipités lors de l'ajout d'eau, fait confirmé récemment par Hodgson et al. [HOD00]. Toutefois, sans ajout direct d'eau (W = 0), des gels sont alors obtenus. Les conditions de synthèse et en particulier les valeurs de R et Cf permettant d'obtenir ces gels, ainsi que le rôle de l'acide acétique au cours du processus de gélification seront discutés au paragraphe 1.2.1..

L'acide citrique est le seul modificateur qui permette d'ajouter de l'eau sans qu'il y ait formation d'un précipité. Les conditions de synthèse des gels obtenus seront présentées dans le paragraphe 1.3.1..

↳ Les très nombreux essais réalisés et résumés dans cette première partie nous ont conduits à retenir pour la suite de notre étude les deux modificateurs qui ont donné les résultats les plus encourageants : l'acide acétique et l'acide citrique.

Nous nous intéresserons successivement aux effets de ces deux modificateurs sur l'isopropoxyde de tellure et aux conditions de synthèse dans les deux systèmes suivants :

- isopropoxyde de tellure / 2-propanol / **acide acétique**,
- isopropoxyde de tellure / 2-propanol / **acide citrique** / eau.

1.2. Rôle de l'acide acétique dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique

1.2.1. Nature des produits obtenus en fonction des paramètres de synthèse

L'ajout d'acide acétique à l'isopropoxyde de tellure ne permet pas de réduire sa réactivité vis-à-vis de l'eau. Néanmoins, comme nous venons de le signaler, l'acide acétique peut conduire, même à partir d'alcoxydes très réactifs, à la formation de gels.

Nous avons déterminé les conditions de synthèse pour lesquelles l'acide acétique permet d'obtenir des gels à partir de l'isopropoxyde de tellure, **sans ajouter directement d'eau** ($W = 0$). Les essais sont effectués pour des valeurs du taux d'acide acétique $R = 4, 65$ et 100 . La valeur de $R = 4$ permettrait une hydrolyse des 4 groupements isopropoxyde de l'alcoxyde si la réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol était totale. Pour R égal à 65 ou 100 , l'acide est alors en très grand excès. Le vieillissement des sols, effectué à température ambiante ou à 60°C , conduit à la formation des gels, les flacons étant hermétiquement fermés.

Les principaux résultats obtenus sont consignés ci-après (Figure 13).

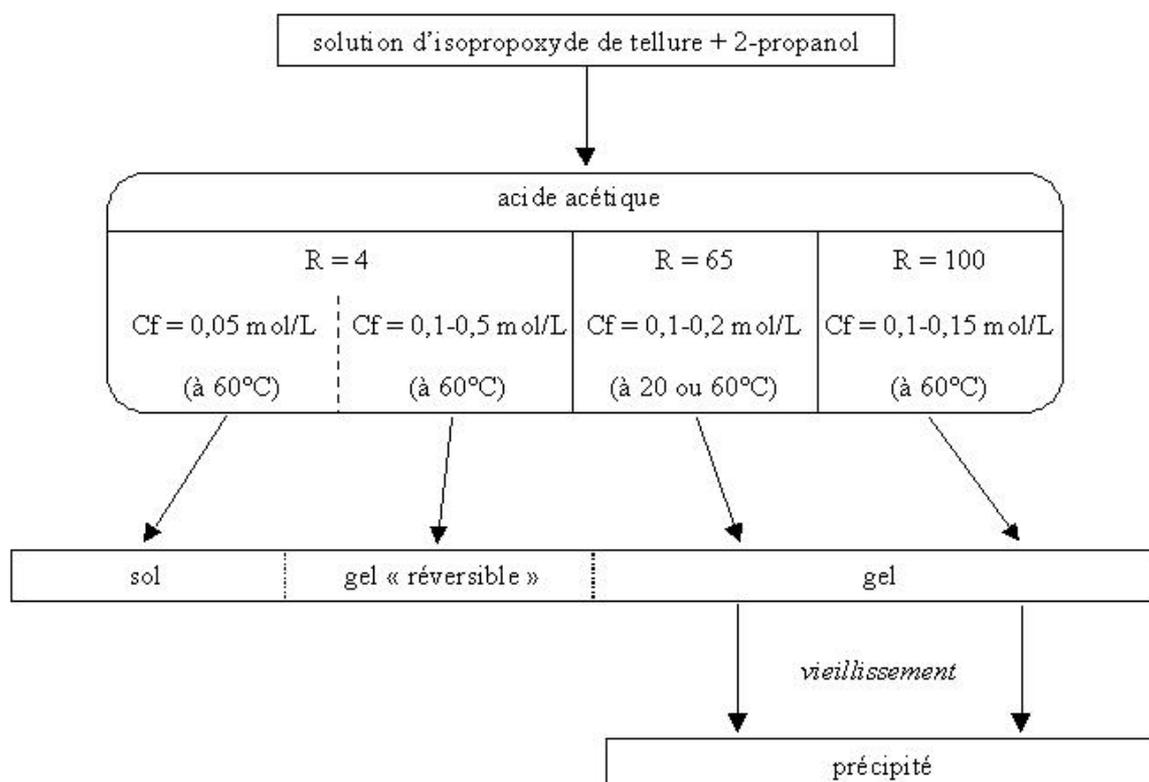


Figure 13 : Schéma représentant la nature des produits obtenus dans le système isopropoxyde de tellure / acide acétique / 2-propanol en fonction du rapport de modificateur R, de la concentration finale Cf et de la température de vieillissement, sans ajout d'eau, W = 0.

• R = 4

→ Vieillissement des échantillons à température ambiante : dans tous les cas, des précipités se forment.

→ Vieillissement des échantillons à 60°C :

- pour une concentration finale en alcoxyde Cf = 0,05 mol/L, un sol stable (qui ne gélifie pas durant plus de six mois) légèrement opalescent est obtenu ;

- pour des valeurs de Cf = 0,1, 0,2 et 0,5 mol/L, des gels assez opaques se forment pour des temps de vieillissement respectivement d'un mois, d'une quinzaine et d'une dizaine de jours.

Les gels obtenus sont dits « réversibles », c'est à dire qu'ils redeviennent liquides par agitation, puis laissés au repos, ils gélifient de nouveau, l'opération pouvant être répétée une multitude de fois.

L'évolution macroscopique d'un sol au cours du vieillissement à 60°C, jusqu'à sa gélification est présentée Figure 14, le caractère réversible du gel étant illustré Figure 14 e) et f).

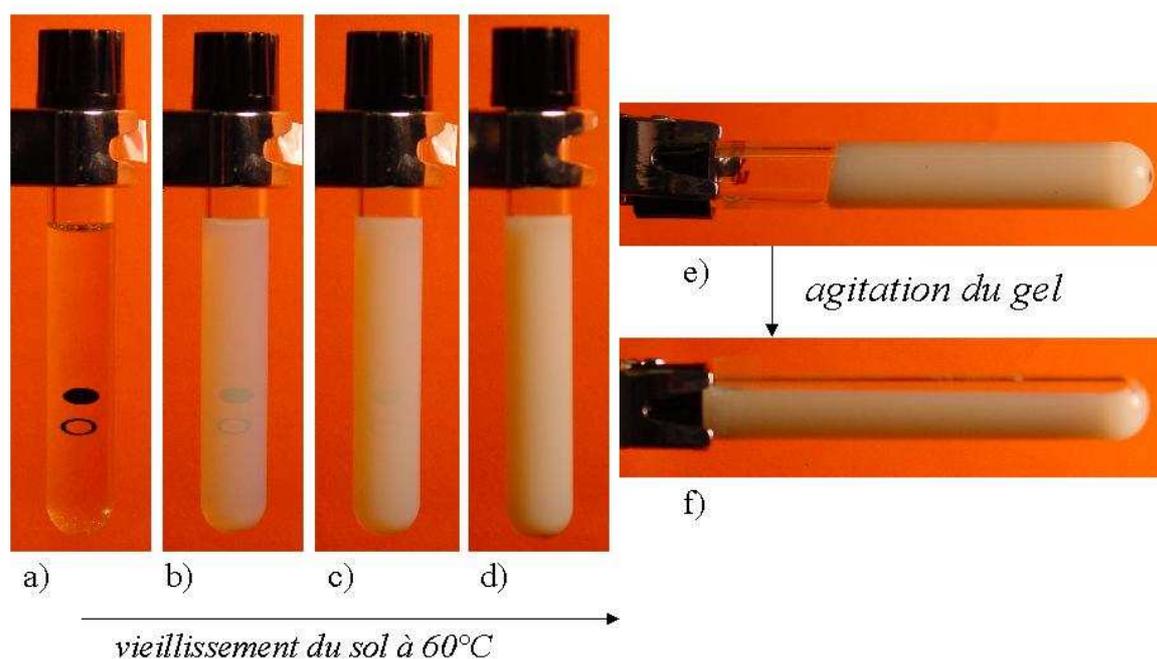


Figure 14 : Evolution macroscopique, au cours du vieillissement à 60°C, d'un sol préparé avec un taux d'acide acétique $R = 4$, et une concentration finale $C_f = 0,2$ mol/L (sans ajout d'eau, $W = 0$) après a) la synthèse, b) 5h, c) 7h30, d) 23h, e) 336h (14j)(gel) et f) agitation du gel obtenu après 336h.

• $R = 65$

Pour des compositions ayant des concentrations finales de 0,1 à 0,2 mol/L, des gels assez opaques sont obtenus quelle que soit la température de vieillissement : ambiante ou 60°C. Les temps de gel (temps de vieillissement nécessaires pour atteindre la prise en gel) sont d'une vingtaine de jours à température ambiante et d'environ un jour à 60°C. La formation progressive de précipités est observée un à deux jours après la gélification. L'observation de particules transparentes et très brillantes laisse à penser qu'ils sont cristallisés.

L'évolution macroscopique d'un sol lors du processus de gélification et de la formation du précipité au cours du vieillissement du gel est présentée Figure 15.

• $R = 100$

Pour des concentrations finales des échantillons de 0,1 et 0,15 mol/L, des gels sont obtenus après un temps de vieillissement d'environ 1 jour à 60°C. Ces gels précipitent au cours de leur vieillissement.

A température ambiante, nous observons la formation directe de précipités.

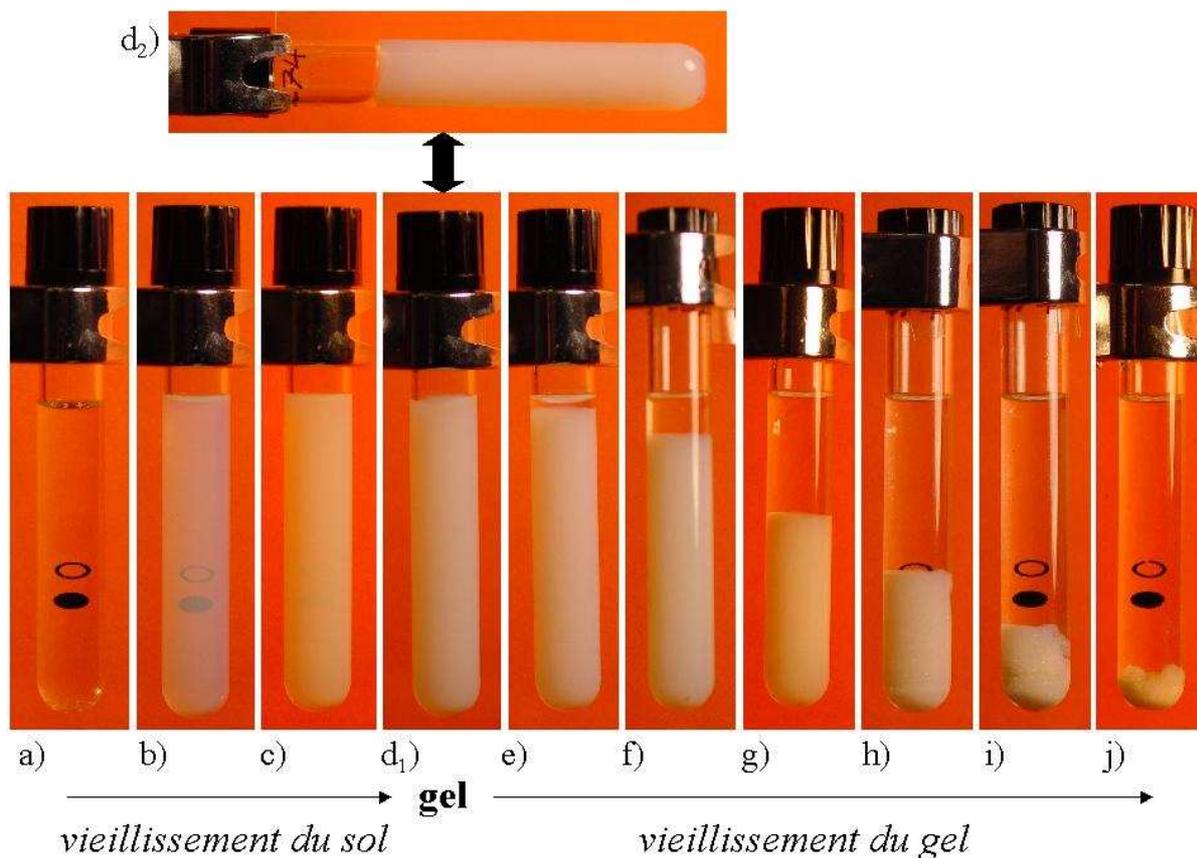


Figure 15 : Evolution macroscopique, au cours du vieillissement à 60°C, d'un sol préparé avec un taux d'acide acétique $R = 65$ et une concentration finale $C_f = 0,1$ mol/L (sans ajout d'eau, $W = 0$) après a) la synthèse, b) 5h, c) 10h, d₁₋₂) 23h (gel), e) 48h, f) 105h, g) 249h, h) 320h, i) 369h et j) 414h.

↳ L'utilisation d'acide acétique comme modificateur, permet d'obtenir à partir de l'isopropoxyde de tellure, des gels, sans addition d'eau, comme c'est notamment le cas avec les alcoxydes de zirconium, de titane ou d'aluminium.

Pour les valeurs très élevées du taux d'acide acétique, $R = 65$ ou 100 , les gels obtenus se transforment en précipités cristallisés au cours de leur vieillissement. Ce phénomène de dissolution – re-précipitation, qui conduit à des espèces cristallisées plus stables, a déjà été observé, notamment dans le cas de précurseurs (sols ou gels) d'aluminium [PIE92].

Nous constatons également que la température intervient, selon la valeur de R , sur la nature des produits obtenus. Un tel comportement a été décrit pour un mélange équimolaire d'isopropoxyde de titane et de n-propoxyde de zirconium où, pour une valeur de R ([acide acétique]/[isopropoxyde de titane + n-propoxyde de zirconium]) = 5 , la formation d'un gel est observée à 40°C tandis qu'à plus basse température, 20°C, un précipité est obtenu. Pour les autres valeurs de R ($R > 5$), la nature des produits formés est indépendante de la température [LAA92].

1.2.2. Rôle de l'acide acétique dans le processus de gélification

Lors de l'ajout d'acide acétique à la solution d'isopropoxyde de tellure dilué dans du 2-propanol, plusieurs réactions peuvent se produire entre l'acide acétique et le 2-propanol ou entre l'acide acétique et l'alcoxyde. La formation de gels, par ajout d'acide acétique sans addition directe d'eau, est expliquée par différents auteurs [JAC90], [LAA92], [AYR88] par la formation de ponts acétates entre les atomes métalliques des alcoxydes et/ou par une réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'alcool qui produit progressivement de l'eau in situ. Notre objectif est de déterminer l'importance respective de ces deux types de réactions dans la formation des gels.

1.2.2.1. Approche expérimentale

Pour déterminer le rôle de l'acide acétique lors du processus de gélification dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique, nous avons caractérisé par spectrométrie infrarouge les diverses réactions susceptibles de se produire.

1.2.2.1.1. Réaction entre l'acide acétique et l'isopropoxyde de tellure

La réaction qui se produit est de type (I-5) :



Les groupements acétates présentent plusieurs types de coordination : unidentate, bidentate pontant ou chélatant, symétrique ou asymétrique (Tableau 5).

Le type de coordination des groupements acétates est déterminé par une analyse fine des modifications observées dans les spectres infrarouges.

Le type de coordination unidentate ou bidentate est déduit de la mesure des fréquences des bandes relatives aux vibrations d'élongation des liaisons carbone – oxygène. En effet, les fréquences correspondantes et la différence $\Delta\nu$, entre les fréquences des vibrations anti-symétrique $\nu_{\text{anti-sym COO}}$ et symétrique $\nu_{\text{sym COO}}$ pour les acétates de type bidentate et entre $\nu_{\text{C=O}}$

et $\nu_{C=O}$ pour ceux de type unidentate, dépendent fortement de la nature complexante du groupement acétate lié à un atome donné [KAK87].

Coordination	Structure du composé
Unidentate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{Te} \end{array}$
Bidentate chélatant symétrique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{C} \quad \text{Te} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$
Bidentate chélatant asymétrique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{C} \quad \text{Te} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$
Bidentate pontant symétrique	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{Te} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} - \text{Te} \end{array}$
Bidentate pontant asymétrique	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{Te} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \backslash \quad \cdots \quad \text{Te} \\ \text{O} \end{array}$

Tableau 5 : Différents types de coordination possibles des groupements acétates.

Ne possédant aucune donnée expérimentale concernant les réactions des alcoxydes de tellure avec l'acide acétique, nous nous référerons aux travaux relatifs à d'autres acétates pour les caractériser.

Les bandes correspondant aux vibrations $\nu_{C=O}$ des groupements unidentates, sont principalement situées entre 1625 et 1771 cm^{-1} tandis que celles associées aux groupements bidentates sont situées entre 1537 et 1639 cm^{-1} [ALC76], [MEH83] (Tableau 6).

La valeur de $\Delta\nu$ la plus élevée, généralement supérieure à 200 cm^{-1} , correspond aux groupements acétates unidentates [DEA80] et les valeurs les plus faibles sont observées pour les groupements acétates bidentates chélatants (Tableau 6).

Vibration Type de coordination	Composé	$\nu_{\text{anti-sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Unidentate	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1771	1248	523
	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$	1725	1267	458
	$\text{Me}_3\text{Ge}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$	1698	1267	431
	$\text{Et}_3\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$	1655	1302	353
	$\text{Pb}_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$	1625	1311	314
Bidentate pontant	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$	1600	1441	159
	$\text{Be}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6$	1639	1483	156
	$(\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1603	1418	185
	$(\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1591	1420	171
Bidentate chélatant	$\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1550	1456	94
	$\text{Na}(\text{UO}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3)$	1537	1472	65

Tableau 6 : Valeurs des fréquences de vibration $\nu_{\text{anti-sym COO}}$ et $\nu_{\text{sym COO}}$ et de $\Delta\nu = \nu_{\text{anti-sym COO}} - \nu_{\text{sym COO}}$ (Me = CH_3 et Et = CH_3CH_2) [MEH83].

1.2.2.1.2. Réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol

La réaction d'estérification est la suivante :



Elle conduit à la formation **progressive** d'eau et d'acétate d'isopropyle in situ. Si cette réaction d'estérification se produit, l'hydrolyse progressive de l'isopropoxyde de tellure conduit via des réactions de condensation, à la formation possible de gels.

L'eau formée au cours de cette réaction d'estérification est difficilement identifiable car ses bandes caractéristiques en infrarouge sont masquées par la présence des groupements hydroxyles (-OH) du 2-propanol et de l'acide acétique. Ainsi, pour mettre en évidence la réaction d'estérification, nous avons suivi la formation de l'acétate d'isopropyle, qui est produit dans les mêmes proportions que l'eau (Figure 16).

Les principales bandes de l'acétate d'isopropyle sont mises en évidence après réaction d'un mélange d'acide acétique et de 2-propanol (Figure 16c). Cette réaction n'étant que partielle, les bandes de l'acide acétique et du 2-propanol sont encore présentes dans le spectre. Les bandes caractéristiques de l'ester, isolées après soustraction des bandes relatives aux deux réactifs, sont rassemblées dans le Tableau 7 et correspondent à celles indiquées dans la littérature [SCH95]. Notons que lorsque l'acétate d'isopropyle est en présence de 2-propanol,

des liaisons hydrogènes s'établissent entre ces deux composés et une bande correspondant à la vibration $\nu_{C=O:HO}$ vers 1718 cm^{-1} est alors observable [NYQ91]. De même, la bande correspondant à la vibration ν_{C-O} est dédoublée avec apparition d'une bande vers 1265 cm^{-1} .

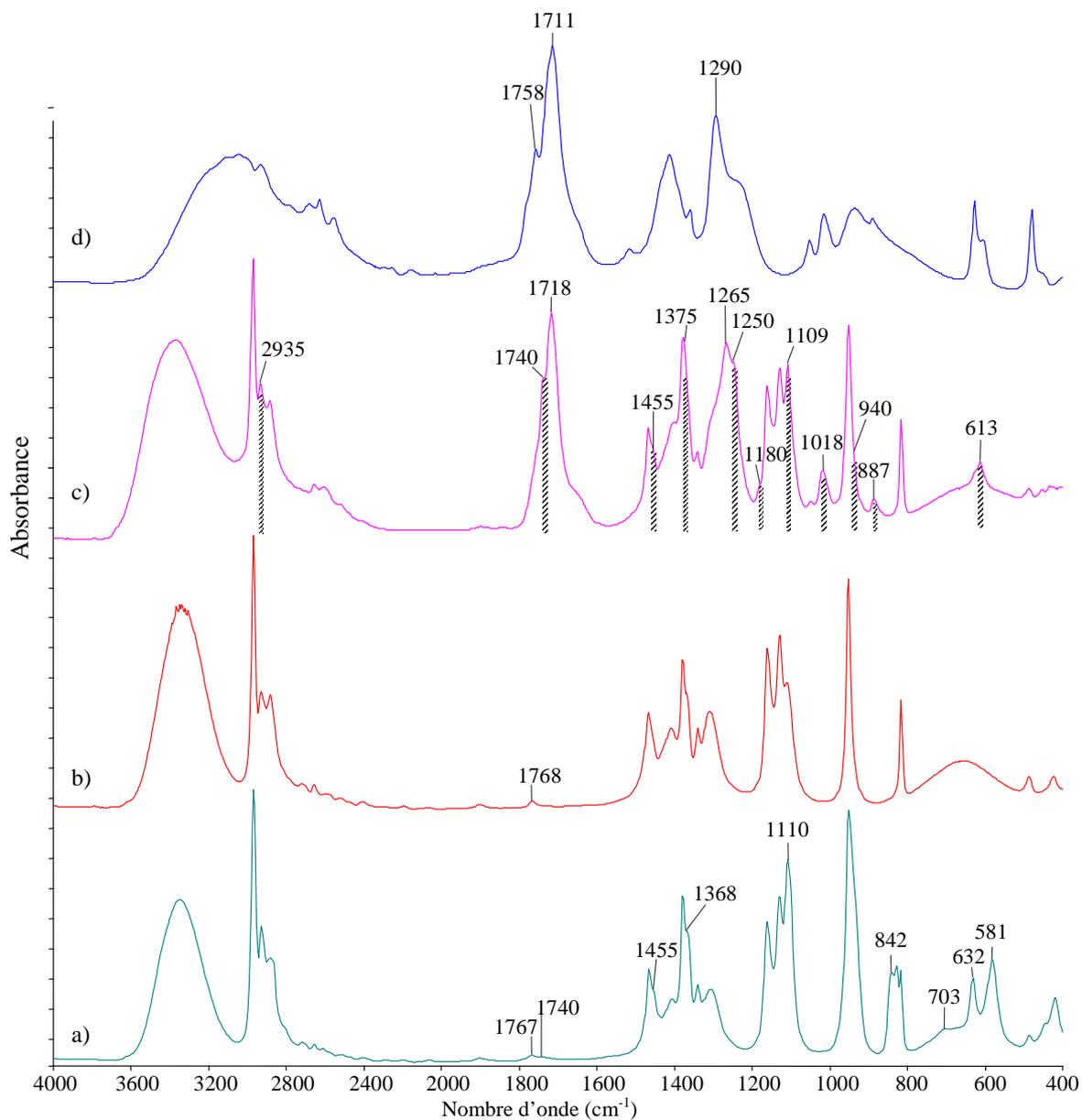


Figure 16 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier, a) de la solution A d'isopropoxyde de tellure dans le 2-propanol, b) du 2-propanol, c) de l'acide acétique ayant réagi partiellement avec le 2-propanol (en formant de l'acétate d'isopropyle et de l'eau) et d) de l'acide acétique. Les traits hachurés correspondent aux bandes de l'acétate d'isopropyle.

Fréquences de vibration (en cm^{-1})	Attribution	Fréquences de vibration (en cm^{-1})	Attribution
613	-	1250	$\nu_{\text{C-O}}$
887	-	1375	$\delta_{\text{sym C-H}}$
940	-	1455	$\delta_{\text{anti-sym C-H}}$
1018	-	1740	$\nu_{\text{C=O}}$
1109	-	2935	$\nu_{\text{C-H}}$
1180	$\nu_{\text{C-C}}$		

Tableau 7 : Fréquences de vibration de l'acétate d'isopropyle mises en évidence par spectrométrie infrarouge.

Les réactions pouvant se produire étant établies, intéressons nous au processus de gélification.

1.2.2.2. Processus de gélification

Le processus de gélification est suivi par spectrométrie infrarouge. Les spectres de référence des réactifs : acide acétique, acétate d'isopropyle, 2-propanol et solution A (isopropoxyde de tellure dans du 2-propanol) sont ceux présentés à la Figure 16.

L'évolution des spectres d'un sol, préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L, en fonction du temps de vieillissement, est représentée Figure 18. Les prélèvements du sol sont effectués en boîte à gants sous balayage d'air sec afin d'éviter tout apport d'eau. Dans le cas d'un sol préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,1$ mol/L, l'évolution est semblable. Les modifications des spectres, observées au cours du vieillissement, nous permettent d'appréhender les réactions qui se produisent et par conséquent de comprendre le processus de gélification.

1.2.2.2.1. Réaction entre l'acide acétique et l'isopropoxyde de tellure

Nous nous intéressons, dans un premier temps, aux réactions qui ont lieu lors de la synthèse, avant le vieillissement des sols. Nous souhaitons plus particulièrement déterminer le type de coordination et estimer les proportions dans lesquelles les réactions entre l'acide acétique et l'alcoxyde s'effectuent.

Les vibrations des liaisons C-O subissent de fortes modifications lors de la réaction de l'acide acétique avec l'alcoxyde de tellure. Les vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des acétates de type unidentate et $\nu_{\text{anti-sym COO}}$ de ceux de type bidentate apparaissent dans le domaine $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Les

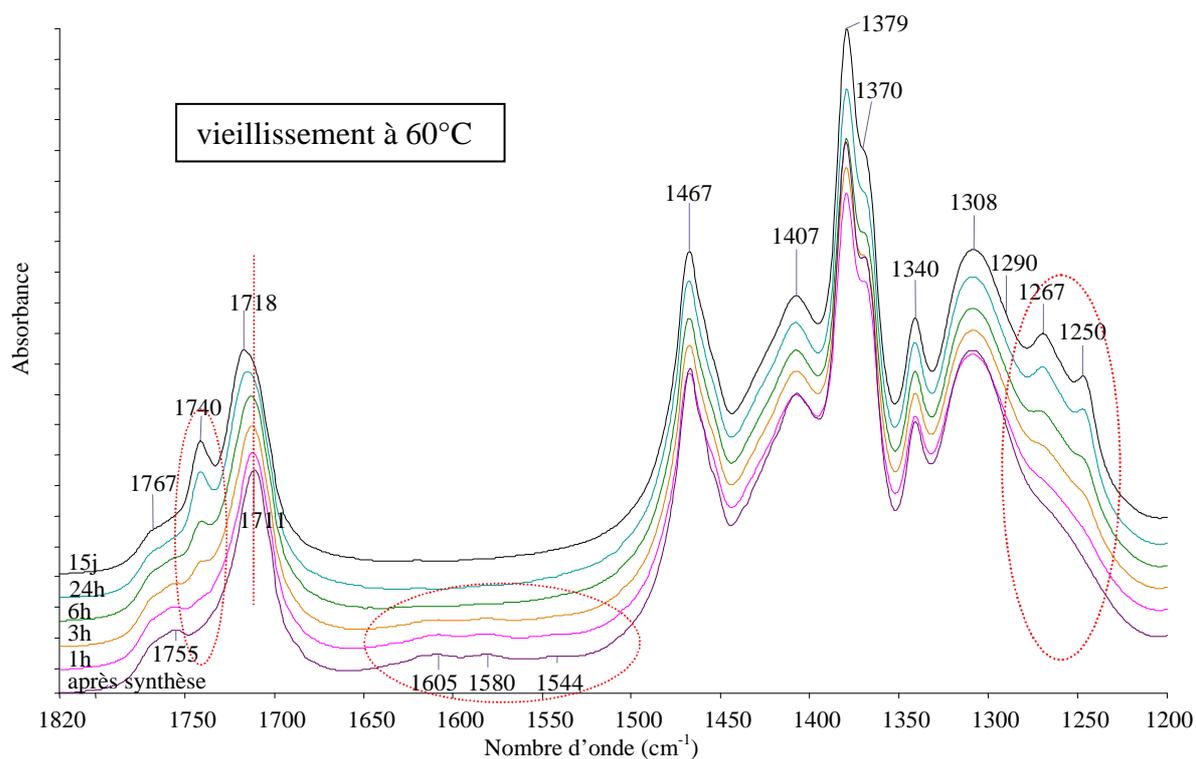
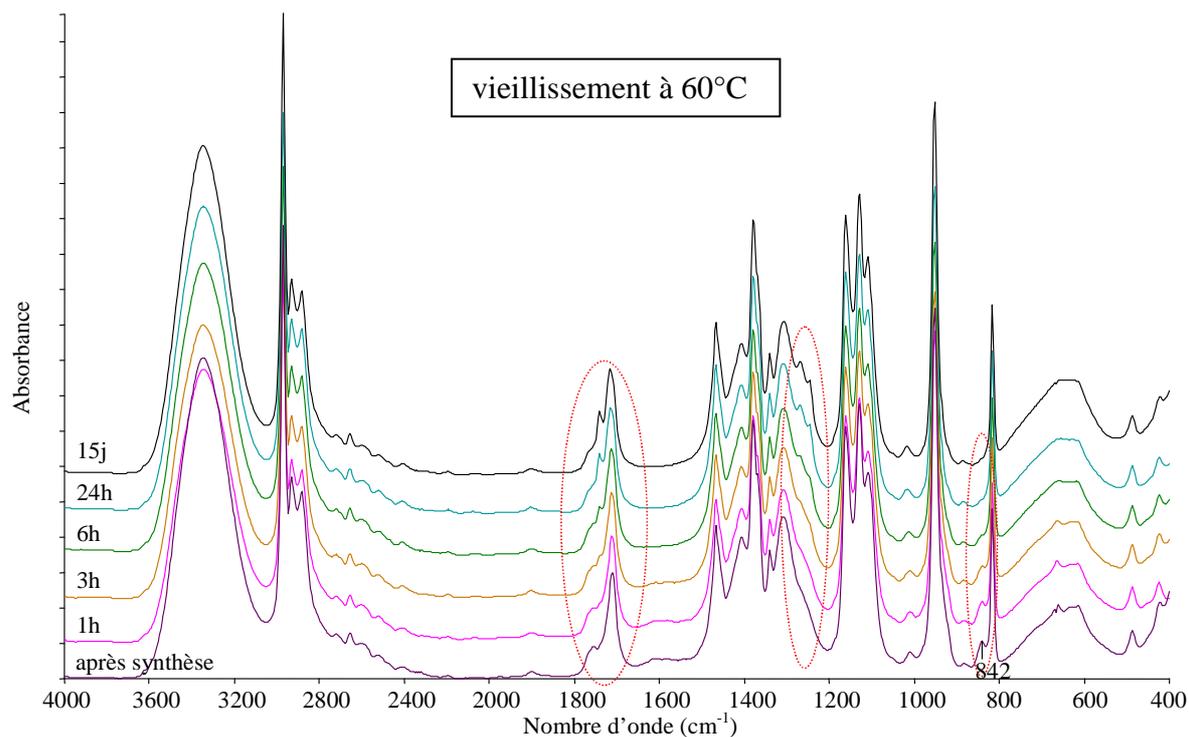


Figure 18 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier, entre 4000 et 400 cm⁻¹ et agrandis entre 1820 et 1200 cm⁻¹ d'un sol préparé avec R = 4, Cf = 0,2 mol/L et W = 0 après la synthèse et après 1h, 3h, 6h, 24h et 15j de vieillissement à 60°C.

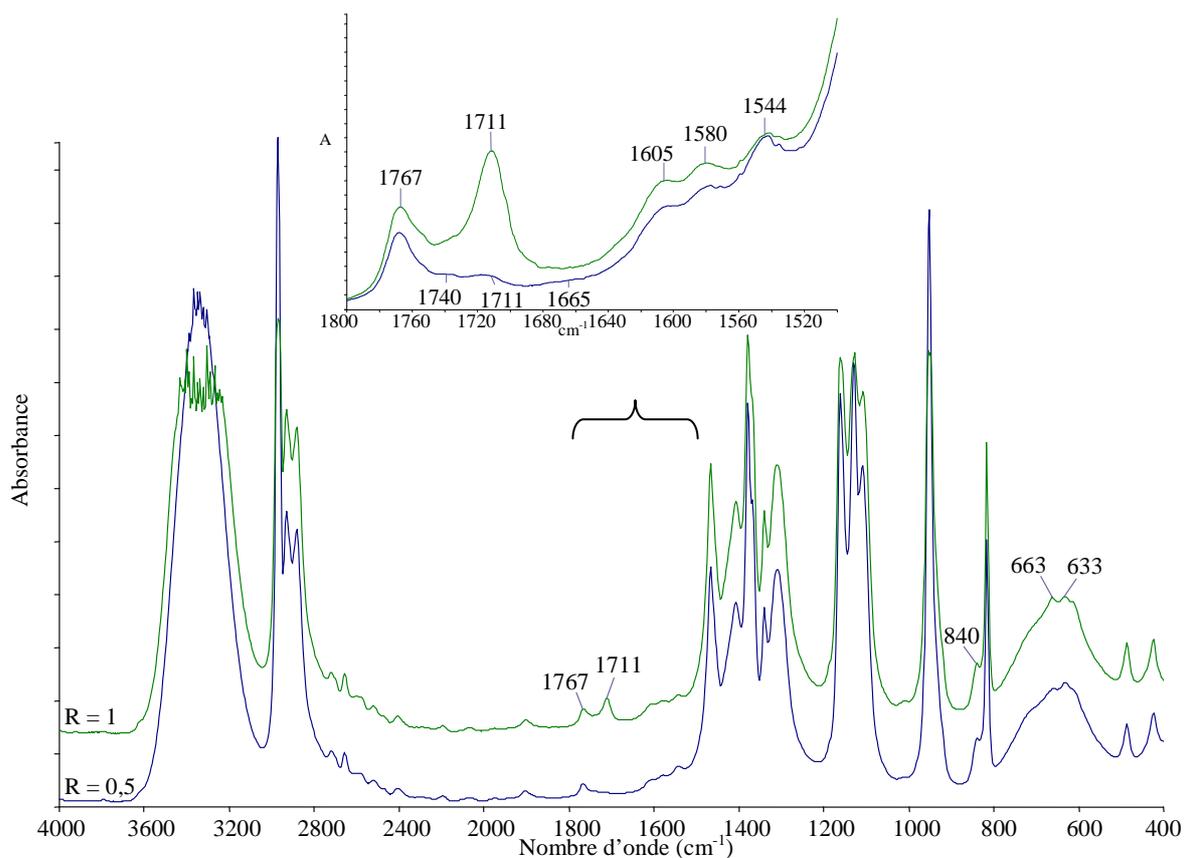


Figure 19 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier de mélanges d'acide acétique et de solution A d'isopropoxyde de tellure (sans dilution ultérieure) préparés avec $R = 0,5$ et $R = 1$.

très faible intensité, située vers 1665 cm^{-1} indique la présence de quelques groupements acétates unidentates.

Les vibrations caractéristiques $\nu_{\text{sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C-O}}$ des groupements acétates sont difficilement attribuables car elles sont situées dans le domaine où les bandes de l'alcool et de l'acide sont nombreuses et intenses.

Les bandes situées vers 1767 et 1740 cm^{-1} correspondent au 2-propanol et à l'alcoxyde (Figure 19).

Quand R est égal à 1, nous observons toujours sur les spectres infrarouges les bandes entre 1540 et 1610 cm^{-1} , caractéristiques de groupements acétates de type bidentates, et la bande à 1711 cm^{-1} attribuable à l'acide acétique n'ayant pas réagi.

Enfin, quel que soit le temps de vieillissement ou le taux d'acide acétique, les bandes caractéristiques des liaisons Te-O, situées dans le domaine 600-700 cm^{-1} , sont masquées par une bande très large de l'alcool et sont par conséquent inexploitable.

En conclusion, nous constatons que, quelle que soit la quantité initiale d'acide acétique, la proportion fixée au cours de la réaction avec l'alcoxyde est proche d'un taux égal à 0,5. Cette fixation partielle de l'acide acétique à un alcoxyde a été notamment signalée avec les alcoxydes de titane [BIR99].

1.2.2.2.2. Production in situ d'eau par réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol et hydrolyse de l'isopropoxyde de tellure

La réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol produit progressivement de l'eau in situ qui hydrolyse l'alcoxyde. L'avancement de cette réaction, et par conséquent la quantité d'eau produite, peut être déterminé par le suivi de la formation de l'acétate d'isopropyle produit dans les mêmes proportions.

La formation de cet ester est mise en évidence par l'apparition de bandes, associées aux modes $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C-O}}$, situées à 1250, 1267, 1718 et 1740 cm^{-1} (Figure 18). Observable après 1 heure de vieillissement à 60°C, la quantité d'acétate d'isopropyle augmente progressivement avec le temps de vieillissement croissant jusqu'à 24h, temps à partir duquel aucune évolution significative est à noter.

Dans le même temps, le suivi de l'évolution de l'intensité des bandes caractéristiques de l'isopropoxyde de tellure (vers 580, 632 et 703 cm^{-1} (vibration des liaisons Te-O) et 842, 1110, 1455 et 1740 cm^{-1}), et plus particulièrement la diminution de la bande bien visible vers 842 cm^{-1} indique clairement la transformation de l'alcoxyde. Parallèlement, une diminution progressive de l'intensité des bandes situées entre 1540 et 1665 cm^{-1} , relatives aux groupements acétates liés à l'isopropoxyde de tellure, est constatée.

Durant le vieillissement à 60°C, la formation progressive d'eau in situ, essentiellement pendant la première journée, entraîne l'hydrolyse quasi-totale de l'alcoxyde et est corrélée au blanchiment progressif du sol.

1.2.2.2.3. Conclusion

L'acide acétique réagit très partiellement avec l'isopropoxyde de tellure pour former des acétates. Au cours du vieillissement du sol, la réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol, conduit à la formation d'eau in situ qui hydrolyse simultanément les groupements isopropoxydes et acétates fixés à l'atome de tellure. Ces observations permettent d'affirmer que les liaisons établies entre l'alcoxyde et l'acide acétique ne sont pas plus stables vis-à-vis de l'eau que celles des groupements isopropoxydes de l'alcoxyde. Aussi, l'acide acétique est un modificateur, qui, s'il ne permet pas de réduire la réactivité de l'isopropoxyde de tellure vis-à-vis de l'eau, permet par réaction avec le 2-propanol la production in situ d'eau qui conduit à une hydrolyse lente de cet alcoxyde.

Après une quinzaine de jours de vieillissement, pour une composition où $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L, nous observons la formation d'un gel.

1.2.2.3. Nature des xérogels

L'observation des spectres infrarouge des gels, $R = 4$ et $C_f = 0,1$ et $0,2$ mol/L, séchés à 60°C puis à 100°C (xérogels) indique essentiellement la présence de bandes larges et intenses, situées vers 630 et 735 cm^{-1} , attribuables aux fréquences de vibration des liaisons Te-O (Figure 20). La largeur des bandes est liée à la distribution de la longueur des liaisons Te-O. De plus, la forme de ces bandes, proche de celle obtenue sur des échantillons vitreux à base de TeO_2 , est en accord avec le caractère amorphe des précurseurs obtenus.

La présence dans les spectres, de bandes supplémentaires peu intenses, montre la persistance en très faible quantité de quelques groupements hydroxyles ($3420, 1625\text{ cm}^{-1}$) et organiques (CH_3 : $2850, 2970\text{ cm}^{-1}$; acétates : 1705 cm^{-1} ; isopropoxydes : $1110, 1380, 1462, 2850$ et 2970 cm^{-1}). La très faible quantité de ces groupements organiques résiduels dans nos xérogels est due principalement aux températures d'évaporation relativement basses des réactifs et démontre une hydrolyse très avancée de l'alcoxyde de tellure.

En conclusion, les gels séchés à 60°C puis 100°C sont constitués essentiellement d'entités au sein desquelles les liaisons Te-O-Te sont prépondérantes.

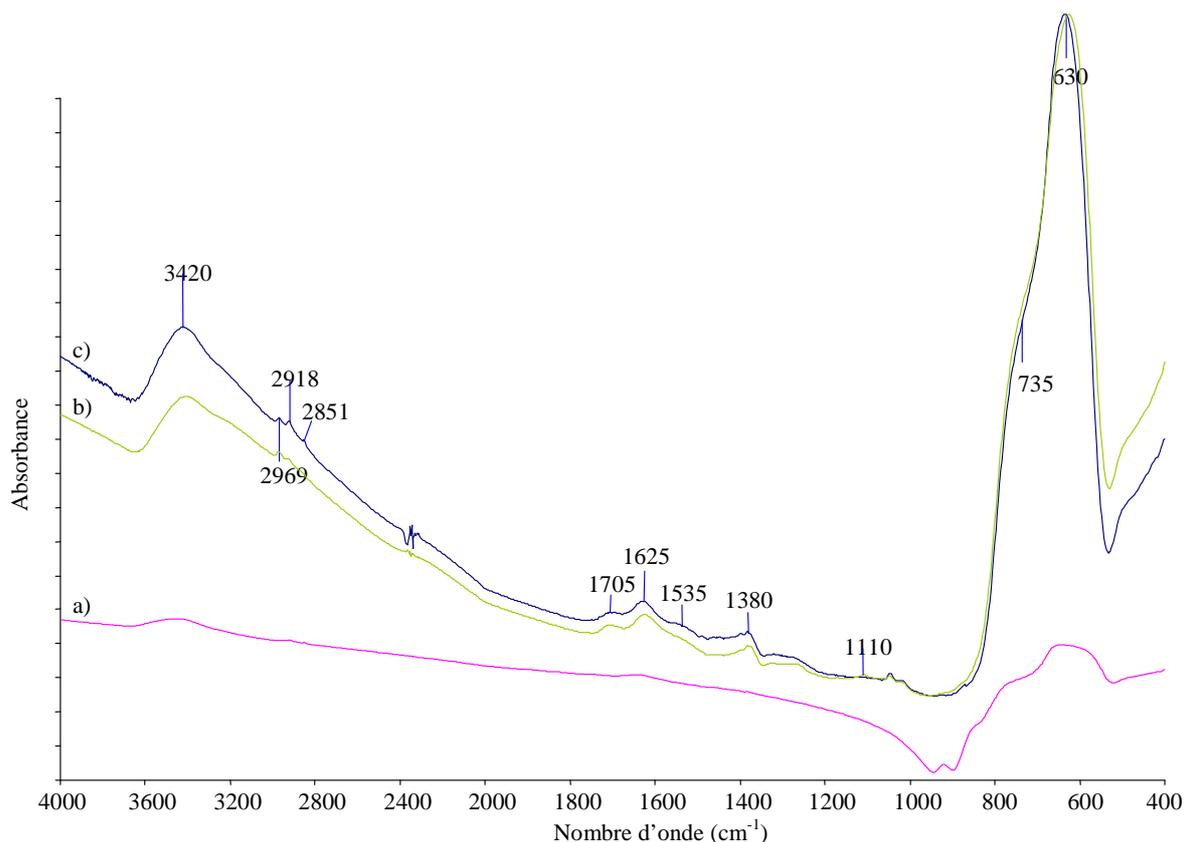


Figure 20 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier d'un verre riche en oxyde de tellure : a), et après séchage à 100°C, des gels préparés avec R = 4 et b) Cf = 0,1mol/L, c) Cf = 0,2 mol/L.

Dans le cas des sols préparés avec R = 65, l'acide acétique est en large excès par rapport à l'isopropoxyde de tellure. Les temps de gel à 60°C sont de 1 à 2 jours par rapport à 15 à 30 jours pour un taux d'acide acétique de R = 4.

Lors du processus de gélification, nous observons les mêmes évolutions que dans le cas des gels préparés avec R = 4, à savoir une production d'eau in situ par réaction d'estérification qui provoque l'hydrolyse progressive de l'alcoxyde (Figure 21).

Les spectres des xérogels mettent essentiellement en évidence la formation de liaisons Te-O, dont les bandes caractéristiques se situent vers 630 et 735 cm⁻¹.

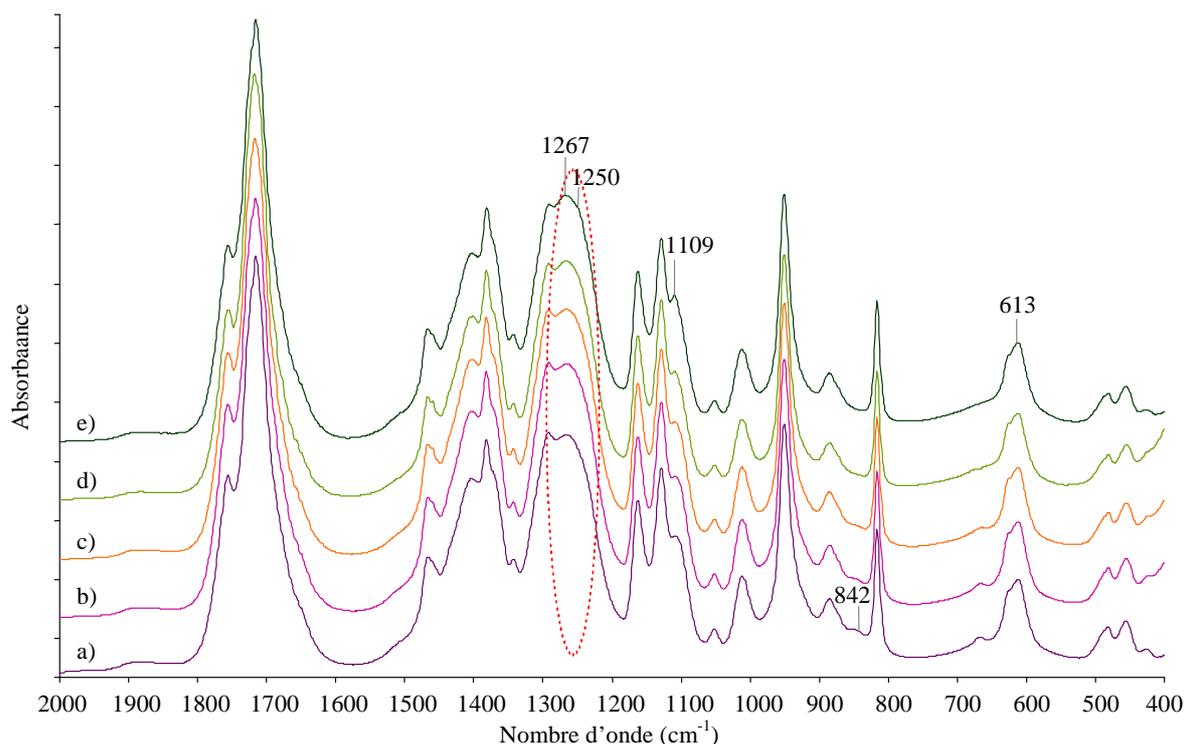


Figure 21 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier d'un sol préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L, a) après la synthèse et après des vieillissements à 60°C de b) 1h, c) 3h, d) 7h et e) 24h (gel).

1.2.2.4. Conclusion

Le **rôle essentiel** de l'acide acétique dans le processus de gélification est de produire de l'eau in situ par réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol. Ainsi, bien que l'acide acétique ne réduise pas la réactivité de l'isopropoxyde de tellure, il permet d'obtenir des gels par une hydrolyse lente de l'alcoxyde suite à cet apport progressif d'eau.

Après séchage des gels, les liaisons Te-O-Te sont prépondérantes. L'avancement très important des réactions d'hydrolyse et de condensation réduit la présence des groupements hydroxyles et organiques résiduels à de très faibles quantités.

1.3. Rôle de l'acide citrique dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau

1.3.1. Nature des produits obtenus : sols, gels ou précipités

L'acide citrique est le seul modificateur qui nous a permis d'ajouter directement de l'eau dans la solution d'isopropoxyde de tellure. Nous avons déterminé la nature des produits obtenus, sols légèrement translucides, stables au moins 10 mois, gels ou précipités, en ajoutant l'acide citrique à l'alcoxyde puis en diluant cette solution, afin de choisir la concentration finale en alcoxyde Cf, avant addition d'eau, selon le protocole présenté dans le deuxième chapitre.

Le taux d'hydrolyse W est fixé à 4 pour permettre l'hydrolyse de l'ensemble des groupements isopropoxydes de l'alcoxyde. Dans ces conditions, la nature des produits obtenus résumée sur le diagramme d'état d'agrégation, est fonction du taux d'acide citrique R et de la concentration finale Cf (Figure 22).

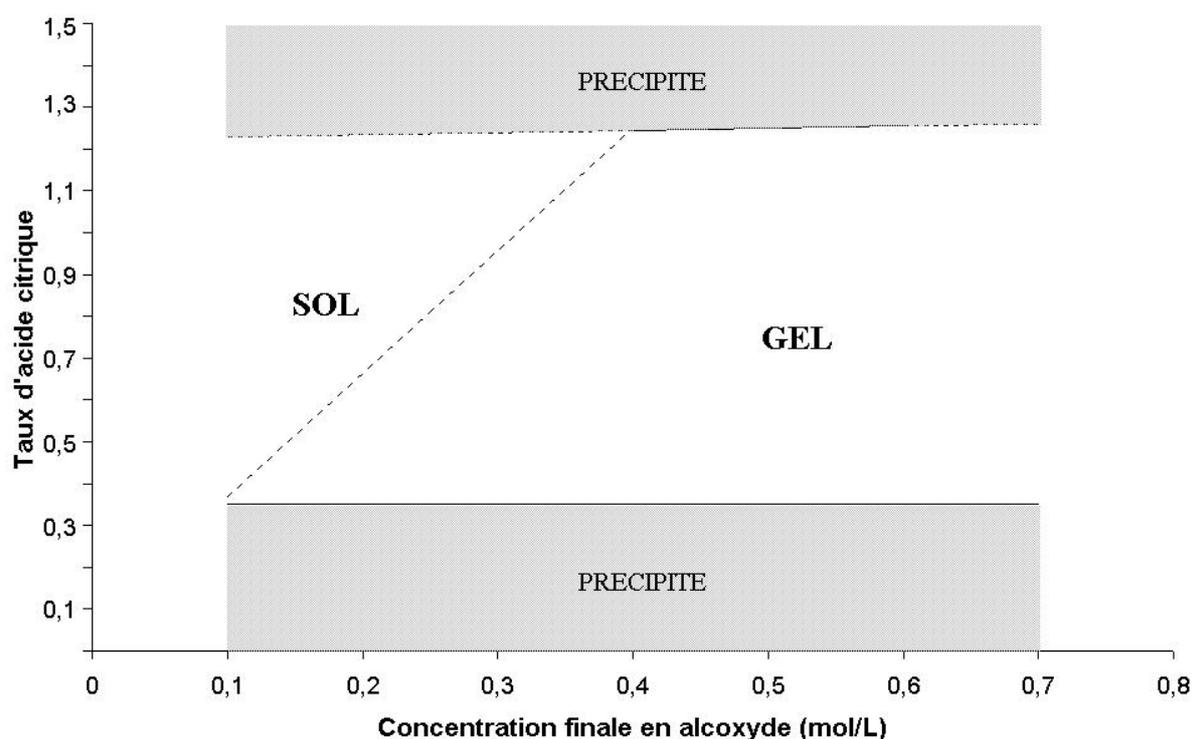


Figure 22 : Diagramme schématisant l'état d'agrégation du système isopropoxyde de tellure / acide citrique / 2-propanol / eau en fonction de la concentration finale en alcoxyde Cf, du taux d'acide citrique R et du taux d'hydrolyse W, fixé à 4.

Le diagramme, présenté Figure 22, est idéalisé, en réalité, le passage d'un domaine à l'autre est progressif.

Nous obtenons selon les paramètres de synthèse :

- des précipités : qui se forment soit pour des taux d'acide citrique inférieurs à 0,3, lors de l'ajout d'eau, soit pour des valeurs de R supérieures à environ 1,2 au cours du vieillissement du sol à 60°C ou supérieures à 0,9 au cours du vieillissement à température ambiante,
- des sols : dont le domaine d'existence augmente avec R et Cf croissants,
- des gels : dont le domaine d'existence diminue avec le taux R croissant et la concentration Cf décroissante. La formation des gels est obtenue uniquement lors d'un vieillissement à 60°C. A température ambiante, aucune modification macroscopique du sol n'est observée.

1.3.2. Rôle de l'acide citrique dans le processus de gélification

Contrairement à l'acide acétique, l'acide citrique modifie la réactivité de l'isopropoxyde de tellure. En effet, l'utilisation de cet acide, dans certaines conditions (taux d'acide et concentration finale en alcoxyde) permet l'ajout direct d'eau sans formation de précipité. Rappelons que la capacité des acides α -hydroxycarboxyliques à former des chélates, et ainsi à éviter la précipitation, a été exploitée dans le procédé Pechini [PEC66-67].

Nous avons suivi la réaction entre l'acide citrique et l'alcoxyde et son influence sur l'hydrolyse de l'alcoxyde. Dans ce but, l'avancement de la réaction entre l'acide et l'alcoxyde est déterminé en fonction du taux d'acide citrique R. De plus, la stabilité des liaisons alors établies et leur rôle sur la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau sont présentés. Finalement, l'influence de l'ajout d'acide citrique sur la composition chimique des produits obtenus après séchage à 100°C est étudiée.

La réaction d'estérification entre l'acide citrique et le 2-propanol n'est pas étudiée car l'eau qu'elle produit n'est pas nécessaire à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde. En effet, l'hydrolyse de tous les groupements isopropoxydes de l'alcoxyde est assurée par l'ajout direct d'eau, $W = 4$.

1.3.2.1. Fixation de l'acide citrique en fonction de R

Pour étudier la fixation de l'acide citrique sur l'isopropoxyde de tellure et déterminer le type de coordination : unidentate, bidentate pontant ou chélatant (Tableau 5 page58), nous avons dissout de l'acide citrique dans la solution A (alcoxyde dilué dans le 2-propanol), suivant des rapports $R = [\text{acide citrique}]/[\text{alcoxyde}] = 0,3, 0,5, 0,7 \text{ et } 1,5$. Les spectres infrarouges des différents mélanges avant vieillissement, c'est à dire juste après leur synthèse, sont enregistrés entre $400 \text{ et } 4000 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 23). Nous nous sommes essentiellement intéressés aux bandes relatives aux vibrations des liaisons carbone – oxygène situées dans les domaines des nombres d'onde compris entre $1500 \text{ et } 1800 \text{ cm}^{-1}$ et entre $1200\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, et qui sont les plus affectées lors de la réaction de l'acide citrique avec l'alcoxyde. Rappelons que les valeurs des nombres d'onde des vibrations des groupements carboxyles (-COOH) sont supérieures à celles des vibrations $\nu_{\text{anti-symCOO}}$ observées lors de la formation d'acétates de type unidentates, elles-mêmes supérieures à celles des acétates de type bidentates.

Ces bandes se situent vers $1540, 1605, 1670, 1710 \text{ et } 1735 \text{ cm}^{-1}$. L'intensité des bandes, vers $1670, 1710 \text{ et } 1735 \text{ cm}^{-1}$, sensible à la teneur en acide citrique, augmente quand la teneur en acide croît.

Les bandes vers $1710 \text{ et } 1735 \text{ cm}^{-1}$, attribuables aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C=O}}$ des groupements non dissociés de l'acide citrique, [TSA99], [RAJ94], nous renseignent sur l'avancement de la réaction entre l'acide citrique et l'alcoxyde. Cette réaction semble totale

pour des taux $R = \frac{[\text{acide citrique}]}{[\text{alcoxyde}]} \leq 0,3$. Au-delà de cette valeur, les raies caractéristiques

des groupements carboxyles de l'acide citrique n'ayant pas réagi apparaissent et leur intensité croît avec R (Figure 23), indiquant ainsi que pour les taux de $R > 0,3$, l'acide citrique est en excès.

L'acide citrique possède trois groupements carboxyles qui semblent totalement réagir pour des taux $R' = \frac{[\text{groupements carboxyles}]}{[\text{alcoxyde}]} \leq 0,9$. En moyenne, chaque molécule d'alcoxyde

peut donc réagir avec un groupement carboxyle de l'acide citrique.

Les bandes situées vers $1540, 1605 \text{ et } 1670 \text{ cm}^{-1}$, apparaissant uniquement sur les spectres des produits après réaction, sont attribuables aux groupements carboxyles ayant réagi avec l'isopropoxyde de tellure. Elles correspondent aux vibrations $\nu_{\text{anti-symCOO}}$ ou $\nu_{\text{C=O}}$

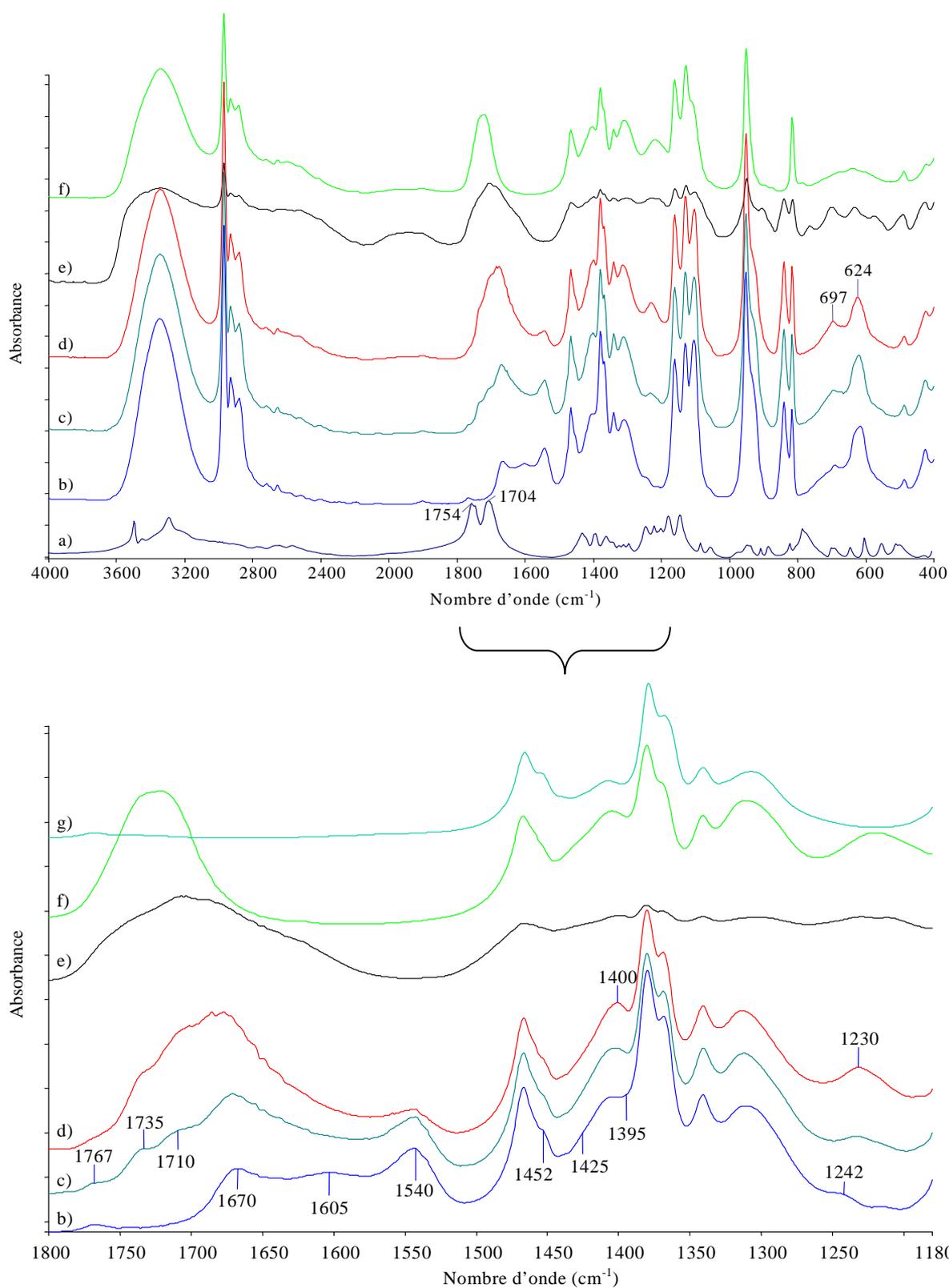


Figure 23 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier, entre 4000 et 400 cm^{-1} et zoomés entre 1800 et 1200 cm^{-1} a) de l'acide citrique, de mélanges d'acide citrique et de solution A d'isopropoxyde de tellure avec R égal à b) 0,3, c) 0,5, d) 0,7, e) 1,5, f) d'un mélange d'acide citrique et de 2-propanol dans les mêmes quantités que pour un sol de composition où R = 0,7 et Cf = 0,5 mol/L et g) de la solution A d'isopropoxyde de tellure.

respectivement des groupements bidentates chélatants, bidentates pontants et unidentates (Tableau 8). Les bandes représentatives des fréquences symétriques ($\nu_{\text{sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C-O}}$) sont plus difficilement identifiables. Elles se situent suivant le type de coordination du groupement vers 1230, 1395 et 1425 cm^{-1} (Tableau 8). Les valeurs calculées de $\Delta\nu$ (Tableau 8) sont en accord avec celles extraites de la littérature pour des types de groupements équivalents (Tableau 6).

Si nous supposons que la réaction acide citrique – alcoxyde est complète pour $R = 0,3$, le nombre total de groupements carboxyles associés à l'alcoxyde est bien défini et ne doit pas varier lorsque nous ajoutons de l'acide citrique en excès, $R > 0,3$.

Les proportions des groupements carboxyles liés avec des coordinations de type unidentates ou bidentates peuvent cependant varier avec la valeur de R . Ceci a notamment été observé dans le cas d'alcoxydes d'aluminium [AYR88]. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas déterminé cette évolution.

Vibration Type de coordination	$\nu_{\text{anti-sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C-O}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
Unidentate	1670	1230	440
Bidentate pontant	1605	(1395)	(210)
Bidentate chélatant	1540	(1425)	(115)

Tableau 8 : Valeurs des fréquences de vibration $\nu_{\text{anti-sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{sym COO}}$ ou $\nu_{\text{C-O}}$ et de $\Delta\nu = \nu_{\text{anti-sym COO}} - \nu_{\text{sym COO}}$ pour les groupements carboxyles fixés sur l'isopropoxyde de tellure. Les parenthèses indiquent que les valeurs sont approximatives car les bandes sont plus difficiles à mettre en évidence.

1.3.2.2. Cas d'un sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5 \text{ mol/L}$ et $W = 4$

La réaction de l'acide citrique, en fonction du taux R , étant mieux connue, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un sol conduisant à un gel, $R = 0,7$, $C_f = 0,5 \text{ mol/L}$ et $W = 4$ et plus particulièrement, au déplacement, par hydrolyse lors de l'ajout d'eau et lors du vieillissement, des groupements isopropoxydes de l'alcoxyde et des groupements carboxyles ayant réagi avec celui-ci.

L'analyse des spectres infrarouges du mélange, acide citrique + solution A et du sol de composition $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$, représentés Figure 24 a et b permet de faire trois remarques :

1) Les raies caractéristiques des groupements carboxyles fixés à l'alcoxyde (1670 cm^{-1} associée à 1230 cm^{-1} pour les groupements unidentates et 1540 et 1603 cm^{-1} pour les groupements bidentates) sont observées. Toutefois, nous pouvons noter dès le spectre relatif au sol (b) une diminution de leur intensité, en particulier pour les bandes attribuées aux groupements bidentates, indiquant ainsi qu'un faible nombre de groupements a été désassocié de l'alcoxyde par hydrolyse.

Nous pouvons donc affirmer que la majorité des groupements carboxyles reste fixée à l'alcoxyde au cours de l'ajout d'eau, confirmant ainsi la diminution de sa réactivité.

2) L'intensité de la bande caractéristique des groupements isopropoxydes de l'alcoxyde (vers 840 cm^{-1} , diminue mais ne devient pas nulle lors de l'ajout d'eau (Figure 24 a et b), indiquant ainsi que l'hydrolyse de ces groupements n'est pas totale.

3) Nous observons une modification importante des bandes caractéristiques des liaisons Te-O, situées entre 550 et 800 cm^{-1} après l'ajout d'eau (Figure 24 a et b). Nous pouvons attribuer cette évolution à des modifications de l'environnement du tellure induits par l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde.

Ces observations permettent de conclure que l'acide citrique diminue notablement la réactivité de l'isopropoxyde de tellure en formant avec celui-ci des liaisons plus stables vis-à-vis de l'eau.

La similitude des spectres infrarouges du sol (Figure 24 b) et du gel correspondant après vieillissement à 60°C (Figure 24 c) indique que les groupements organiques, carboxyliques et isopropoxydes, ne subissent pas de modifications importantes au cours de la gélification.

La formation des gels semble donc essentiellement due à l'ajout d'eau conduisant à des réactions d'hydrolyse et de condensation, comme c'est le cas dans le procédé sol gel classique. Le rôle de l'acide citrique est principalement de modifier l'isopropoxyde de tellure en réduisant fortement sa réactivité vis-à-vis de l'eau.

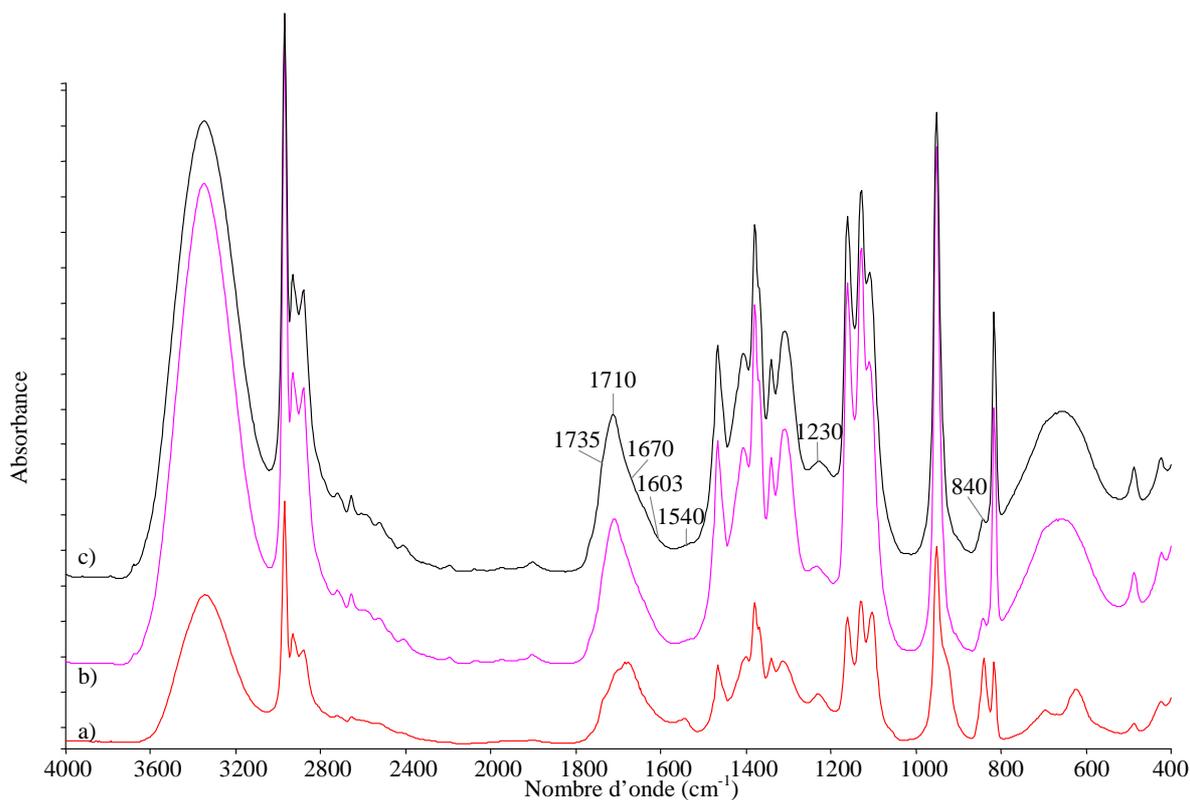


Figure 24 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier : a) du mélange d'acide citrique et de solution A d'isopropoxyde de tellure dans le 2-propanol avec $R = 0,7$ et du sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ b) avant de le placer à 60°C et c) du gel obtenu après son vieillissement à 60°C .

1.3.2.3. Nature des produits séchés

Les spectres infrarouges des produits obtenus après séchage à 100°C présentent les bandes caractéristiques des groupements organiques, dont les groupements carboxyles non liés (vers 1710 et 1735 cm^{-1}) ou encore liés (vers 1540 , 1603 , 1670 cm^{-1} associées à 1425 , 1395 et 1230 cm^{-1}) mais également les bandes relatives aux groupements hydroxyles (vers 1630 et 3435 cm^{-1}) (Figure 25). Ces groupements sont donc conservés lors du séchage, seules les bandes du 2-propanol ne sont plus observables. L'intensité des bandes de ces groupements est supérieure à celle des bandes attribuables aux liaisons Te-O, indiquant un avancement limité des réactions d'hydrolyse et de condensation.

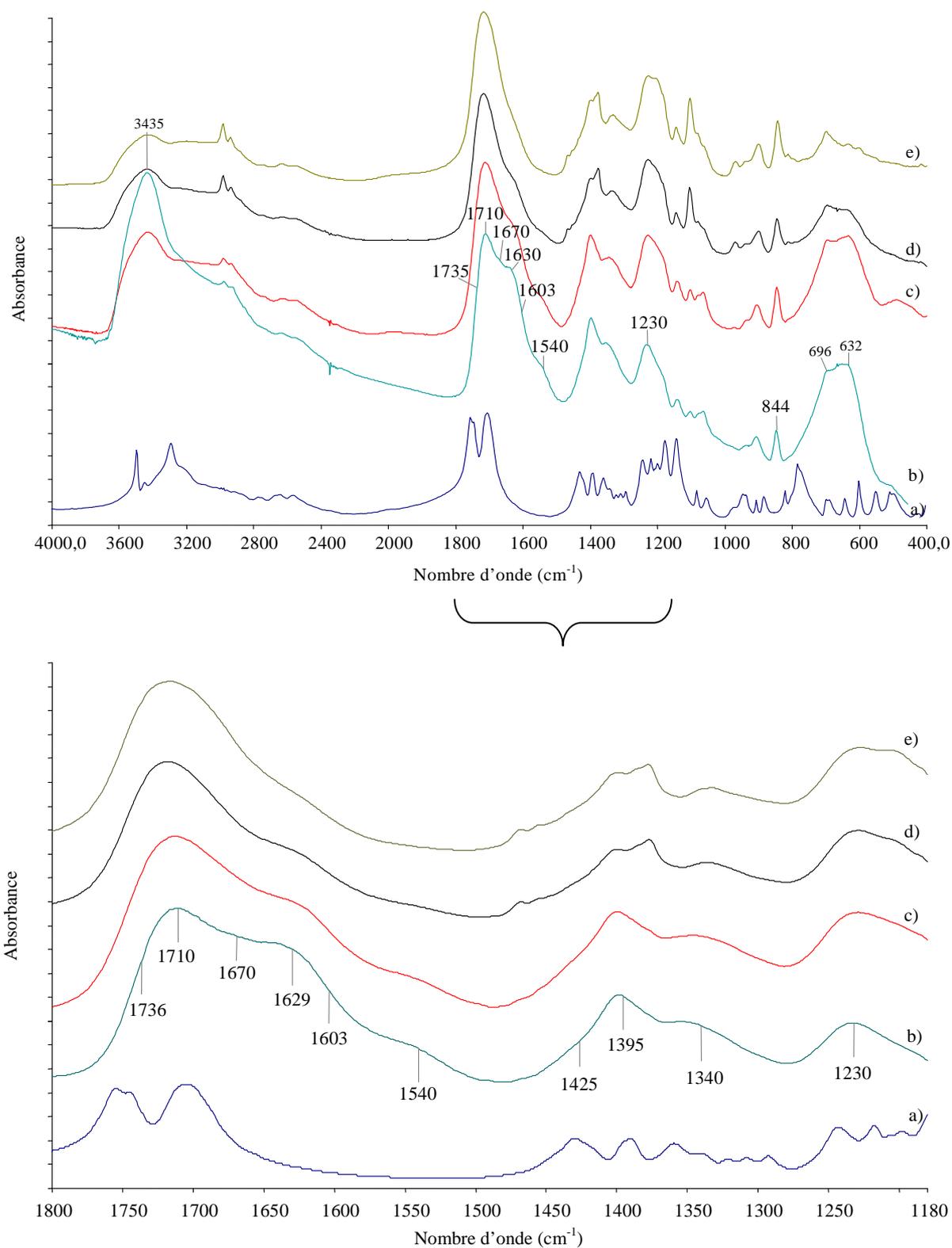


Figure 25 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier, entre 4000 et 400 cm^{-1} et zoomés entre 1800 et 1200 cm^{-1} a) de l'acide citrique et des gels préparés avec b) $R = 0,5$, c) $0,7$, d) 1 et e) $1,5$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ puis séchés à 100°C .

L'influence de la quantité élevée de groupements organiques présents après séchage au sein des précurseurs sera discutée dans la troisième partie de ce chapitre consacrée aux traitements thermiques des xérogels.

1.4. Conclusion

La synthèse de gels à partir de l'isopropoxyde de tellure nécessite un apport d'eau pour initier les réactions d'hydrolyse et par suite les réactions de condensation. Ces réactions conduisent à la formation de liaisons métal – oxygène – métal, constitutives du réseau solide. L'isopropoxyde de tellure étant très réactif vis-à-vis de l'eau, l'ajout d'un modificateur est indispensable pour réduire les cinétiques de ces réactions et ainsi pouvoir synthétiser des gels. L'acide acétique et l'acide citrique se sont avérés efficaces pour l'obtention de gels. Leurs rôles sont toutefois très différents.

L'acide acétique permet d'hydrolyser progressivement l'alcoxyde par un apport graduel d'eau in situ résultant de la réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol. L'acide acétique permet ainsi une hydrolyse plus lente, un apport direct d'eau conduisant à la formation d'un précipité malgré l'ajout de cet acide. Après séchage des gels, nous observons essentiellement des liaisons Te-O-Te et peu de groupements organiques et hydroxyles résiduels, l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation est donc très élevé.

L'acide citrique, contrairement à l'acide acétique, permet, en fonction des paramètres de synthèse, de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation et ainsi d'éviter la formation de précipités au contact de l'eau. Nous avons constaté qu'une partie relativement importante des groupements carboxyles de l'acide citrique ayant réagi avec l'alcoxyde demeurent fixés et que l'alcoxyde n'est que partiellement hydrolysé. De plus, l'avancement des réactions de condensation est également limité, une quantité assez importante de groupements hydroxyles étant encore observée pour les gels séchés.

L'acide citrique permet donc une préparation par voie sol gel « classique » en modifiant chimiquement l'alcoxyde et en permettant ainsi une diminution de la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau tandis que l'acide acétique permet une hydrolyse progressive par un apport graduel d'eau.

La modification de l'isopropoxyde de tellure par l'acide citrique est un exemple de la grande aptitude de l'acide citrique à former des chélates, celle-ci ayant été développée pour la première fois dans le procédé Péchini lors de la préparation des citrates de baryum et de titane.

2. Etude de la transition sol gel par diffusion centrale des rayons X.

L'étude de la transition sol gel et la détermination de la microstructure des gels, dans les deux systèmes, isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique et isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau, ont été menées par diffusion centrale des rayons X, complétées par des observations en microscopie électronique à balayage, réalisées sur les gels séchés à 100°C.

En effet, un signal de diffusion centrale des rayons X est observé lorsque des hétérogénéités de densité électronique de dimensions colloïdales sont présentes au sein de l'échantillon. Cette méthode a été employée avec succès sur de nombreux systèmes tels que les polymères, les colloïdes et suspensions colloïdales, les verres, les systèmes biologiques et plus particulièrement, en ce qui nous concerne, sur les précurseurs céramiques notamment issus de la voie sol gel. C'est surtout la seule méthode expérimentale capable de fournir, d'une part, des informations sur l'organisation spatiale et l'état d'agrégation de ces hétérogénéités au sein d'un matériau, en plus de leur nombre, leur forme, leur taille et leur distribution en taille... D'autre part, c'est aussi l'unique technique utilisable dans notre travail sur les précurseurs issus de la voie sol gel compte tenu de la taille des hétérogénéités et du milieu liquide dans lequel elles se développent.

2.1. Système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique.

Les sols, synthétisés dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique, présentent des évolutions macroscopiques, en fonction du temps, variables et dépendantes de la teneur en acide acétique. Nous avons donc suivi l'établissement du réseau solide pour chaque type de comportements observés, correspondant soit à un rapport $R = [\text{acide acétique}] / [\text{alcoxyde Te}]$ faible soit élevé, respectivement égal à 4 ou 65.

2.1.1. Cas où $R = 4$

Ainsi, nous avons réalisé un sol de composition $R = 4$ et de concentration $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$, cette solution parfaitement transparente étant placée dans une étuve à 60°C. Les échantillons, analysés en diffusion centrale des rayons X, sont prélevés de cette solution "mère" à intervalles réguliers et introduit dans la cellule de mesure. Les prélèvements s'effectuent en

boite à gants sous balayage d'air sec afin d'éviter tout apport d'eau. Les temps d'exposition sont de 1 à 2 heures, durée suffisamment importante pour permettre l'acquisition d'un signal de diffusion dont le rapport signal sur bruit est correct et assez courte devant le temps de gel pour supposer que le système n'évolue pas de manière significative au cours de la mesure.

Les diagrammes de diffusion sont reportés sur la Figure 26 et sur une échelle bi-logarithmique Figure 27. Sur cette figure, les courbes ont été volontairement décalées en intensité par souci de clarté, leur évolution les amenant à se croiser. La première courbe de diffusion correspond à la caractérisation du sol de départ, c'est à dire à un vieillissement de 20 minutes à température ambiante, temps minimum et incompressible, nécessaire à la préparation de l'échantillon et à sa mise en place sur le montage de diffusion.

Au cours du processus de gélification, l'intensité diffusée croît pour les faibles valeurs du vecteur de diffusion q , et présente quel que soit le temps d'observation une décroissance monotone (Figure 26). Cette augmentation de l'intensité est particulièrement rapide au cours des 25-30 premières heures puis beaucoup plus lente jusqu'au point de gel. Au-delà de ce temps de gel, qui est d'environ 22 jours, les courbes de diffusion ne présentent pas d'évolution significative.

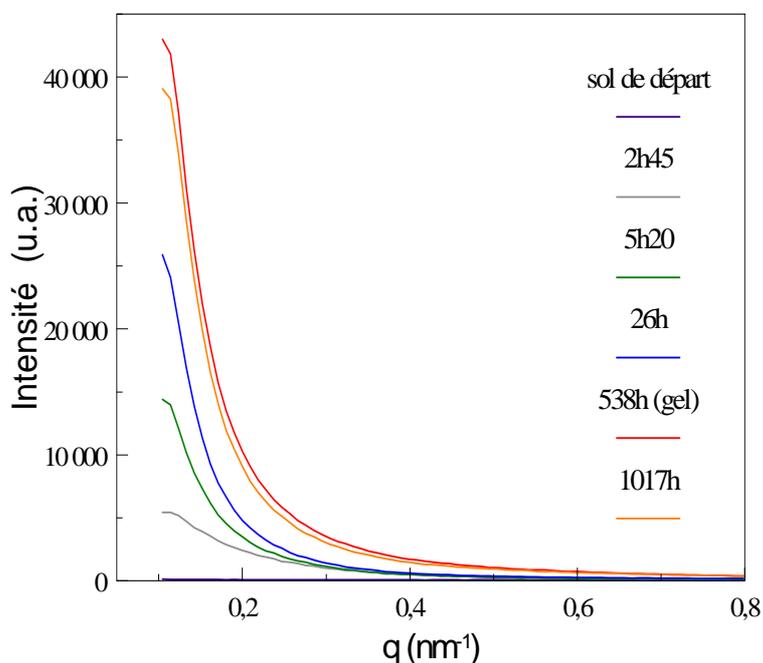


Figure 26 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X du sol préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L, pour différents temps de vieillissement à 60°C .

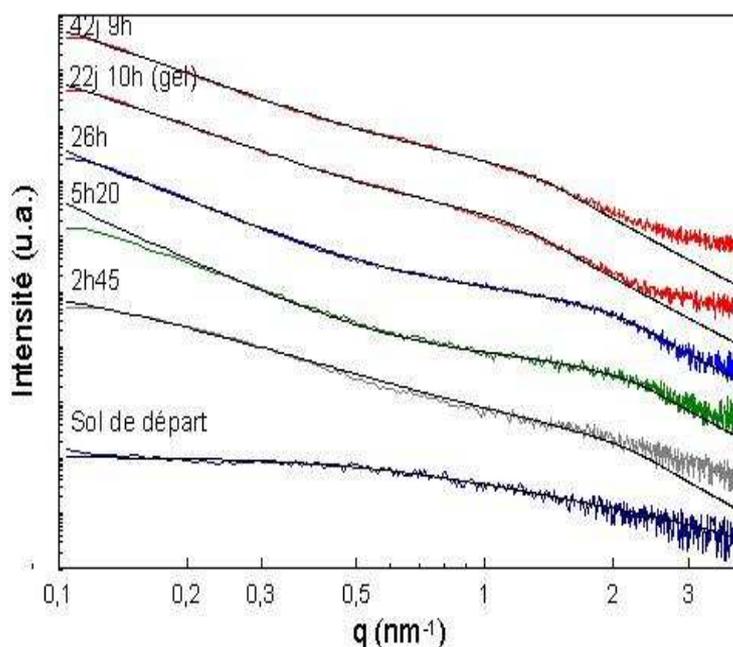


Figure 27 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X, en coordonnées bi-logarithmiques, du sol préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$, pour différents temps de vieillissement à 60°C . Par mesure de clarté, les courbes sont volontairement décalées en intensité. Les simulations correspondantes sont en trait noir fin.

Tracées sur une échelle bi-logarithmique (Figure 27), ces courbes montrent que l'intensité diffusée suit une loi de puissance sur un domaine angulaire qui s'étend, au cours de la gélification, de plus en plus vers les faibles vecteurs de diffusion conduisant simultanément à la réduction graduelle du domaine de Guinier. L'exposant de cette loi de puissance varie progressivement de $-1,6$ à $-2,9$. Aux grands vecteurs de diffusion, une rupture de pente apparaît très nettement à partir de $5\text{h}20\text{mn}$ pour une abscisse q_c , égale à 2 nm^{-1} , et se déplace très lentement vers $1,2 \text{ nm}^{-1}$ au point de gel pour ne plus évoluer au-delà. Bien que le signal enregistré dans ce domaine angulaire soit faible, l'intensité, pour des vecteurs de diffusion supérieurs à q_c , évolue selon une loi de puissance dont l'exposant est compris entre $-3,5$ et -4 . Ce domaine est celui de Porod et cette rupture de pente met clairement en évidence la formation de particules colloïdales et la nature particulaire du sol. Le rayon a , de ces particules élémentaires est égal, en première approximation, à π/q_c [HAS94], leur surface étant probablement rugueuse, une pente de -4 étant spécifique à des particules parfaitement lisses et homogènes.

Le signal de diffusion enregistré semble caractéristique de la diffusion par des agrégats fractals de masse constitués de particules élémentaires de taille a [TEI88]. Nous avons donc simulé ces diagrammes à partir de l'expression analytique établie par Teixeira afin de

déterminer la taille et la dimension fractale des agrégats et celles des particules élémentaires les constituant (Figure 27).

Ainsi, le rayon a , des particules élémentaires augmente au cours de la gélification et varie de 0,5 à environ 2 nm au point de gel. Pour les temps de vieillissement les plus courts, l'absence de cassure aux grands vecteurs de diffusion est à corrélérer à la taille très faible de ces particules élémentaires. Dans le même temps, la taille des agrégats croît de manière quasi continue de 2 nm à 25 nm.

La dimension fractale, également déterminée par la simulation des diagrammes, est de 2 pour le sol de départ. Au cours de la gélification, et plus particulièrement au cours des 25-30 premières heures, elle augmente rapidement pour atteindre une valeur d'environ 2,9. La dimension fractale étant représentative de la répartition spatiale de masse au sein des agrégats, cette valeur très élevée indique que les agrégats qui constituent le gel sont très denses. Son augmentation au cours du temps traduit leur "densification". Cette dernière peut se produire au cours d'une restructuration ou une réorganisation des particules élémentaires au sein des agrégats de façon concomitante à leur agrégation. Une seconde hypothèse possible concerne la formation de nouvelles particules élémentaires à partir de la solution qui en se collant aux agrégats préexistants en augmenteraient la densité, ce type de comportements ayant déjà été observé dans des gels silico-alcalino-calciques [GAB02]. L'une et l'autre de ces hypothèses sont assurément liées à la production d'eau in situ par la réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol. En effet, nous avons déjà mentionné que, malgré l'ajout d'acide acétique, l'isopropoxyde de tellure s'hydrolyse très très rapidement au contact de l'eau. Néanmoins, l'évolution de ces courbes de diffusion, au cours de la gélification à 60°C, est particulièrement complexe et correspond à un système dont la nature des espèces chimiques se modifie très certainement au cours du temps. Cette évolution ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. Chaque courbe de diffusion est très probablement le résultat de la contribution de la diffusion par des agrégats et par des particules élémentaires en cours de formation et d'agrégation. Leur interprétation ne peut pas faire appel aux modèles d'agrégation et traitements habituels et ne peut que rester relativement qualitative.

Les gels à faibles teneurs en acide acétique ont été qualifiés de réversibles dans la première partie de ce chapitre, c'est à dire qu'ils redeviennent liquides lorsque nous les agitions et re-gélifient en un ou deux jours en l'absence de tout mouvement. Nous avons donc agité ce gel. Le temps nécessaire pour qu'il gélifie de nouveau est suffisamment long pour permettre l'enregistrement d'un diagramme de diffusion sur ce gel redevenu sol. La courbe obtenue est

en tout point identique à celle du gel. Le passage du sol au gel se fait donc, a priori, par l'établissement de liaisons inter- agrégats faibles.

Lorsque la concentration en alcoxyde varie, les mêmes observations ont été effectuées, par diffusion centrale des rayons X, lors de la gélification à 60°C d'un sol préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,1$ mol/L. Dans le cas d'un sol préparé avec une concentration plus faible, $C_f = 0,05$ mol/L, et toujours $R=4$, vieilli à 60°C, l'évolution des courbes de diffusion centrale est également similaire. Toutefois, le nombre et la taille, d'environ 15 nm, des agrégats formés sont insuffisants pour occuper tout le volume et ainsi produire un gel. Des suspensions colloïdales sont alors obtenues. Pour des temps de vieillissement excessivement longs, nous observons pour ces faibles concentrations l'apparition d'une "séparation de phases" avec la formation d'un gel n'occupant pas tout le volume et étant recouvert par un certain volume de liquide.

En résumé, le gel, de composition $C_f = 0,2$ mol/L et $R = 4$, est donc composé d'agrégats fractals de dimension fractale de 2,9, d'une dimension proche de 25 nm de rayon, constitués de particules élémentaires d'environ 2 nm et étant interconnectés par des liaisons faibles.

Les images de microscopie électronique à balayage de ce gel, après séchage à 100°C (Figure 28), permettent d'observer des agrégats sphériques dont la taille moyenne est d'au maximum une cinquantaine de nanomètres, ce qui est en accord avec la dimension déterminée par diffusion centrale des rayons X. La microstructure du gel séché apparaît peu compacte, les agrégats n'étant que faiblement liés entre eux.

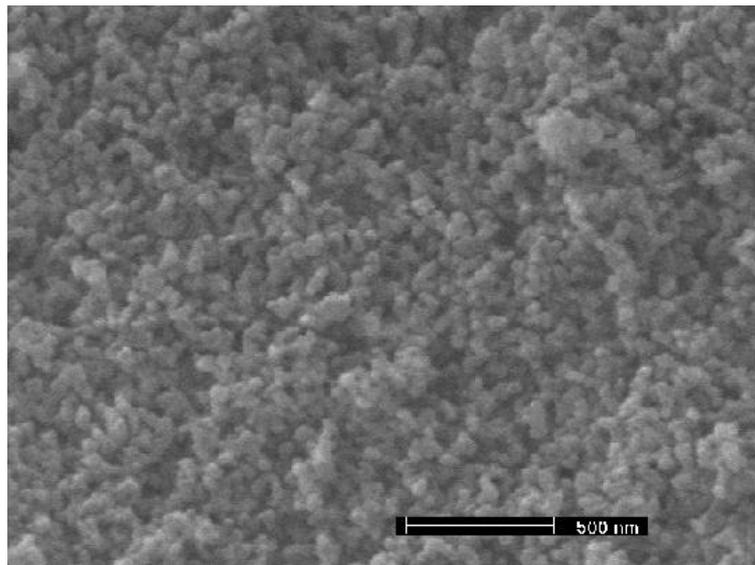


Figure 28 : Image réalisée au microscope électronique à balayage d'un gel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L et séché à 60°C puis 100°C.

Le rôle de l'acide acétique dans le processus de gélification, qui est essentiellement de permettre la production d'eau in situ, est donc confirmé et matérialisé par l'évolution de la microstructure lors de la gélification. Il nous reste à en définir l'influence lorsque le rapport R prend de fortes valeurs.

2.1.2. Cas où R = 65

Les sols synthétisés pour une telle valeur de R, des concentrations $C_f = 0,1$ et $0,2$ mol/L, et vieillissés à 60°C , ont des temps de gel beaucoup plus courts que précédemment, typiquement de 24 à 48 heures. L'autre différence majeure est qu'ils précipitent au cours de leur vieillissement. Nous avons donc suivi l'évolution de la microstructure lors de la transition sol gel puis lors de la précipitation.

2.1.2.1. Gélification du sol

Le protocole expérimental concernant les expériences de diffusion centrale et la préparation des échantillons restent les mêmes. Le temps de gel étant de 24 à 48 heures, le temps d'acquisition n'excède pas 1 heure.

L'évolution des courbes de diffusion est présentée pour un sol préparé avec $C_f = 0,1$ mol/L sur la Figure 29 et en échelle bi-logarithmique sur la Figure 30. Les courbes sont de nouveau volontairement décalées en intensité pour en améliorer la lisibilité. Au cours de la gélification, l'intensité diffusée augmente fortement et présente une décroissance monotone quel que soit le temps d'observation (Figure 29).

Au cours du temps, le domaine de Guinier se réduit progressivement. L'intensité diffusée suit une loi de puissance sur un domaine de vecteurs d'onde assez étendu. L'exposant varie de $-1,6$ à $-2,2$ pour respectivement 20 minutes et 3 heures de vieillissement puis reste constant et égal à $-2,5 - -2,6$ pour des temps allant de 3 heures au temps de gel, c'est à dire 24 heures (Figure 30). Pour des vieillissements du sol au-delà de 3h, une rupture de pente apparaît pour des valeurs quasi-constantes de q_c d'environ $1,6 \text{ nm}^{-1}$.

De telles courbes peuvent être générées par la diffusion d'entités ayant une forme de plaquettes ou par des agrégats fractals de masse. Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage du gel, après séchage à 100°C , n'ayant pas montré d'effets de forme particuliers (Figure 33), ces courbes ont été interprétées en terme d'agrégats fractals et simulées par le modèle de Teixeira.

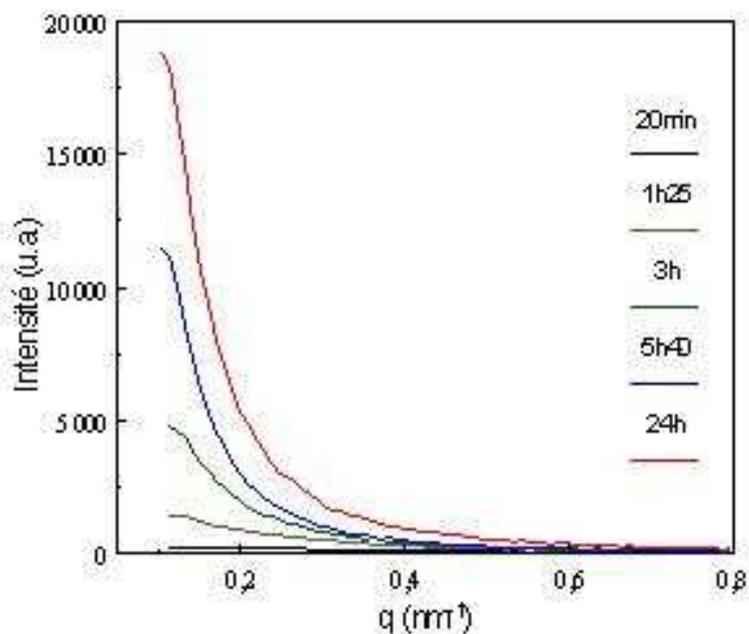


Figure 29 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X du sol préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L, 20 min après sa synthèse et après différents temps de vieillissement à 60°C .

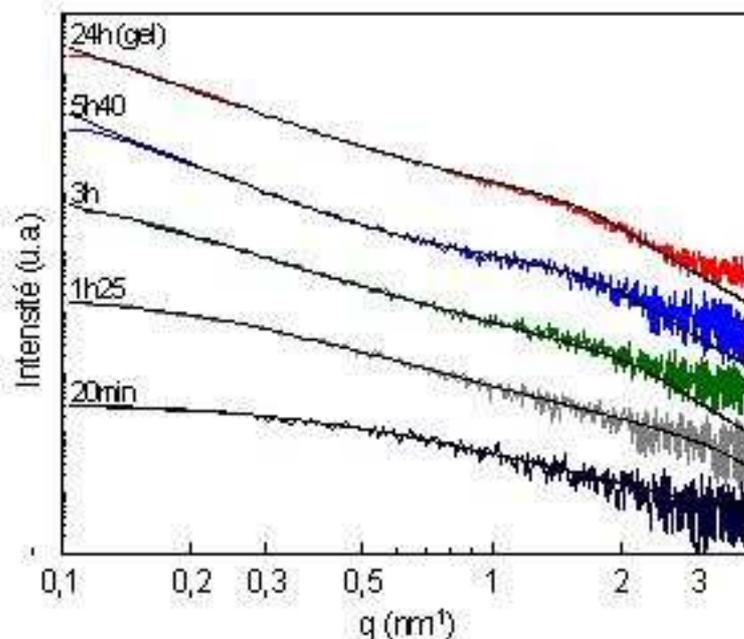


Figure 30 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X, en coordonnées bi-logarithmiques, du sol préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L, 20 min après sa synthèse et après différents temps de vieillissement à 60°C . Les courbes sont volontairement décalées en intensité. Les simulations correspondantes sont en trait noir fin.

Au cours de la gélification, le rayon des particules élémentaires varie de 0,5 à 1,3-1,4 nm après 5 heures de vieillissement puis reste constant jusqu'au point de gel (Figure 32). Dans le même temps, la taille des agrégats croît de manière continue de 3 nm à 15 nm.

La dimension fractale des agrégats suit une évolution similaire. Elle augmente rapidement de 1,8 à 2,5 pour un vieillissement de 5 heures puis reste constante jusqu'au point de gel. Son augmentation, pour les temps les plus courts correspond soit à une restructuration ou une réorganisation des particules élémentaires au sein des agrégats de façon concomitante à leur agrégation soit à la formation de nouvelles particules élémentaires à partir de la solution qui en se collant aux agrégats préexistants en augmenteraient la densité, hypothèses précédemment discutées. Entre 5 heures de vieillissement et le temps de gel, la croissance des agrégats semble plus "classique". La valeur de la dimension fractale de 2,5 semble correspondre à un mécanisme de type collage particule-agrégats limité par la diffusion [OH98], mécanisme d'agrégation qui serait tout à fait cohérent avec la seconde hypothèse que nous venons de formuler. Néanmoins, déterminé sur la seule valeur de la dimension fractale, il demande bien évidemment à être confirmé.

Ce gel, de composition $C_f = 0,1$ mol/L et $R = 65$, est donc formé d'agrégats fractals de dimension fractale de 2,5, d'une dimension proche de 15 nm de rayon, constitués de particules élémentaires d'environ 1,3 nm. Sa nanostructure étant établie, nous allons en suivre l'évolution lors de la phase de précipitation.

2.1.2.2. Vieillissement du gel

Lors du vieillissement de ce gel, nous observons, sur les courbes de diffusion présentées sur une échelle bi-logarithmique et arbitrairement décalées en intensité, essentiellement un déplacement très important de la position q_c , de la rupture de pente vers les faibles valeurs du vecteur de diffusion (Figure 31), le domaine des corrélations fractales disparaissant progressivement. La taille des particules élémentaires augmente donc fortement. Toujours déterminé par simulation selon le même modèle, leur rayon, croît d'environ 1,3 à 6,6 nm, entre le point de gel et un vieillissement de près de 300h à 60°C. Cette augmentation est assez linéaire (Figure 32). Ce grossissement des particules élémentaires détruit graduellement la structure fractale du gel et conduit à la précipitation observée, les agrégats ne pouvant plus occuper tout le volume.

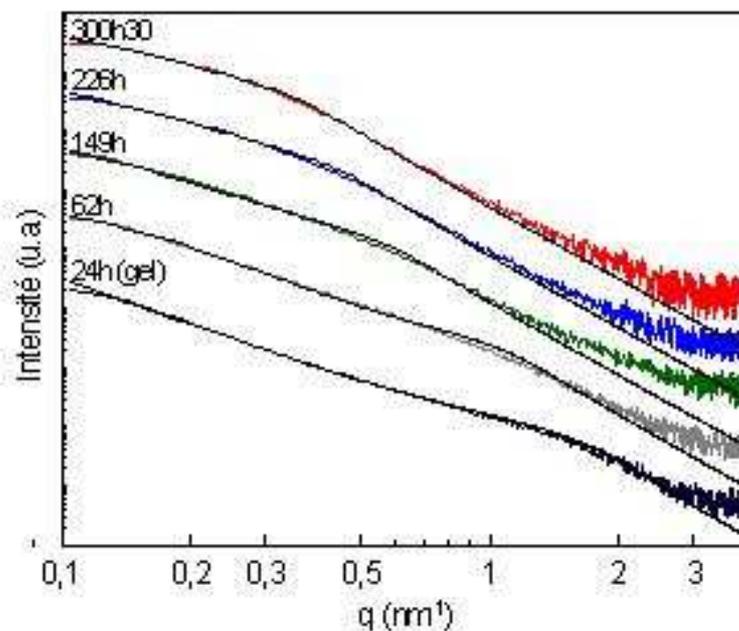


Figure 31 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X du gel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L, après différents temps de vieillissement à 60°C . Les courbes sont arbitrairement décalées en intensité. Les simulations correspondantes sont en trait noir fin.

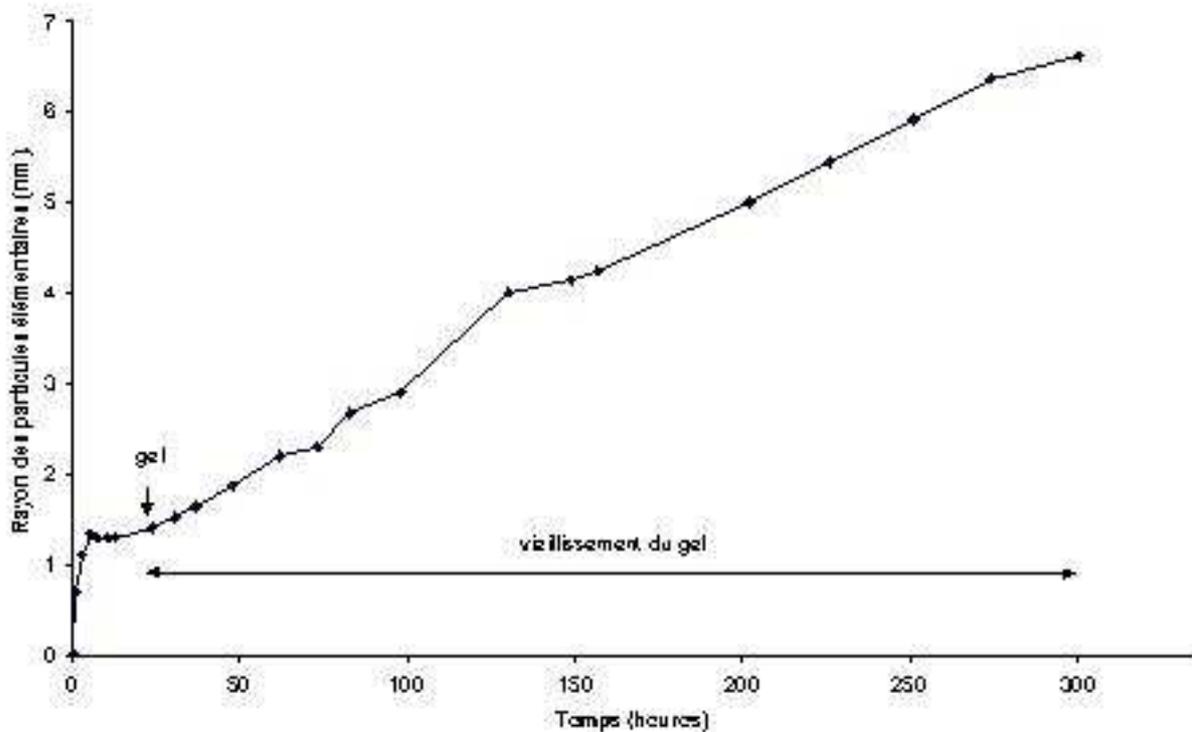


Figure 32 : Evolution du rayon des particules élémentaires lors du vieillissement à 60°C du sol puis du gel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L.

Nous avons également observé cette précipitation par microscopie électronique à balayage en prélevant et en séchant à 100°C des fragments de gel à différents temps de vieillissement (Figure 33).

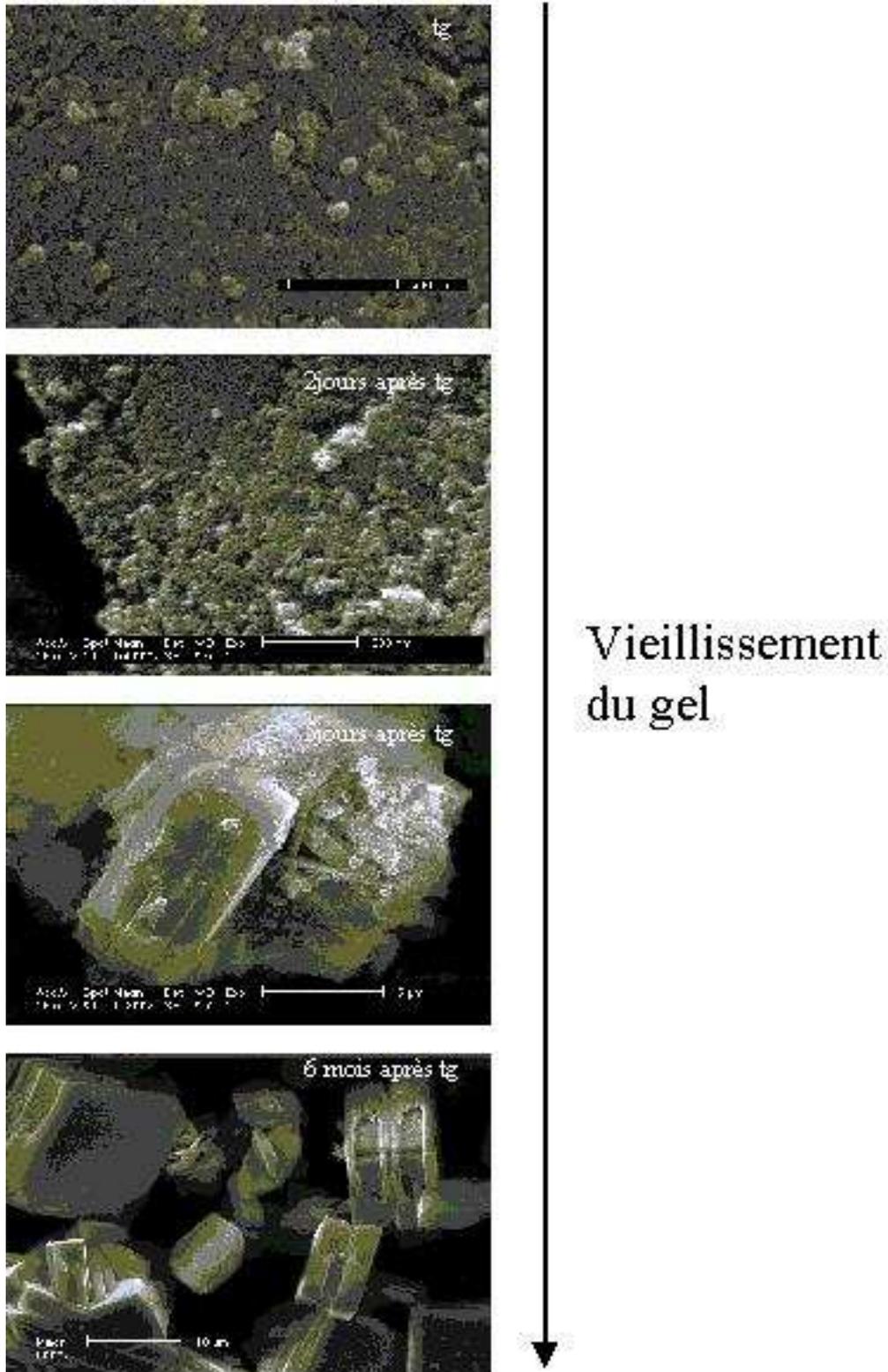


Figure 33 : Images réalisées au microscope électronique à balayage lors du vieillissement, à 60°C, d'un gel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L (tg : temps de gel).

Nous constatons, qu'au point de gel, la compacité des fragments de gel semble supérieure à celle du cas où $R = 4$, la taille des agrégats étant en bon accord avec celle déterminée en diffusion centrale. Lorsque le temps de vieillissement augmente, nous remarquons que la taille d'une partie des agrégats diminue tandis que certains agglomérats deviennent plus denses. Ces deux phénomènes sont mis en évidence simultanément sur l'image du gel après 2 jours de vieillissement, le premier phénomène étant visible dans la partie inférieure de l'image tandis que le second est visible dans la partie supérieure. Des cristaux de forme géométrique particulière et anguleuse apparaissent ensuite et sont parfaitement visibles sur l'image du gel séché après 5 jours de vieillissement. Leur formation se poursuit et au-delà d'un certain temps de vieillissement, seuls les cristaux sont visibles.

Lors du vieillissement du gel, sa nano- et micro- structure évoluent fortement. Il semble qu'une dissolution de certaines espèces, observable par la diminution de la taille d'une partie des agglomérats, et une précipitation avec formation de cristaux, plus stables, se produisent, comme notamment dans le cas de précurseurs d'aluminium [PIE92].

Lors du vieillissement de gels de compositions variables, des cristaux de formes différentes à celles présentées sur la Figure 33 se sont également formés (Figure 34 et Figure 35).



Figure 34 : Image réalisée au microscope électronique à balayage du précipité obtenu après vieillissement, à 60°C, d'un autre gel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,1$ mol/L.

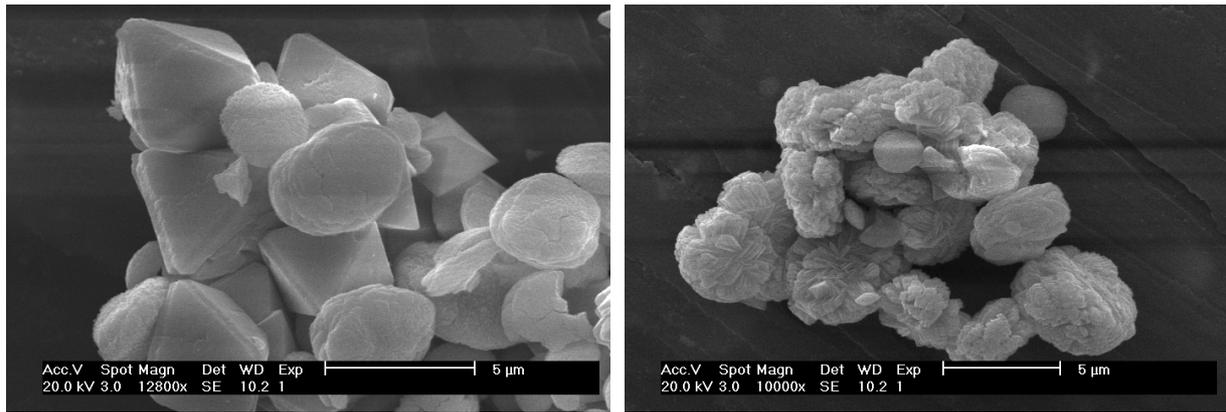


Figure 35 : Images réalisées au microscope électronique à balayage du précipité obtenu après vieillissement, à 60°C, d'un gel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,2$ mol/L.

2.1.3. Conclusion

Lors de la gélification des sols préparés dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique, nous avons observé l'évolution du réseau solide formé d'agrégats fractals constitués de particules élémentaires. Cette évolution, associée à la formation des particules élémentaires, est liée à la production progressive d'eau *in situ*.

Durant le vieillissement des gels préparés avec des valeurs de R égales à 65, nous avons pu observer une augmentation très importante de la taille des particules élémentaires due à une réorganisation de la matière qui conduit à la formation de précipités cristallisés.

2.2. Système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau

Si l'ajout de l'acide acétique en tant que modérateur permet de contourner la précipitation de l'isopropoxyde de tellure en exploitant la réaction entre l'acide acétique et le n-propanol qui conduit à la production lente d'eau *in situ* et la synthèse de gels dont la nanostructure varie en fonction du rapport [acide acétique]/[alcoxyde], cette méthode n'autorise pas la réalisation de couches minces de bonne qualité.

Au regard des observations macroscopiques et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, l'utilisation d'un nouveau modificateur, l'acide citrique, aboutit à une meilleure maîtrise des conditions de gélification, à une modification de l'alcoxyde bien plus efficace. Dans ce cas, l'ajout d'eau dans de fortes proportions est alors possible. Néanmoins, préalablement à la réalisation de couches minces, les processus d'hydrolyse-condensation

doivent être compris et maîtrisés car ils conditionneront la qualité des couches minces obtenues.

L'étude des conditions de gélification de l'isopropoxyde de tellure a donc été entreprise dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau. Elle est consacrée au suivi de la transition sol gel pour une composition donnée puis à la détermination de l'influence de deux paramètres essentiels : le taux d'acide citrique $R = [\text{acide citrique}]/[\text{Te}]$ et la concentration en alcoxyde C_f , sur la nanostructure des gels, le taux d'hydrolyse $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Te}]$ étant fixé, dans tous les cas à 4, quantité stœchiométrique nécessaire à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde.

2.2.1. Etude de la transition sol gel pour un sol de composition $R = 0,7$, $C_f = 0,5 \text{ mol/L}$ et $W = 4$.

Nous avons suivi, par diffusion centrale des rayons X et en fonction du temps, l'établissement du réseau solide pour une composition particulière $R = 0,7$, $C_f = [\text{Te}] = 0,5 \text{ mol/L}$ et $W = 4$, conduisant à un très beau gel, c'est à dire, transparent, homogène et mécaniquement rigide.

Les temps d'acquisition des courbes de diffusion sont de 10 heures, durée importante mais nécessaire pour permettre l'enregistrement d'un spectre dont le rapport signal sur bruit est correct. De tels temps d'acquisition sont possibles car les sols réalisés avec l'acide citrique, contrairement à l'acide acétique, n'évoluent pas à température ambiante mais gélifient en quelques heures s'ils sont chauffés à 60°C . En effet, nous avons pu vérifier que la courbe de diffusion réalisée sur ce sol vieilli environ 7 mois à 20°C présentait les mêmes caractéristiques que celle obtenue pour le sol juste après sa synthèse. Ceci permet de supposer que le système n'évolue pas de manière significative au cours de la mesure. Le protocole des expériences a donc été le suivant.

Les échantillons analysés sont issus de la même solution mère. Après la synthèse, cette dernière a été partagée en quinze fractions de volume identique, maintenues à 5°C . Chaque fraction est ensuite vieillie individuellement à 60°C pour des temps allant de 5 minutes à 143 heures, le vieillissement choisi étant prolongé de 2 minutes afin d'inclure le temps nécessaire pour réchauffer l'échantillon de 5°C à 60°C . La viscosité de ce sol devient très élevée après 7 heures de vieillissement à 60°C et la gélification se produit après environ 35 heures.

Pour chaque durée de vieillissement, la courbe de diffusion est réalisée, à température ambiante, sur une fraction volumique de sol placée dans la cellule dont l'étanchéité et la transparence aux rayons X sont assurées à l'aide de fenêtres en kapton. Toutes les courbes de

diffusion présentées sont normalisées en intensité par rapport à l'absorption de l'échantillon, c'est à dire par rapport à son volume.

Les courbes de diffusion, obtenues sur la solution mère et pour les différents temps de vieillissement, sont reportées sur la Figure 36 et sur une échelle bi-logarithmique sur la Figure 37. Dès le début du processus de gélification, la solution mère présente un signal de diffusion. Au cours de la gélification, l'intensité diffusée croît pour les faibles valeurs de q , tout d'abord assez rapidement puis évolue beaucoup plus lentement lorsque le temps de vieillissement atteint le temps de gel t_g . Quel que soit le temps de vieillissement, la décroissance des courbes de diffusion est monotone. Tracées sur une échelle bi-logarithmique, ces courbes montrent que l'intensité diffusée suit une loi de puissance sur un domaine angulaire qui s'étend, au cours de la gélification, de plus en plus vers les faibles vecteurs de diffusion conduisant simultanément à la réduction progressive du domaine de Guinier.

Aux grands vecteurs de diffusion, une rupture de pente apparaît pour une abscisse unique, $q_c \sim 2 \text{ nm}^{-1}$. Bien que le signal enregistré dans ce domaine angulaire soit faible, l'intensité, au-delà de cette valeur de $q_c \sim 2 \text{ nm}^{-1}$, évolue selon une loi de puissance. Le coefficient directeur de la droite est légèrement supérieur à -4 mais nous pouvons néanmoins attribuer ce domaine comme étant celui de Porod et cette cassure en marque le début. Cette rupture de pente met clairement en évidence la nature colloïdale du sol et est représentative d'une distance associée à la taille des entités élémentaires constitutives du sol [HAS94], le rayon de ces particules élémentaires, étant égal, en première approximation, à $a = \pi/q_c$ et de l'ordre de 1,5 nm.

De plus, l'ensemble des courbes se superposent sur un large domaine angulaire. Ce comportement bien connu apparaît systématiquement lors de l'agrégation de systèmes colloïdaux et indique que le nombre total de particules élémentaires dans le volume diffusant est conservé [CAR92].

Ces courbes de diffusion sont caractéristiques de la diffusion par des agrégats fractals de masse [TEI88] constitués de particules élémentaires de taille a . Au cours de leur agrégation, l'augmentation de l'intensité diffusée et l'extension du domaine fractal vers les vecteurs de diffusion de plus en plus petits traduisent leur croissance. Pour de tels objets diffusants, l'intensité varie selon $I(q) \sim q^{-\beta}$ sur un domaine de vecteurs de diffusion limité d'une part, aux grands vecteurs de diffusion par la taille de la particule élémentaire $q < 2\pi/a$, et d'autre part, aux faibles vecteurs de diffusion, par la taille des agrégats ξ , $q > 2\pi/\xi$. La taille des agrégats peut être déterminée au travers de leur rayon de giration à partir du diagramme de Guinier $\ln(I(q))=f(q^2)$ et leur dimension fractale apparente, $D_{app} = \beta$, directement lors du tracé

de l'intensité diffusée en fonction de q sur une échelle bi-logarithmique et en analysant son comportement dans le domaine des corrélations fractales, c'est à dire, pour des vecteurs de diffusion intermédiaires correspondant au domaine $2\pi/\xi < q < 2\pi/a$.

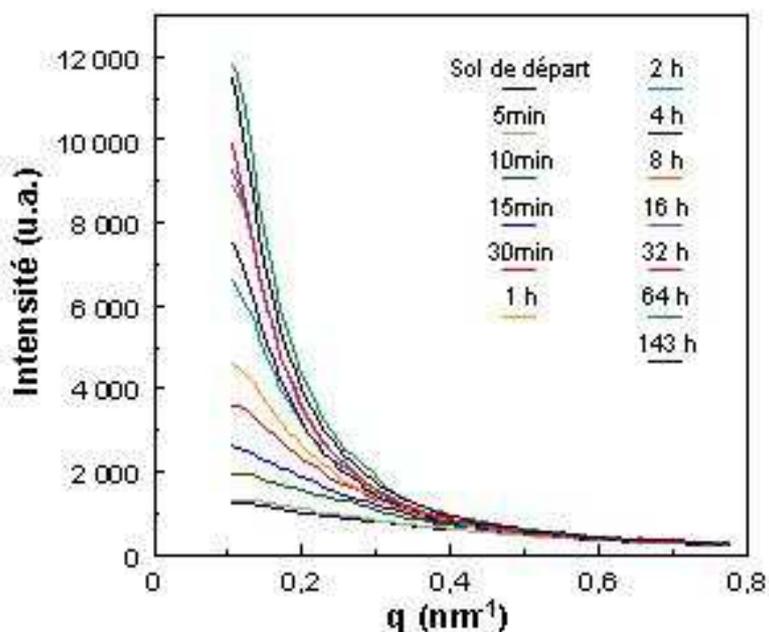


Figure 36 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X du sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ pour différents temps de vieillissement à 60°C .

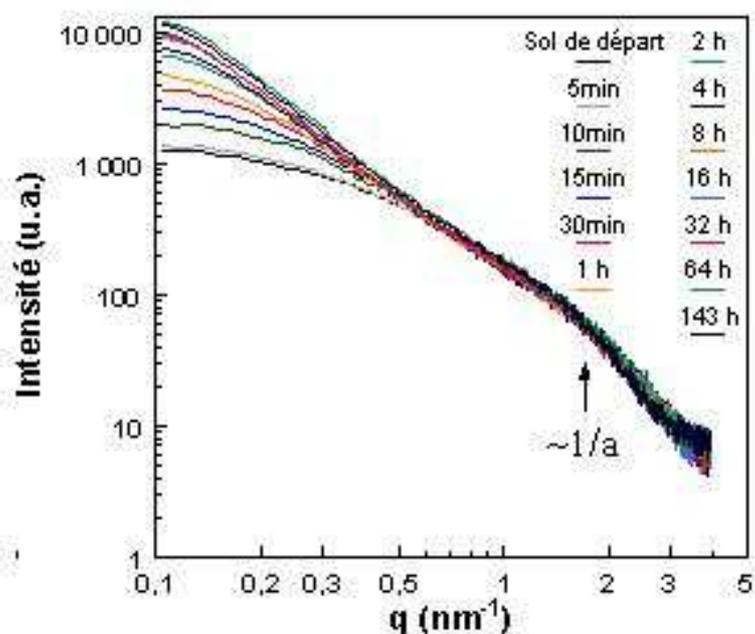


Figure 37 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X, en coordonnées bi-logarithmiques, du sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W=4$ pour différents temps de vieillissement à 60°C .

En alternative à ce traitement des courbes de diffusion par "parties", nous avons préféré les simuler de manière globale en utilisant le facteur de structure d'un agrégat fractal isolé, établi par Teixeira [TEI88], le facteur de forme des particules élémentaires correspondant à la formule de Rayleigh établie pour des particules sphériques (cf Chapitre 2). L'absence d'interférences inter-agrégats, traduite par la décroissance monotone des courbes de diffusion, nous autorise ce type de modélisation et la détermination de toutes les caractéristiques microstructurales : tailles des agrégats ξ , et des particules élémentaires a , dimension fractale D_f , et intensité extrapolée à l'angle nul I_0 . En ce qui concerne la taille des agrégats, l'utilisation de ξ ou du rayon de giration R_g , revient strictement au même, ces deux grandeurs étant liées par une relation linéaire fonction de D_f .

Des exemples de simulation correspondant au sol de départ et à des temps de vieillissement de 15 minutes, 4 heures et 32 heures sont présentés sur la Figure 38. Dans tous les cas, la superposition des courbes expérimentales et calculées est excellente. L'écart observé aux grands vecteurs de diffusion est dû, soit à un rapport signal sur bruit défavorable, soit au fait que les particules élémentaires ne soient pas parfaitement lisses. Néanmoins, au regard de la taille de celles-ci, il semble toutefois déraisonnable de qualifier leur surface de fractale.

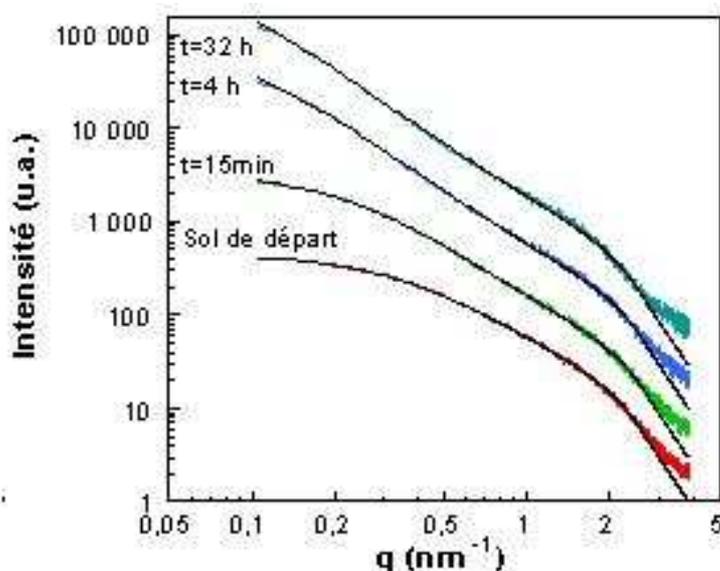


Figure 38 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X, en coordonnées bi-logarithmiques, du sol préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$, après 15min, 4h et 32h de vieillissement à 60°C et les simulations correspondantes, en trait noir fin. Les courbes sont verticalement décalées pour plus de clarté.

Les évolutions de la taille des agrégats ξ et de l'intensité extrapolée à l'angle nul I_0 , sont proportionnelles aux lois de puissance suivantes : $\xi = t^\alpha$ et $I_0 \sim t^{\alpha'}$ (Figure 39).

Les exposants cinétiques α et α' sont respectivement égaux à 0,35 et 0,7. Au voisinage du temps de gel, l'intensité I_0 et la taille des agrégats évoluent beaucoup plus lentement et signifient que le système arrive à saturation. Au cours de la gélification, ξ varie d'environ 3 nm à 17 nm tandis que la taille des particules élémentaires reste constante, 1,1 nm.

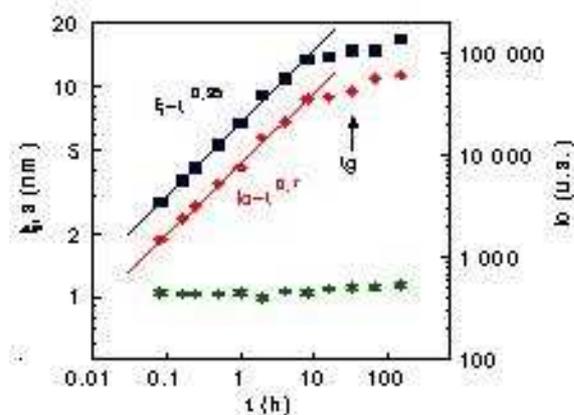


Figure 39 : Evolution de la taille des agrégats, ξ (■), des particules élémentaires, a (★), et de l'intensité extrapolée à l'angle nul, I_0 (◆), en fonction du temps de vieillissement à 60°C.

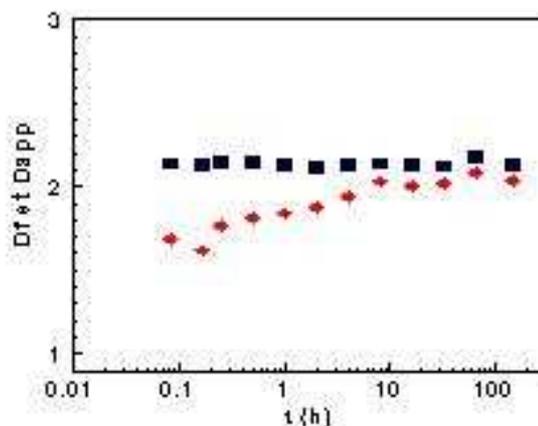


Figure 40 : Evolution de la dimension fractale, D_f (■), et de la dimension fractale apparente, D_{app} (◆), en fonction du temps de vieillissement à 60°C.

De même, quel que soit le temps de vieillissement, la dimension fractale, D_f , reste constante et très voisine de 2,1 (Figure 40). A contrario, la dimension fractale apparente, D_{app} , augmente au cours du processus. Elle est égale à 1,7 pour $t = 5$ minutes et tend vers 2,1 au point de gel. En fait, cette différence de comportement est un peu artificielle et n'est dû qu'à un effet de taille. L'écart entre ces deux dimensions fractales est d'autant plus faible que le rapport ξ/a est élevé [TEI88, SOR98], ce qui justifie leur convergence pour les temps de vieillissement les plus longs.

La dimension fractale et la taille des particules élémentaires étant constantes tout au long du processus de gélification, les agrégats sont donc autosimilaires, c'est à dire que leur microstructure reste statistiquement identique à elle-même, quel que soit l'instant d'observation, à un facteur d'échelle près. Cette autosimilarité peut être confortée en analysant, d'une part, le comportement de l'intensité extrapolée à l'angle nul I_0 , en fonction de la taille des agrégats ξ , et d'autre part, la superposition des courbes de diffusion après leur normalisation en fonction de la taille et de la masse des agrégats à l'instant t .

L'intensité extrapolée à l'angle nul I_0 , est proportionnelle au carré du nombre d'électrons présents dans le volume irradié. Dans le cas considéré, I_0 s'écrit sous la forme : $I_0 \sim N \cdot m^2$ où N est le nombre d'agrégats diffusants et m leur masse. Pour un objet fractal de dimension ξ , sa masse m , varie par définition comme $m \sim \xi^{Df}$, et en corollaire, I_0 comme $I_0 \sim N \cdot \xi^{2 \cdot Df}$ ou encore $I_0 \sim (N \cdot \xi^{Df}) \times \xi^{Df}$.

Le tracé de l'intensité extrapolée à l'angle nul en fonction de la taille des agrégats montre que I_0 varie en loi de puissance de ξ , l'exposant étant de 2 (Figure 41). Cette valeur, qui aurait pu aussi être extraite en faisant le rapport des exposants cinétiques α'/α , est très proche de la dimension fractale $Df = 2,1$. De ce comportement de $I_0 \sim \xi^{Df}$, nous pouvons conclure que $N \cdot \xi^{Df}$ demeure constant, c'est à dire que la masse totale diffusante ou encore le nombre total de particules élémentaires le restent aussi, résultat qui corrobore l'excellente superposition des courbes d'intensité diffusée aux grands vecteurs de diffusion (Figure 37).

Donc, les agrégats en cours de croissance présentant toujours la même nanostructure, autosimilarité, toutes les courbes de diffusion doivent se superposer sur une courbe "maîtresse" ("master curve") à condition de les normaliser par les caractéristiques propres aux agrégats que sont leur dimension fractale, leur taille et leur masse à l'instant t [MAR89], [LEC00]. Une excellente superposition des courbes est obtenue en utilisant une dimension fractale de 1,9 (Figure 42). De toute évidence et en toute logique, cette valeur correspond à la moyenne des dimensions fractales apparentes et ne diffère de la dimension fractale "vraie" de 2,1 que par l'effet de taille précédemment discuté.

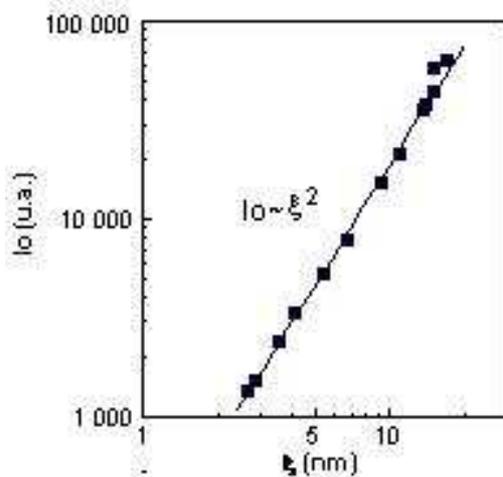


Figure 41 : Evolution de l'intensité extrapolée à l'angle nul, I_0 , en fonction de ξ .

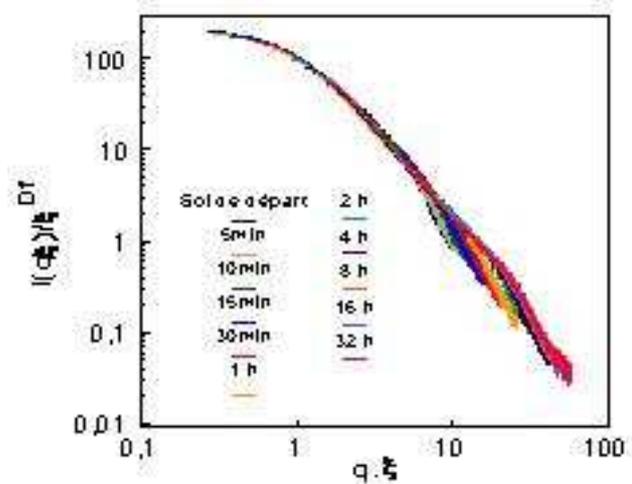


Figure 42 : Normalisation des courbes de diffusion par rapport à la taille et la masse des agrégats au cours du processus de gélification.

La formation du réseau solide du gel résulte donc d'un mécanisme d'agrégation pur, de type hiérarchique, dont la nature reste à préciser.

Les études réalisées sur divers systèmes tels que les précurseurs sol gel, les solutions aqueuses de colloïdes métalliques [OLI90], les poudres colloïdales d'oxydes [SCH85], l'émulsion de l'huile dans l'eau [BIB92] ou encore les particules de polystyrène en suspension [CAR93] attestent du caractère universel des processus d'agrégation.

La théorie et les expériences montrent qu'ils présentent deux régimes limites que sont le DLCA, « Diffusion Limited Cluster Aggregation », et le RLCA, « Reaction Limited Cluster Aggregation », mécanismes les plus courants et les plus étudiés. Leur différenciation résulte de la probabilité de collage des particules, supposée égale à un pour le DLCA et inférieure à un pour le RLCA, c'est à dire que plusieurs collisions sont nécessaires avant que deux agrégats ne se collent. Des variations de morphologie, de répartition en taille et de dimension fractale des agrégats apparaissent selon que l'un ou l'autre de ces mécanismes est activé.

Le mécanisme de type DLCA est caractérisé par une dimension fractale comprise entre 1,7 et 1,9, une loi de croissance des agrégats en puissance du temps et une distribution en taille des agrégats relativement étroite conduisant en général à l'apparition d'une longueur de corrélation privilégiée au sein des échantillons. Les particularités du processus de type RLCA sont une dimension fractale comprise entre 2 et 2,2, une loi de croissance des agrégats en exponentielle du temps et une distribution en taille des agrégats généralement plus large que celle du DLCA [OLI90], [HAS95], [HAW95], [GON96], [GAR98].

En fait, la réalité est beaucoup plus complexe et un grand nombre de résultats expérimentaux concernant l'agrégation de colloïdes, notamment parmi ceux précédemment cités, démontre que le domaine des dimensions fractales mesurées est beaucoup plus large puisqu'il s'étend de 1,2 à 2,8 [GAR98]. Il en est de même pour les lois de croissance des agrégats puisqu'un mécanisme de type RLCA peut aussi présenter une loi de croissance en puissance du temps lorsque la probabilité de collage est suffisamment élevée [GON92], l'exposant de la loi de puissance pour le mécanisme de type DLCA pouvant lui aussi largement dévier des valeurs théoriques attendues [OLI90].

Néanmoins, au regard de la dimension fractale de 2,1 que nous avons déterminée, de l'absence de longueur de corrélation privilégiée, se traduisant par l'absence de maximum sur les courbes de diffusion centrale et du fait qu'il faille placer le sol à 60°C pour qu'il y ait gélification, nous pouvons raisonnablement conclure que le mécanisme mis en jeu est très certainement du type

RLCA. En effet, si le mécanisme était purement diffusionnel, la gélification interviendrait tant à 20°C qu'à 60°C.

La structure de ce gel, précurseur de l'oxyde de tellure, est désormais parfaitement définie. Elle résulte d'un processus d'agrégation de particules élémentaires, de 2-3 nm de diamètre, créées dès le début des réactions d'hydrolyse et de condensation, selon un mécanisme de type RLCA. Elle est constituée d'un ensemble d'agrégats fractals interconnectés dont la taille varie au cours de la gélification d'environ 3 à 17 nm, leur dimension fractale étant de 2,1.

La structure de ce gel étant maintenant bien établie, il convient de s'intéresser aux effets des deux paramètres essentiels que sont le taux d'acide citrique R, et la concentration en alcoxyde Cf, sur la nanostructure des gels.

2.2.2. Influence du taux d'acide citrique et de la concentration en alcoxyde sur la microstructure des gels.

Nous avons donc synthétisé des sols de composition variable, le taux d'acide citrique R, variant de 0,4 à 1, la concentration en alcoxyde Cf, de 0,1 à 0,7 mol.l⁻¹, le taux d'hydrolyse W, étant toujours fixé à 4, quantité stœchiométrique nécessaire à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde. Ces sols sont ensuite placés à 60°C jusqu'à leur gélification.

Les diagrammes de diffusion centrale des rayons X ont été réalisés, au point de gel, pour toutes les compositions selon le protocole précédemment établi à l'exception des sols de concentration égale à 0,1. En effet, ces sols n'étant toujours pas gélifiés après un vieillissement de 323 jours à 60°C, les courbes de diffusion ont été enregistrées pour cet état d'avancement. Quels que soient le taux d'acide citrique et la concentration dans le domaine de composition choisi, les diagrammes de diffusion centrale obtenus sont tous semblables et présentent toujours les caractéristiques d'un signal de diffusion généré par des agrégats fractals de masse résultant de l'agrégation de particules colloïdales. Toutes les courbes expérimentales ont donc été simulées à partir de l'expression analytique établie par le modèle de Teixeira et les paramètres microstructuraux ainsi extraits sont regroupés dans le Tableau 9. Nous présentons, par exemple sur la Figure 43, les courbes et les simulations relatives aux compositions ayant un taux d'acide citrique constant de 0,5 et une concentration variable. La superposition des courbes expérimentales et calculées est excellente sur un large domaine de vecteurs de diffusion. La faible divergence, observée aux grands vecteurs de diffusion, trouve

son origine dans les causes précédemment évoquées, à savoir un rapport signal sur bruit défavorable ou une interface des particules élémentaires pas très bien définie.

Quels que soient le taux d'acide citrique et la concentration, la taille des particules élémentaires constituant les agrégats est constante et d'environ 2 à 3 nanomètres de diamètre. De même, le domaine de variation de la dimension fractale D_f , ou de manière équivalente de la dimension fractale apparente, D_{app} , est plus que restreint et se situe entre 2,1 et 2,2 et 2 et 2,1, respectivement, l'écart entre ces deux dimensions fractales étant d'autant plus faible que les agrégats sont gros.

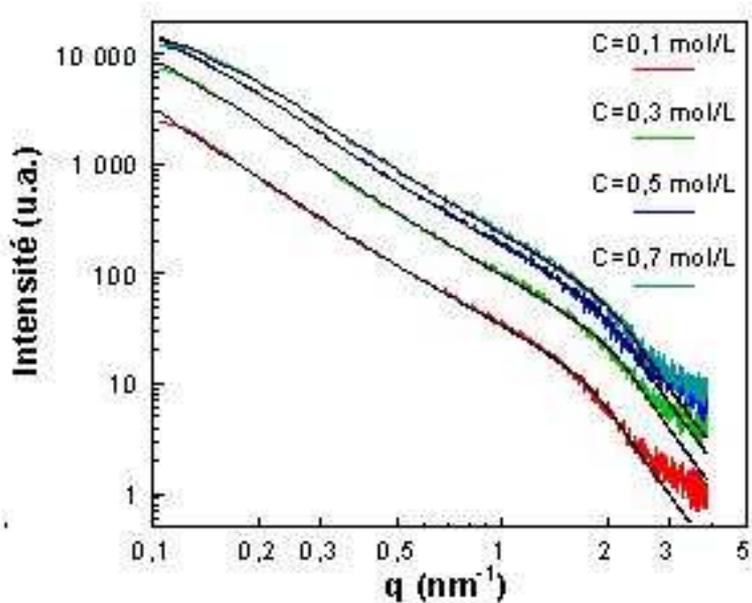


Figure 43 : Diagrammes de diffusion centrale des rayons X, en coordonnées bi-logarithmiques, obtenus sur des gels de composition où R est fixe et égal à 0,5, les concentrations sont de 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 mol/L et W est de 4. Les simulations correspondantes sont en trait noir fin.

De l'invariance de la dimension fractale et de la taille des particules élémentaires, nous pouvons déduire que le mécanisme d'agrégation est toujours le même, de type "Reaction Limited Cluster Aggregation", RLCA, et que le taux d'acide citrique n'a pas une influence importante sur la microstructure des gels. Néanmoins, l'augmentation du temps de gel, constatée lorsque le taux d'acide citrique augmente pour une concentration en alcoxyde donnée, est très certainement attribuable à une diminution de la probabilité de collage des agrégats.

		Cf = 0,1 mol/L	Cf=0,3 mol/L	Cf = 0,5 mol/L	Cf = 0,7 mol/L
ξ (nm)	R=0,4	--	--	15,5	--
	R = 0,5	61	19	13	9
	R = 0,7	56	18	14	13,5
	R=0,8	--	--	15,5	--
	R=0,9	30	18,5	14,5	18
	R = 1	38	16	17	21
a (nm)	R = 0,4	--	--	1,2	--
	R=0,5	1,3	1,2	1,2	1,2
	R = 0,7	1,3	1,2	1,2	1,2
	R=0,8	--	--	1,2	--
	R=0,9	1,3	1,2	1,2	1,2
	R = 1	1,3	1,2	1,2	1,2
Dimension fractale, Df	R = 0,4	--	--	2,14	--
	R = 0,5	2,10	2,15	2,18	2,22
	R = 0,7	2,12	2,15	2,15	2,19
	R = 0,8	--	--	2,15	--
	R=0,9	2,12	2,15	2,15	2,08
	R = 1	2,10	2,16	2,12	2,12
Dimension fractale apparente, Dapp	R = 0,4	--	--	2,00	--
	R = 0,5	2,08	2,08	2,00	2,00
	R = 0,7	2,06	2,08	2,01	2,05
	R = 0,8	--	--	2,05	--
	R=0,9	2,07	2,08	2,03	2,00
	R = 1	2,03	2,06	2,04	2,05

Tableau 9 : Différentes valeurs de la taille des agrégats, ξ , du rayon des particules élémentaires, a, de la dimension fractale, Df, et de la dimension fractale apparente, Dapp, pour les diverses compositions réalisées (-- : valeurs non déterminées).

De même, l'invariance de ces deux paramètres microstructuraux Df et a, impose que la taille des agrégats, au point de gel, ne soit pas quelconque en fonction de la concentration Cf. En effet, compte tenu de leur nature fractale, la fraction volumique ϕ , occupée par un ensemble

d'agrégats de taille R_0 et constitués de particules élémentaires de rayon a , est proportionnelle à [DIE86]:

$$\phi \sim \phi_0 \left(\frac{R_0}{a} \right)^{3-Df}$$

où ϕ_0 est la fraction volumique initiale des particules élémentaires.

Dans notre cas, ϕ_0 est proportionnelle à la concentration C_f , en alcoxyde. Sa variation, en supposant qu'elle n'entraîne pas de modification chimique des particules élémentaires, revient à modifier la concentration en particules élémentaires contenues dans le sol. Au point de gel, les agrégats occupent tout le volume, leur fraction volumique est alors égale à un et leur taille est proportionnelle à:

$$\xi \sim a.C_f^{-1/(3-Df)}$$

Nous constatons qu'effectivement la taille, ξ , des agrégats, mesurée au point de gel, est d'autant plus petite que la concentration est élevée (Tableau 9), résultat classique pour des précurseurs issus de la voie sol gel [MAR89]. De même, pour une concentration donnée, elle est sensiblement constante et indépendante de R . Pour les concentrations de 0,3 et 0,5 mol/L, elle est voisine de 18 et de 15 nanomètres respectivement. Pour $C_f = 0,1$ mol/L, le rayon des agrégats est d'autant plus grand que le taux d'acide citrique est faible. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse d'une diminution de la probabilité de collage quand R augmente. Ces sols colloïdaux étant observés pour un même temps de vieillissement à 60°C, 323 jours, ils correspondent à un état d'avancement du processus d'agrégation différent. Pour $C_f = 0,7$ mol/L, les résultats sont un plus dispersés, notamment pour les fortes valeurs de R , 0,9 et 1. Ces gels ayant une concentration élevée, nous avons rencontré quelques difficultés concernant la dissolution de l'acide citrique lors de leur synthèse et leur homogénéité n'est certainement pas optimale.

Cependant, la loi précédemment établie est parfaitement vérifiée, en prenant Df égale à 2,1, pour $R = 0,5$ et un peu moins bien pour $R = 0,7$ (Figure 44). De ce graphe, nous déduisons, d'une part, que les sols colloïdaux de concentration égale à 0,1 mol/L sont proches de leur point de gel. D'autre part, pour $R = 0,5$ notamment, les agrégats sont parfaitement autosimilaires, c'est à dire que leur microstructure reste statistiquement identique à elle-même, quelle que soit la concentration en alcoxyde dans le domaine exploré, à un facteur d'échelle près. Les courbes de diffusion correspondantes, normalisées par la concentration en alcoxyde et les caractéristiques propres aux agrégats que sont leur dimension fractale, leur taille et leur masse mesurées au point de gel, se superposent parfaitement sur une courbe "maîtresse" en

utilisant une dimension fractale de 2, valeur très proche de la valeur attendue de 2,1 (Figure 45) [MAR89].

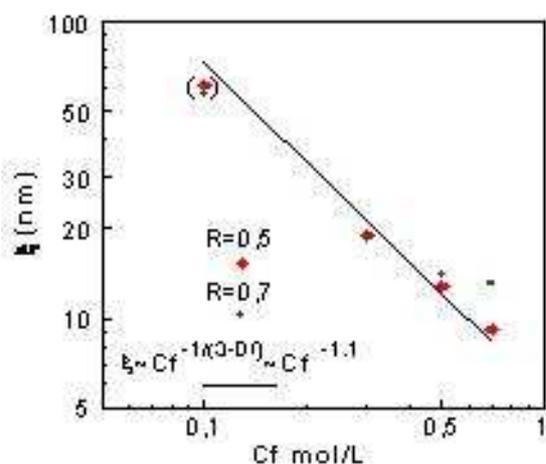


Figure 44 : Evolution de la taille des agrégats, au point de gel, en fonction de la concentration pour R=0,5 et 0,7. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux compositions n'ayant pas atteint le point de gel.

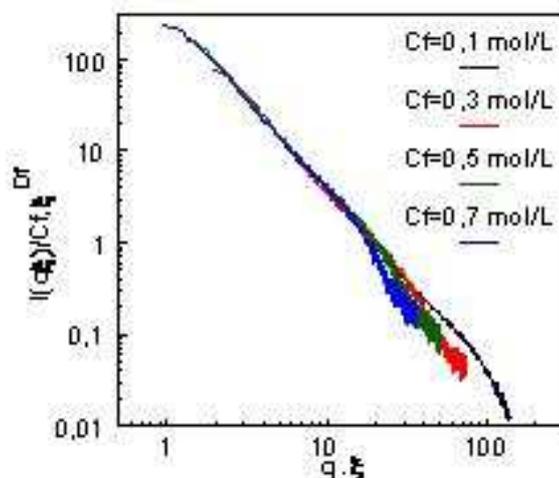


Figure 45 : Normalisation des courbes de diffusion, obtenues au point de gel, pour des concentrations de 0,1, 0,3, 0,5 et 0,7 mol/L par rapport à la taille, la masse des agrégats et la concentration.

Enfin, la microstructure des xérogels, séchés simplement à 100°C pendant 24 h, a été observée en microscopie électronique à balayage. Nous observons des agglomérats de grande dimension pour lesquels il est difficile de distinguer les agrégats en raison des dimensions mises en jeu (Figure 46). Ces observations sont moins concluantes que celles réalisées dans le cas de l'acide acétique.

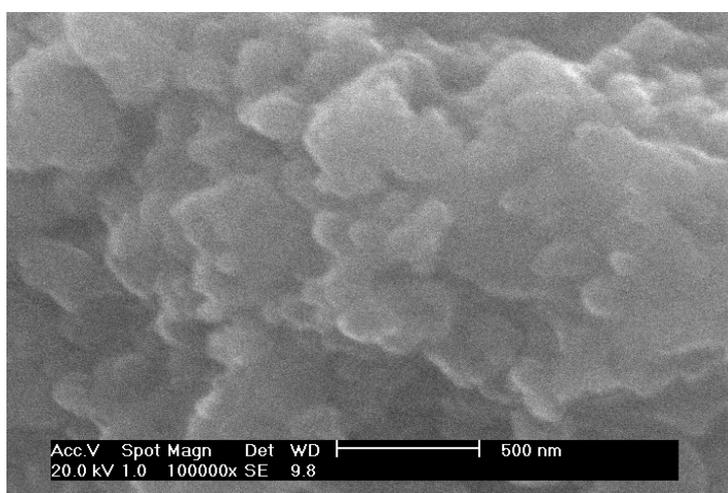


Figure 46 : Image réalisée au microscope électronique à balayage d'un gel préparé avec R = 0,5, Cf = 0,5 mol/L et W = 4, séché à 100°C.

2.3. Conclusion

Les gels, préparés dans les systèmes isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique et isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau, sont toujours formés d'agrégats fractals interconnectés et constitués de particules élémentaires de petite dimension, 2 à 3 nm. Toutefois, leur formation et leur évolution au cours de la gélification sont totalement différentes.

En effet, lorsque le modérateur est l'acide acétique, nous observons lors de la gélification :

- l'apparition de particules élémentaires qui s'agrègent, résultant de la formation progressive d'eau due à la réaction d'estérification entre l'acide et l'alcool,
- une restructuration des agrégats ainsi générés avec une augmentation très importante de leur densité, évaluée au travers de leur dimension fractale,
- lors du vieillissement des gels, leur microstructure reste stable pour les faibles teneurs en acide acétique, tandis que pour des teneurs élevées, l'augmentation de la taille des particules élémentaires conduit à la destruction de la structure fractale et à l'effondrement du gel.

Dans le système avec l'acide citrique, nous constatons que :

- l'acide citrique limite la réactivité de l'alcoxyde de tellure vis-à-vis de l'eau,
- la formation des particules élémentaires s'effectue instantanément dès l'ajout de l'eau lors de la synthèse, leur taille et leur nombre n'évoluant pas au cours de la gélification,
- les agrégats fractals résultent de leur agrégation hiérarchique par un mécanisme de type "Reaction Limited Cluster Agregation", conduisant à une dimension fractale beaucoup plus faible que dans le cas précédent,
- le taux d'acide citrique modifie la probabilité de collage mais pas le mécanisme d'agrégation,
- ainsi, quels que soient le taux d'acide citrique et la concentration en alcoxyde, les agrégats sont toujours autosimilaires, c'est à dire que la nanostructure des gels reste statistiquement identique à elle-même à un facteur d'échelle près.

Cette dernière conclusion est particulièrement importante et devra être prise en considération lorsque la synthèse de matériaux ou de couches minces d'oxyde de tellure sera envisagée. En effet, il sera tout à fait inutile d'augmenter le taux d'acide citrique très au-delà de la valeur permettant d'éviter la précipitation, son effet étant négligeable sur la microstructure obtenue. Le temps de gel sera d'autant plus court et le nombre de radicaux organiques à éliminer lors

du traitement thermique et la réduction de l'oxyde de tellure en tellure métallique seront d'autant plus faibles.

La détermination de la nanostructure tout au long de la gélification permet donc de confirmer et "d'illustrer" les rôles différents des acides étudiés dans la première partie de ce chapitre du point de vue réactionnel.

3. Transformation thermique des précurseurs

Cette étude est consacrée aux transformations des précurseurs qui se produisent au cours des traitements thermiques. Elle est réalisée à l'aide des techniques expérimentales suivantes : la diffraction des rayons X en fonction de la température, l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie.

Les analyses sont réalisées sur les produits des systèmes isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique et isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau, séchés successivement à 60 et 100°C.

3.1. Système isopropoxyde de tellure / acide acétique / 2-propanol

Nous envisageons l'étude des deux grandes familles de compositions avec $R = 4$ et $R = 65$.

3.1.1. Cas où $R = 4$

L'analyse par thermodiffraction des xérogels (gels séchés à 60 et 100°C), préparés avec $R = 4$ et $C_f = 0,05, 0,1, 0,2$ et $0,5$ mol/L, est réalisée avec une montée en température de 5°C/min entrecoupée de paliers de 10 minutes avant chaque acquisition à la température choisie.

Deux diagrammes représentatifs pour des xérogels avec $C_f = 0,1$ et $0,2$ mol/L sont présentés Figure 47 et Figure 48. Les évolutions structurales des différents xérogels, en fonction de la température sont semblables. Le xérogel est amorphe jusqu'à environ 280-300°C, température à partir de laquelle la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ commence à cristalliser. Au-delà de 310-360°C, selon la composition, la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ apparaît et coexiste alors avec la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ jusqu'à ce que celle-ci se transforme totalement en $\text{TeO}_2 \alpha$ à environ 400-420°C selon la valeur de C_f . A partir de cette température, seul l'oxyde $\text{TeO}_2 \alpha$ est observable.

Après cette analyse préliminaire, une étude précise de la nature des phases et une estimation de la taille des cristallites formées sont réalisées à partir du xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L. Le xérogel est calciné une heure (montée à 3°C/min) à différentes températures, 280, 290, 300, 310 et 450°C, un nouveau prélèvement étant effectué à chaque température. Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur le montage de type Debye-Scherrer (Chapitre 2), sont présentés Figure 49.

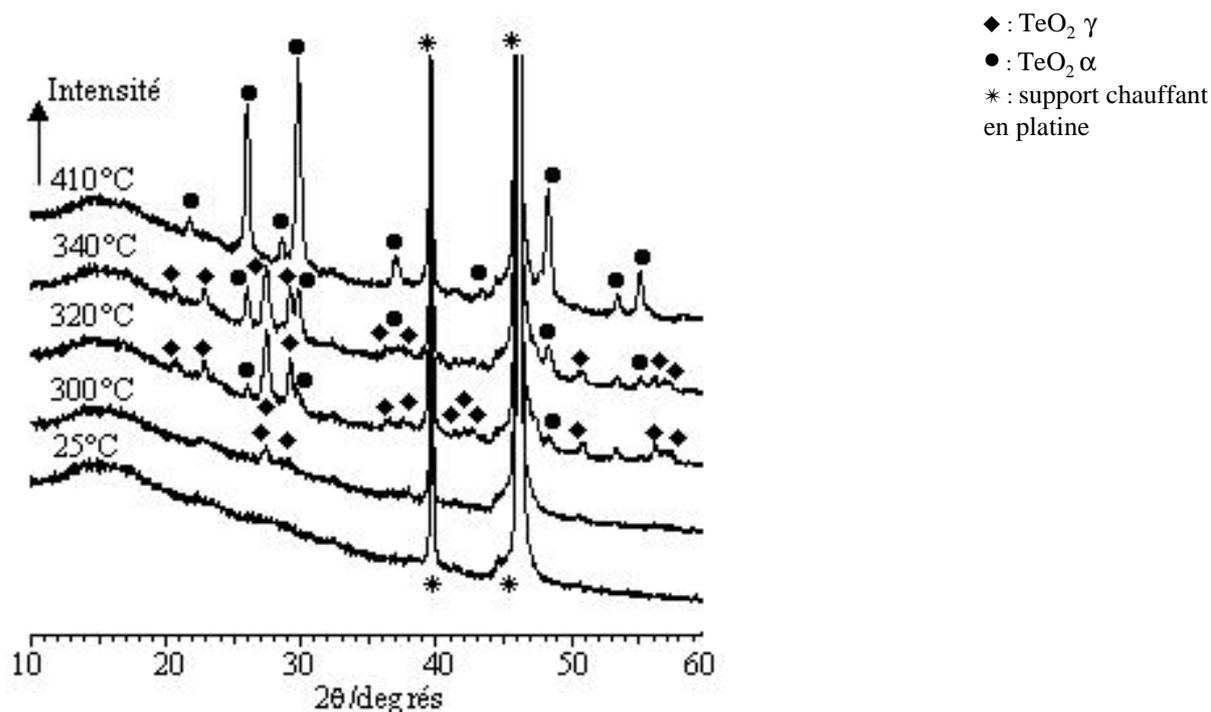


Figure 47 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un xérogel obtenu avec $R = 4$ et $C_f = 0,1 \text{ mol/L}$ (raies de diffraction du platine : porte échantillon chauffant) et séché à 100°C .

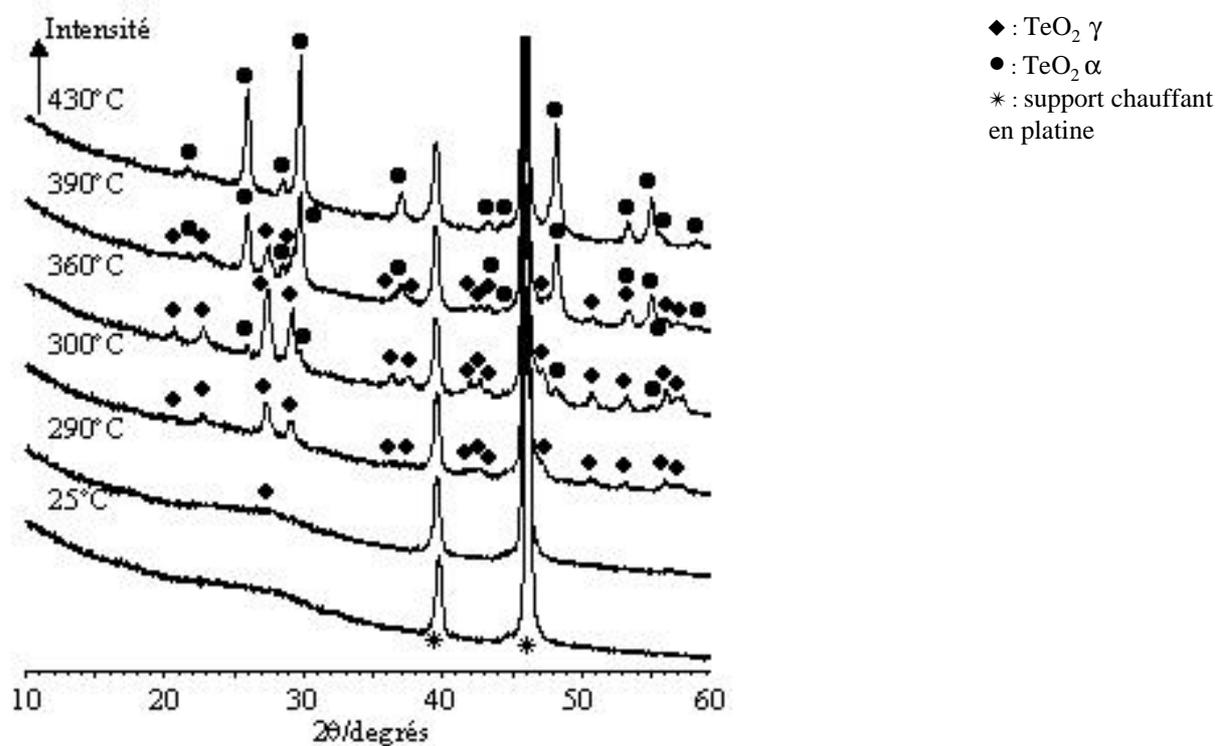


Figure 48 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un xérogel obtenu avec $R = 4$ et $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$ (raies de diffraction du platine : porte échantillon chauffant) et séché à 100°C .

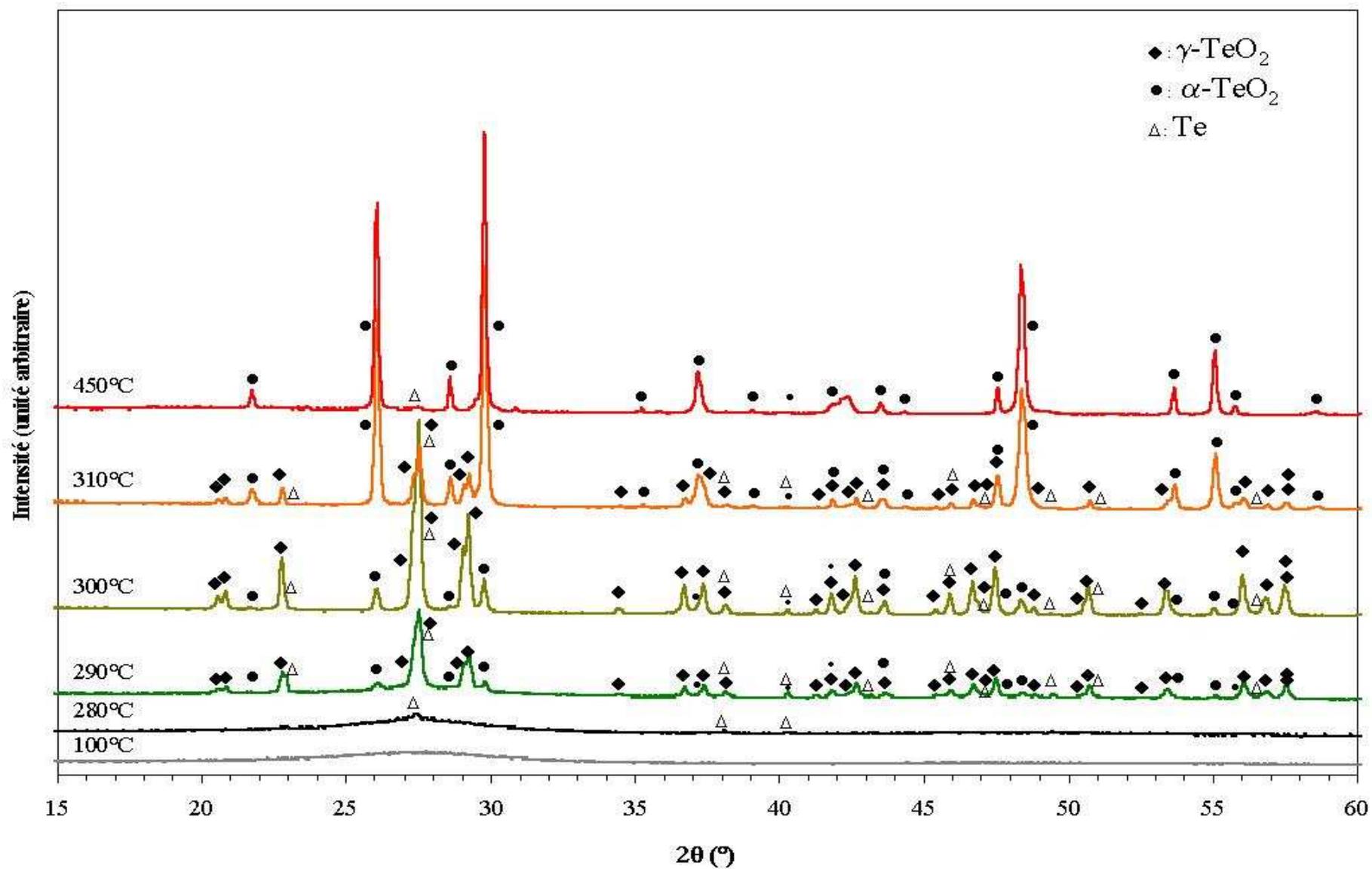


Figure 49 : Diagrammes de diffraction des rayons X du xérogel préparé avec R = 4 et C_f = 0,2 mol/L, séché à 100°C et calciné 1h à respectivement 280, 290, 300, 310 et 450°C.

A partir de 280°C, nous constatons la présence de tellure métallique détectable par l'apparition, d'une part, sur le diagramme de diffraction de raies de faible intensité, en particulier de deux raies non confondues avec celles de TeO₂ γ ou TeO₂ α (2θ = 43,3°, d = 2,09Å et 2θ = 49,5°, d = 1,84Å) et, d'autre part, d'une coloration noirâtre de l'échantillon. Dès 290°C, la phase métastable TeO₂ γ est nettement présente et associée à une très faible quantité de TeO₂ α et de tellure métallique. Le dôme de diffusion autour de 27,5° caractéristique de la phase amorphe est toujours présent à cette température. A 300°C, la phase amorphe a totalement disparu et la quantité des phases TeO₂ γ et TeO₂ α a augmenté. Nous notons également une diminution de l'intensité des raies caractéristiques du tellure métallique, celui-ci se réoxydant partiellement pour donner l'oxyde de tellure. Au-delà de 300°C (310-450°C), la phase TeO₂ γ se transforme progressivement en TeO₂ α et à 450°C nous observons sur le diagramme uniquement la phase stable TeO₂ α avec des traces infimes de tellure métallique.

Les premiers cristaux qui apparaissent au sein de la matrice amorphe correspondent majoritairement à la phase TeO₂ γ. Le calcul de leur taille est réalisé par analyse de profil de raies de diffraction des rayons X. Le diagramme du xérogel calciné à 290°C pendant 1h (Figure 49) a été affiné à l'aide du logiciel Peakoc, avec des fonctions de Voigt. La présence d'une phase amorphe en quantité non négligeable induit la présence d'une intensité diffusée. Ce dôme, centré sur la valeur de 27,4° en 2θ, doit être également modélisé. La simulation obtenue est reportée Figure 50.

La comparaison de l'élargissement du profil expérimental à celui de l'appareil permet de constater que l'échantillon induit bien un élargissement des raies (Figure 51). Une étude sur les effets d'élargissement est donc effectuée.

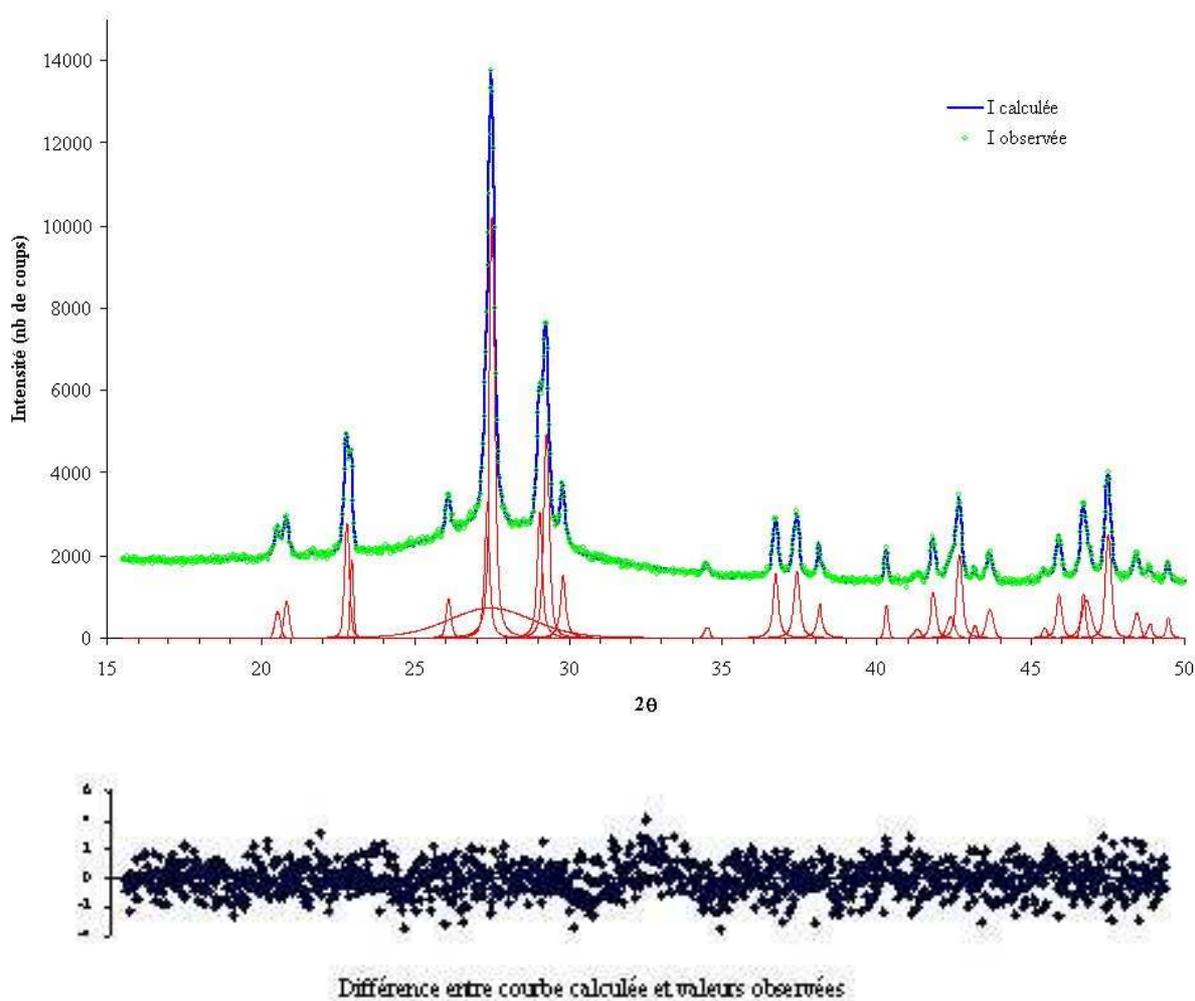


Figure 50 : Résultat de l'affinement du diagramme du xérogel, traité 1h à 290°C, entre 15 et 50°.

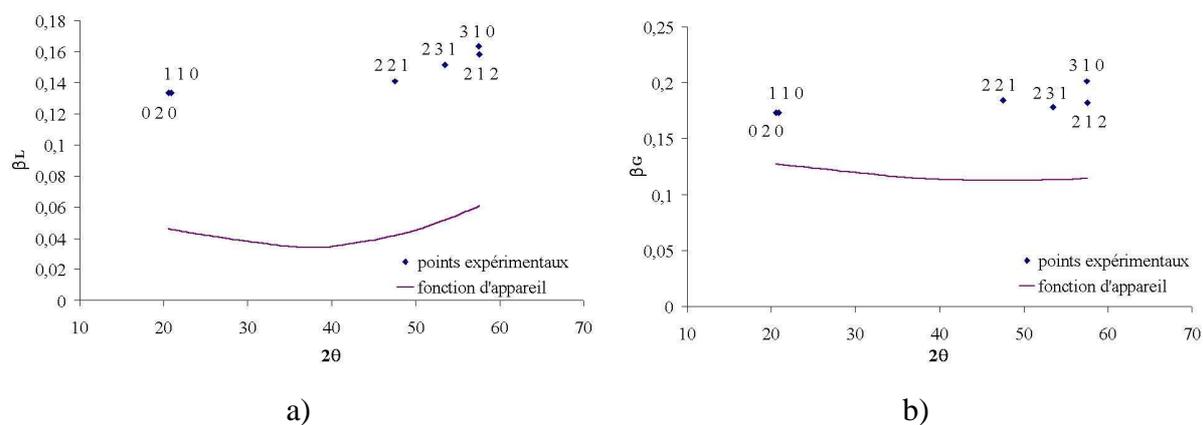


Figure 51 : Contributions a) lorentzienne et b) gaussienne à l'élargissement du profil expérimental et de l'appareil.

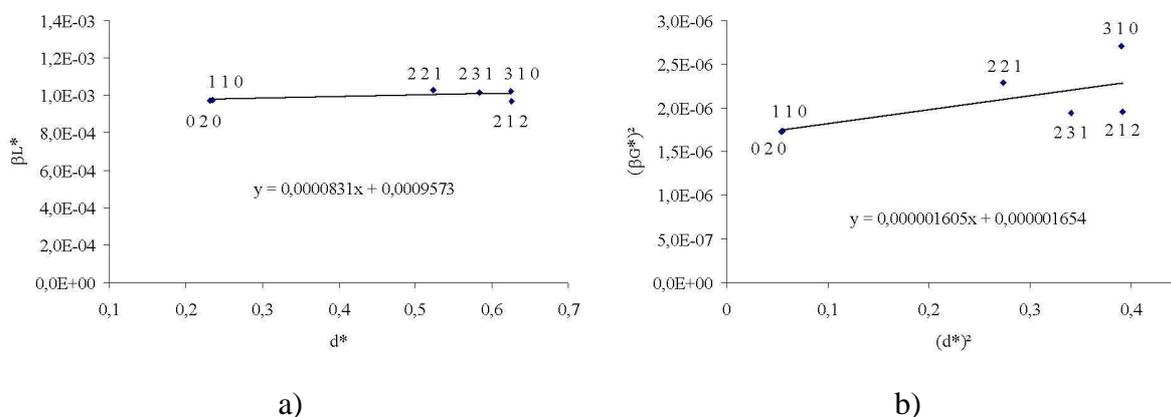
Les valeurs, utilisées par la suite, sont répertoriées dans le Tableau 10. Seules les valeurs d'une partie des pics de la phase TeO₂ γ sont prises en compte car le nombre de pics est important et le recouvrement d'une partie d'entre eux ne permet pas toujours d'obtenir des résultats suffisamment représentatifs.

Angle (2θ)	(h k l)	β _G (°)	β _L (°)	β (°)
20,55	0 2 0	0,091	0,119	0,178
20,85	1 1 0	0,087	0,089	0,151
47,51	2 2 1	0,146	0,091	0,208
53,44	2 3 1	0,138	0,090	0,199
57,51	3 1 0	0,166	0,091	0,227
57,59	2 1 2	0,141	0,085	0,199

Tableau 10 : Largeurs intégrales pures voigiennes β et leurs deux composantes lorentziennes β_L et gaussiennes β_G pour la phase TeO₂ γ.

Aucune anisotropie n'étant mise en évidence (Figure 51), nous avons procédé au tracé de Williamson et Hall modifié, où les contributions lorentzienne et gaussienne sont tracées séparément afin de déterminer la taille moyenne des grains et la moyenne des microdéformations (Figure 52).

La taille moyenne des grains, déterminée selon la procédure présentée dans le deuxième chapitre, est d'environ 51 nm. La moyenne des microdéformations est d'environ 0,3%, indiquant que l'élargissement des raies est essentiellement dû à la taille des grains.



La procédure a été réitérée pour cette même phase, $\text{TeO}_2 \gamma$, mais après une calcination du xérogel de 1h à 300°C . La taille moyenne des grains évaluée à partir du tracé de Williamson et Hall modifié (Figure 53) permet de constater que la croissance rapide de cette phase se poursuit, la taille moyenne étant alors d'environ 100 nm. La moyenne des microdéformations est d'environ 0,5%.

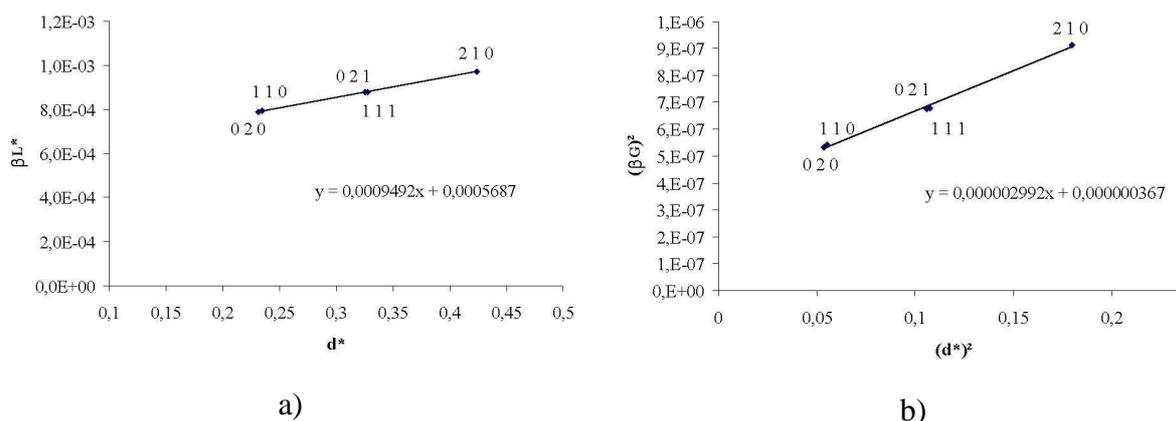


Figure 53 : Tracés de Williamson et Hall modifiés de la contribution a) lorentzienne et b) gaussienne, du xérogel calciné à 300°C (phase $\text{TeO}_2 \gamma$).

Pour les calcinations du xérogel à des températures supérieures à 300°C , la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ se transforme en $\text{TeO}_2 \alpha$ et la taille des cristaux n'est plus estimable.

Il apparaît donc que la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ croît rapidement lors des traitements thermiques, les cristaux ne présentant quasiment pas de microdéformations.

La détermination de la taille des grains de la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ ne peut pas être réalisée dans les cas où le xérogel est calciné pendant 1h à 290 et 300°C . En effet, l'intensité des raies est faible et celles-ci sont souvent partiellement recouvertes.

Après une calcination de 1 heure à 310°C , l'observation de l'élargissement du profil pur, comparé à celui de l'appareil (Figure 54), met en évidence une forte anisotropie des effets d'élargissement. La taille moyenne des cristaux apparaît cependant assez élevée et les valeurs obtenues à partir de l'équation (24) présentée dans le deuxième chapitre varient entre 50 et 160 nm selon les points.

Pour la calcination du xérogel réalisée à 450°C , les tailles des grains sont très élevées et la résolution de l'appareil est atteinte.

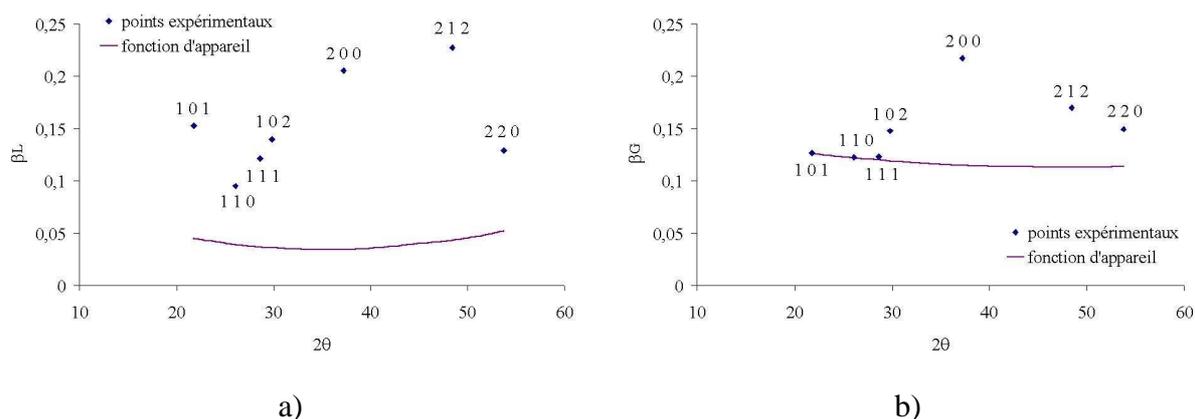


Figure 54 : Contributions a) lorentzienne et b) gaussienne à l'élargissement du profil expérimental et de l'appareil du xérogel calciné à 310°C (phase TeO₂ α).

En ce qui concerne le tellure métallique, le recouvrement des pics fait que les simulations ne permettent pas d'évaluer la taille des cristaux.

Les observations au microscope électronique à balayage des échantillons de xérogel après chaque traitement thermique sont présentées Figure 55 à Figure 61.

Le xérogel, séché à 100°C, est constitué d'un ensemble d'agrégats nanométriques (Figure 55). Après calcination à 280°C (Figure 56), nous constatons une forte diffusion de matière avec comblement des interstices entre agrégats. La calcination à 290°C conduit à un grossissement important des grains avec un afflux de matière aux joints de grains, leur taille étant en accord avec les valeurs calculées précédemment. Nous pouvons cependant observer quelques cristaux de taille micrométrique (Figure 57 b). A 300°C, la coalescence des agrégats est importante et nous observons la présence d'aiguilles de plusieurs micromètres (Figure 59). Ce type d'aiguilles est classiquement observé lors de la synthèse par voie solide de la variété TeO₂ α. Les images des xérogels calcinés à 310 et 350°C (Figure 60 et Figure 61) permettent d'observer des agglomérats compacts mettant en évidence une forte diffusion de matière entre agrégats. La taille des cristaux déterminée précédemment, de plusieurs centaines de nanomètres, est en accord avec ces observations.

L'ensemble de ces observations par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage confirme une cristallisation brutale du xérogel conduisant à la formation de gros cristaux.

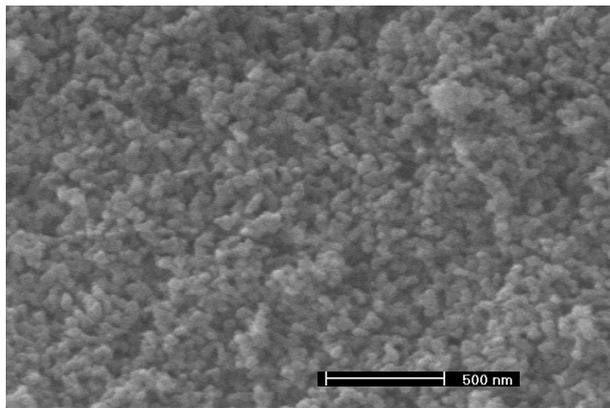


Figure 55 : Image réalisée au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L et séché à 100°C .

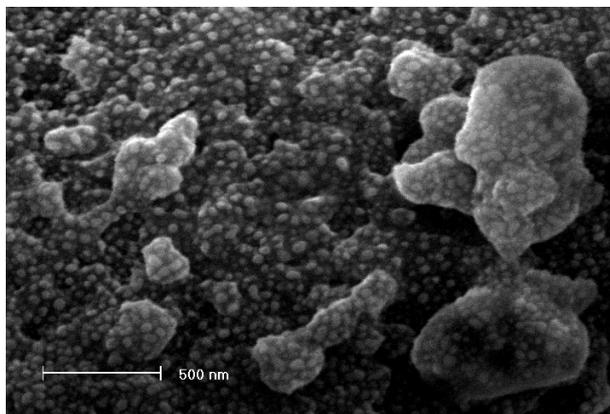


Figure 56 : Image réalisée au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L et calciné à 280°C .

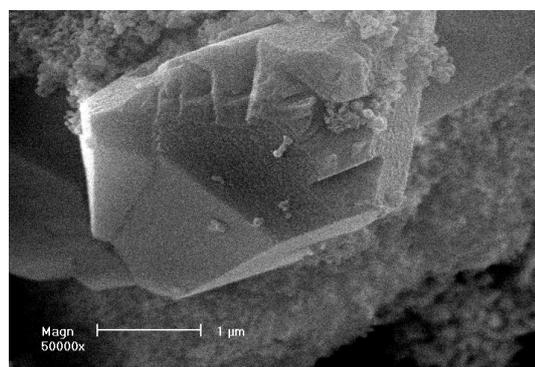
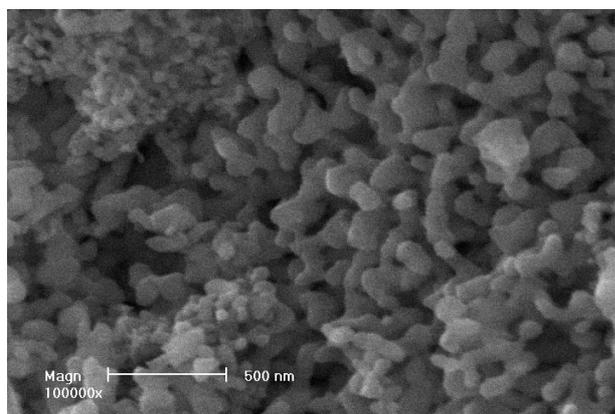


Figure 57 a) et b) : Images réalisées au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L et calciné à 290°C .

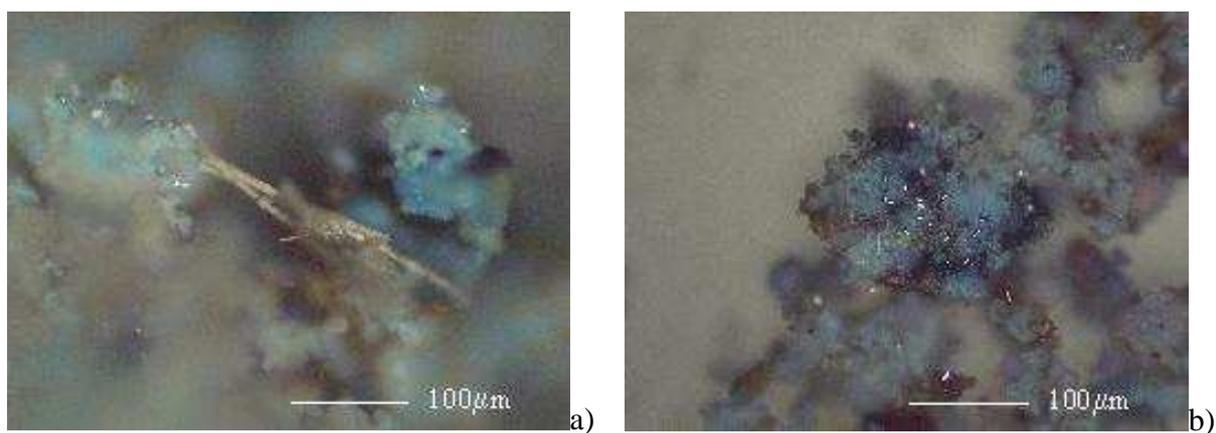


Figure 58 a) et b): Photos du xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$ et calciné à 290°C pendant 1h.

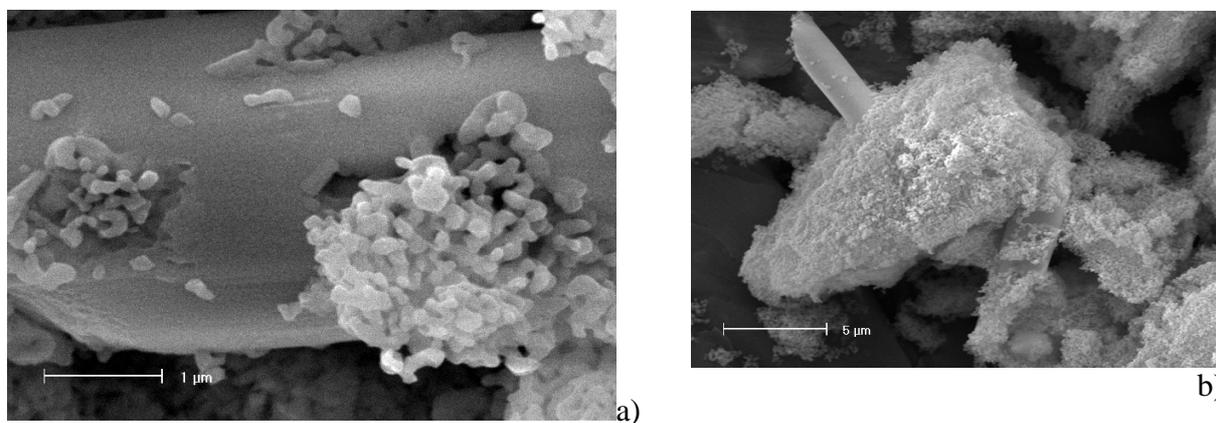


Figure 59 a) et b) : Images réalisées au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$ et calciné à 300°C .

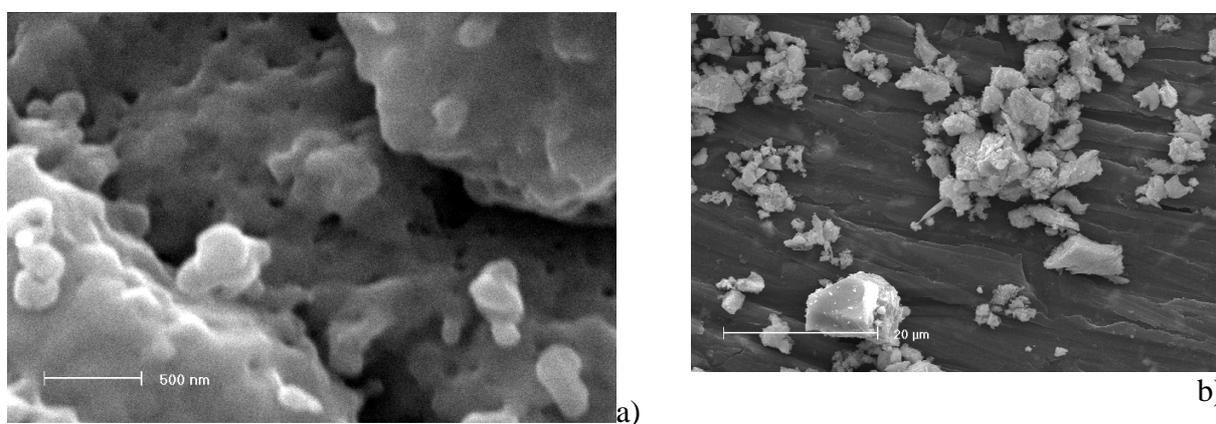


Figure 60 a) et b) : Images réalisées au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2 \text{ mol/L}$ et calciné à 310°C .

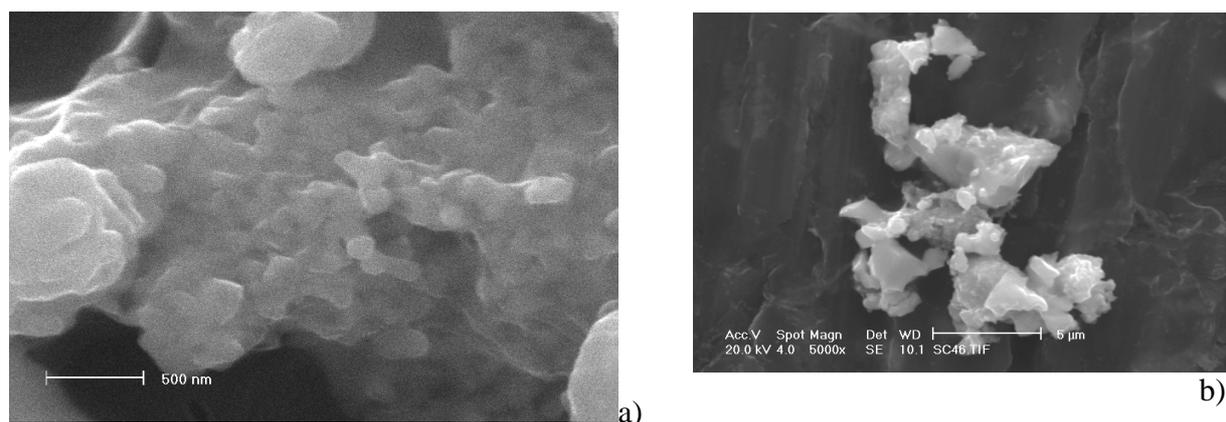


Figure 61 a) et b) : Images réalisées au microscope électronique à balayage d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L et calciné à 350°C .

Les analyses thermiques différentielles (A.T.D.), couplées à des thermogravimétries, sont effectuées avec une montée en température de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous balayage d'air jusqu'à 550°C et exceptionnellement à 800°C . Les courbes obtenues sont semblables pour tous les xérogels, quelle que soit la concentration initiale en alcoxyde C_f , et présentées par exemple dans le cas du xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L sur la Figure 62.

L'analyse des courbes d'A.T.D. et de thermogravimétrie montrent un premier phénomène exothermique de faible ampleur vers 240°C concomitant à une perte de masse d'environ 3% entre 100 et 300°C . Ces effets peuvent être associés aux départs des groupements organiques et hydroxyles et vraisemblablement à la réduction partielle du précurseur en tellure métallique, due à l'atmosphère carbonée réductrice du milieu. Un deuxième phénomène exothermique, intense, observable au voisinage de 315°C , correspond à la cristallisation rapide de $\text{TeO}_2 \gamma$ et au début de la cristallisation de $\text{TeO}_2 \alpha$ (cf. thermodiffractogrammes Figure 47). Cette croissance rapide des grains a également été mise en évidence par la détermination de leur taille en fonction de la température à partir des diagrammes présentés Figure 49. Une telle croissance « explosive » a déjà été observée dans le cas de précurseurs de zircone [SIL97]. Un troisième effet exothermique de faible intensité vers 380°C peut être attribué à la fin de la transformation de $\text{TeO}_2 \gamma$ en $\text{TeO}_2 \alpha$ et à la réoxydation du tellure métallique résiduel. Ce dernier phénomène a également été observée par Hodgson et al. dans le cas d'éthoxyde de tellure hydrolysé à l'air [WEN01]. Enfin, à 730°C , le pic endothermique correspond à la fusion de $\text{TeO}_2 \alpha$.

Remarque : Entre 300 et 800°C , nous observons de légères variations de masse, attribuables vraisemblablement à deux effets antagonistes et d'amplitude variable avec la température

croissante : le départ des derniers groupements organiques et hydroxyles et l'oxydation du tellure métallique.

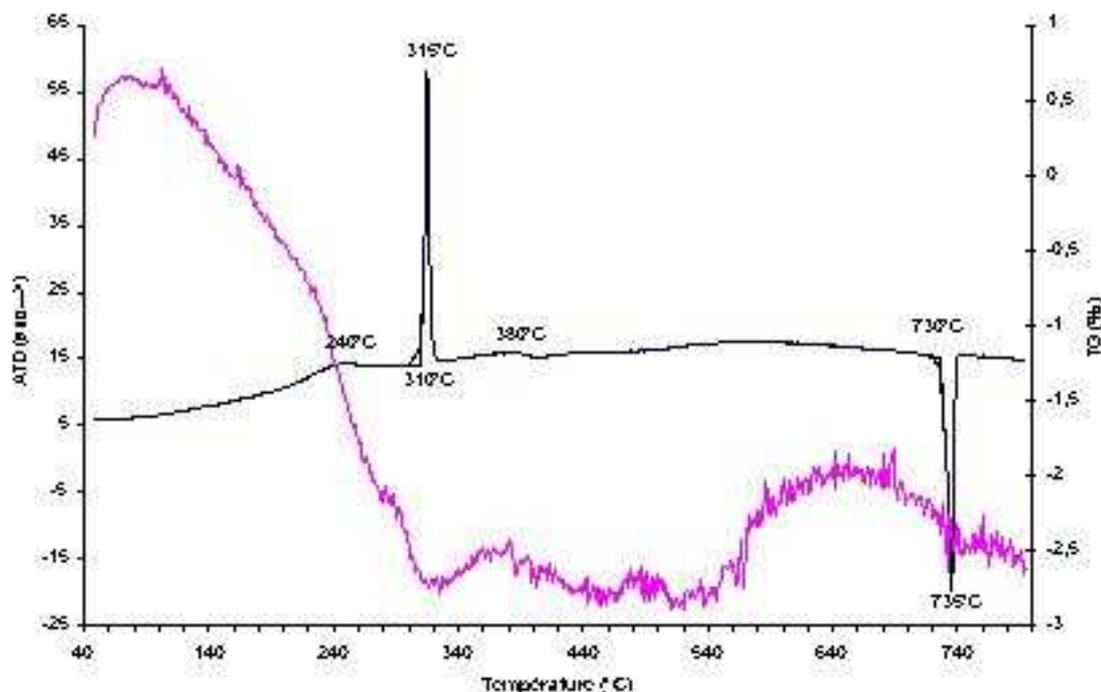


Figure 62 : Courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) et de thermogravimétrie (T.G.) d'un xérogel préparé avec $R = 4$ et $C_f = 0,2$ mol/L.

La cristallisation de ces xérogels, $R = 4$, $C_f = 0,05, 0,1, 0,2$ et $0,5$ mol/L, est assez proche de celle des verres obtenus par fusion suivie d'une trempe [DUT01]. Lors de la cristallisation d'un verre de composition 95% en mole de TeO_2 et 5% en mole de $\text{GaO}_{0,5}$ nous observons également sur le thermodiffractogramme la formation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ puis de la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ avec ensuite transformation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ en $\text{TeO}_2 \alpha$ (Figure 63). L'analyse thermique différentielle de ce verre montre une inflexion de la ligne de base vers 310°C , correspondant à la transition vitreuse (Figure 64). La transition vitreuse n'a pas pu être clairement mise en évidence dans le cas des xérogels. En effet, le phénomène observé vers 240°C et qui aurait pu correspondre à cette transition vitreuse s'accompagne d'une perte de masse. Notons toutefois que la croissance rapide des cristaux de $\text{TeO}_2 \gamma$ pourrait s'expliquer par une cristallisation à partir d'un état vitreux. Dans le cas du verre, le premier phénomène, exothermique, vers 350°C , a été attribué à la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$, le second, vers 410°C , à la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \alpha$. Le troisième pic, vers 470°C , peu intense pour

les faibles teneurs en oxyde de gallium, correspond à la transformation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ en $\text{TeO}_2 \alpha$.

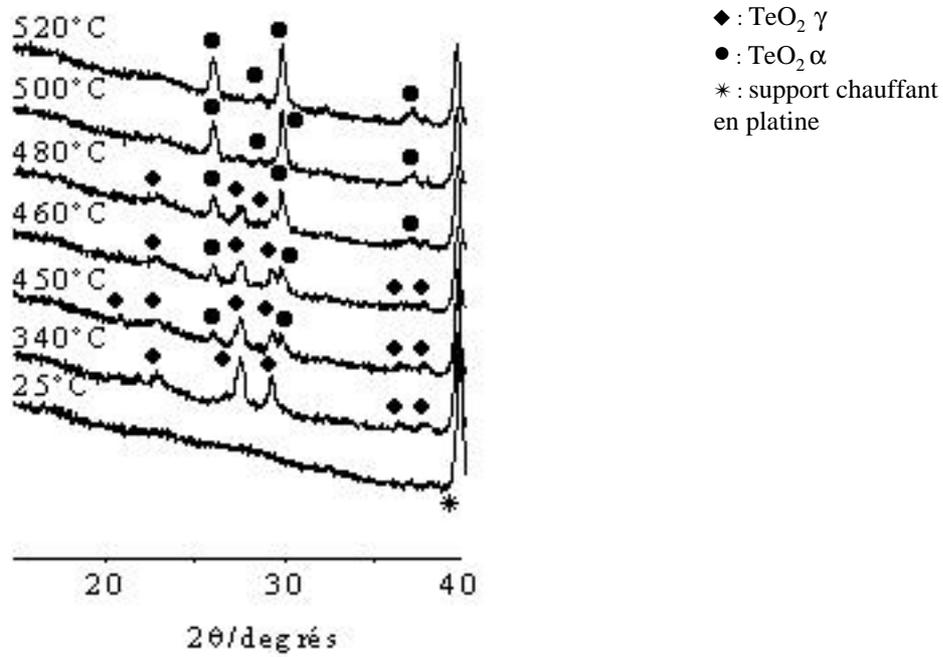


Figure 63 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un verre, obtenu par fusion suivie d'une trempe, de composition 95% TeO_2 - 5% $\text{GaO}_{0,5}$.

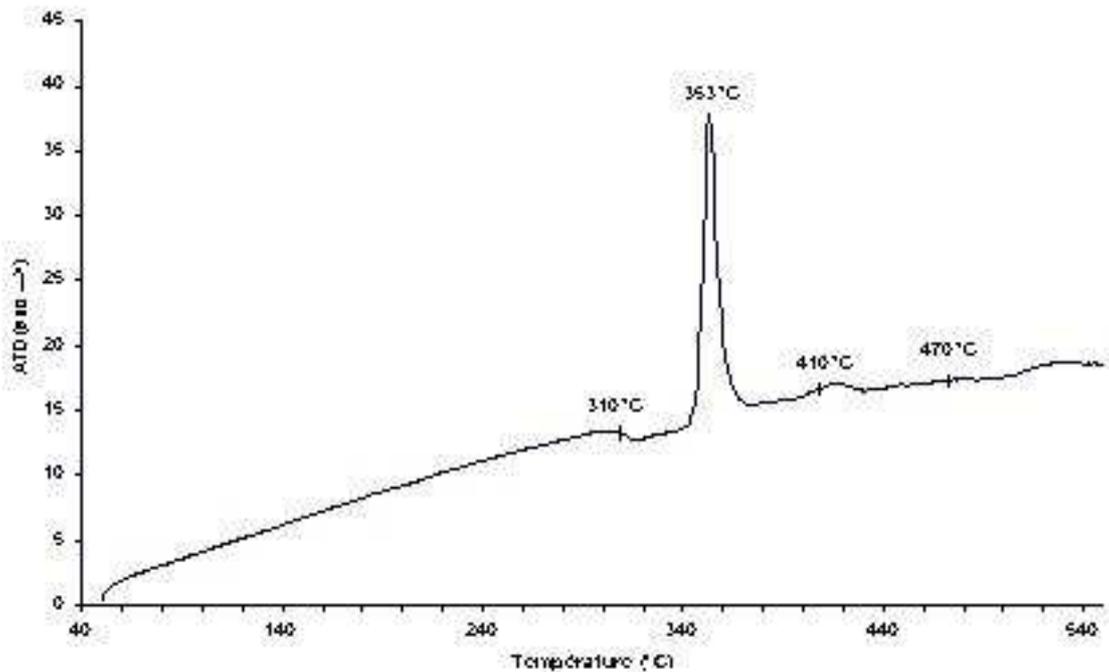


Figure 64 : Courbe d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) d'un verre, obtenu par fusion suivie d'une trempe, de composition 95% TeO_2 - 5% $\text{GaO}_{0,5}$.

3.1.2. Cas où R = 65

Le comportement thermique, tant en thermodiffraction qu'en analyse thermique différentielle, des xérogels, obtenus avec R = 65, est en tout point semblable à celui des xérogels correspondant à R = 4 précédemment étudiés (Figure 65 et Figure 66).

Nous observons autour de 240°C un pic exothermique de faible intensité attribuable au départ des groupements organiques et hydroxyles. La perte de masse, d'environ 4%, se poursuit jusqu'à 310°C, température à laquelle se produit un effet exothermique important lié à la cristallisation de TeO₂ γ et TeO₂ α, phases identifiées par leurs diagrammes de diffraction des rayons X sur les thermodiffractogrammes de la Figure 65. Finalement, vers 375°C, le phénomène faiblement exothermique et diffus correspond à la transformation de TeO₂ γ en TeO₂ α. A partir de 310°C, la légère reprise de masse est associée à l'oxydation partielle du tellure métallique.

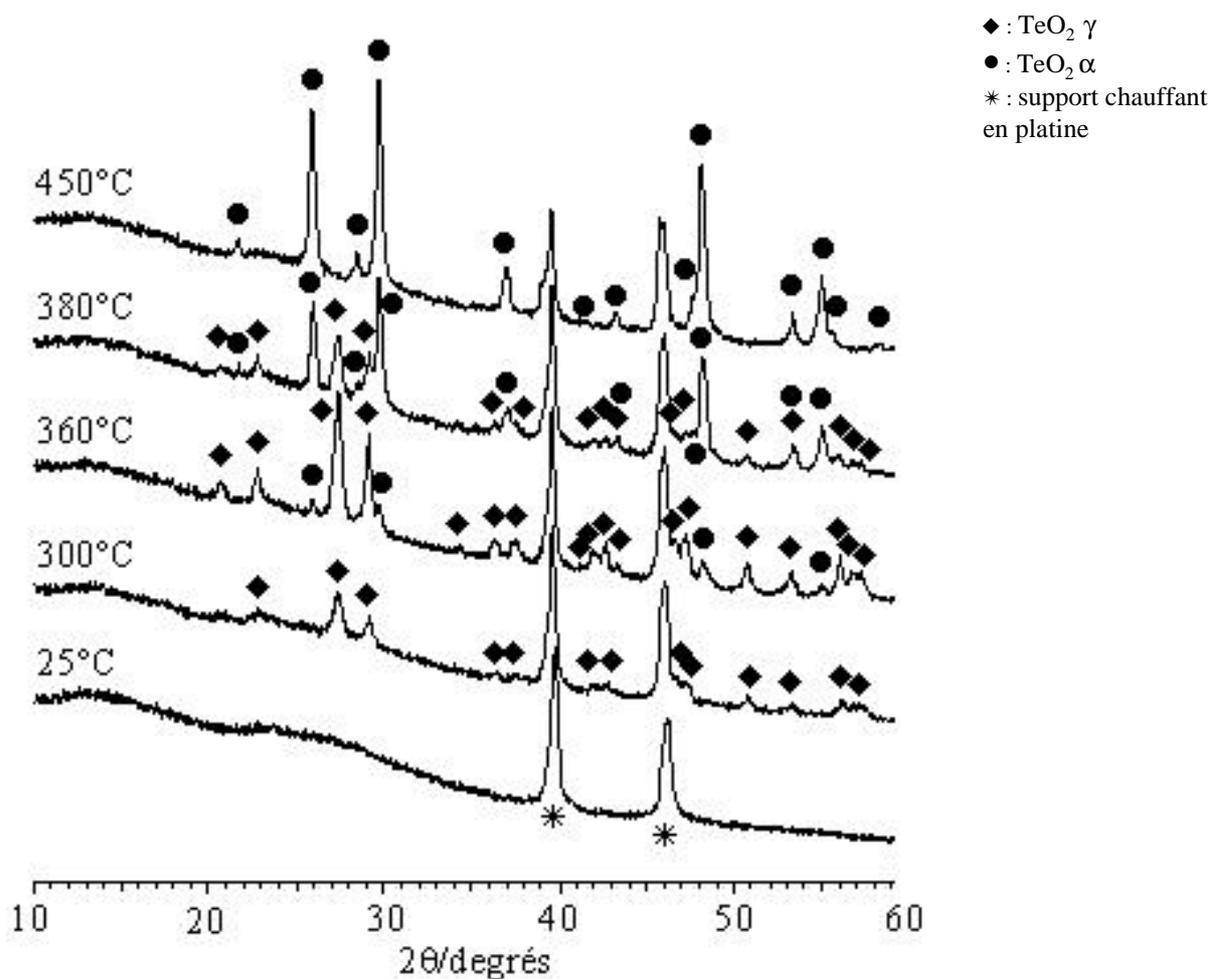


Figure 65 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un xérogel obtenu avec R = 65 et Cf = 0,2 mol/L (raies de diffraction du platine : porte échantillon chauffant).

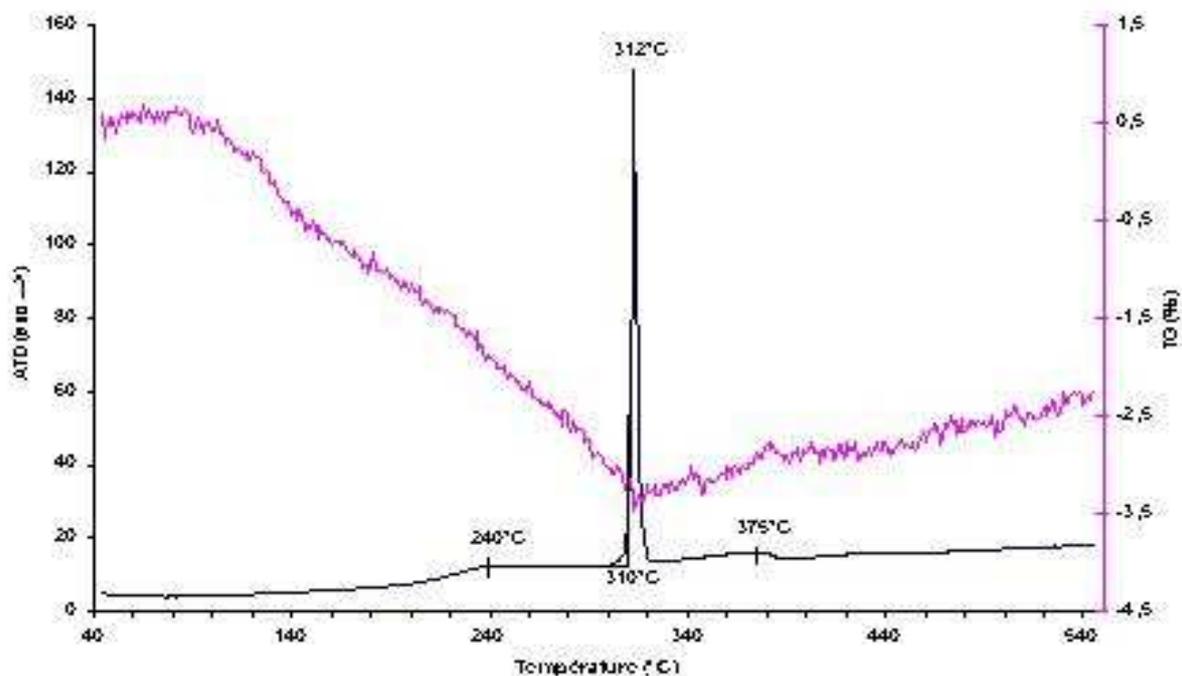


Figure 66 : Courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) et de thermogravimétrie (T.G.) d'un xérogel préparé avec $R = 65$ et $C_f = 0,2$ mol/L.

Les gels synthétisés avec $R = 65$ ne sont pas stables au cours de leur vieillissement et se transforment progressivement en précipités. Les phases $\text{TeO}_2 \alpha$, $\text{TeO}_2 \beta$ et $\text{TeO}_2 \gamma$ sont alors observables dans des proportions variables en fonction de la composition, du temps de vieillissement du gel et des conditions de précipitation, la phase $\text{TeO}_2 \beta$ n'ayant jamais été obtenue par la cristallisation de verres à base de TeO_2 .

Nous avons analysé par thermodiffraction, analyse thermique différentielle et thermogravimétrie plusieurs précipités dont celui que nous présentons ici car il permet d'observer la transformation de la phase $\text{TeO}_2 \beta$. En effet, après séchage à température ambiante, nous observons seulement la variété $\text{TeO}_2 \beta$ métastable associée à une phase inconnue que nous n'avons pas pu identifier (Figure 67). Cette phase inconnue est toujours présente avec la phase $\text{TeO}_2 \beta$, dans les précipités mais également dans le minéral contenant cette variété polymorphique de TeO_2 . Il pourrait s'agir d'un hydroxyde peu stable thermiquement, puisque cette phase inconnue disparaît progressivement à partir de 280°C . A 410°C , seule $\text{TeO}_2 \beta$ est observable. A partir de 410°C , $\text{TeO}_2 \alpha$ apparaît et coexiste avec $\text{TeO}_2 \beta$ jusqu'à 500°C , température au-delà de laquelle seule $\text{TeO}_2 \alpha$ est présente (Figure 67). Les courbes d'analyse thermique différentielle et de thermogravimétrie sont présentées Figure 68. Une légère perte de masse se produit entre 150 et 350°C . Le phénomène exothermique qui débute vers 435°C correspond à la transformation de la phase $\text{TeO}_2 \beta$ en $\text{TeO}_2 \alpha$.

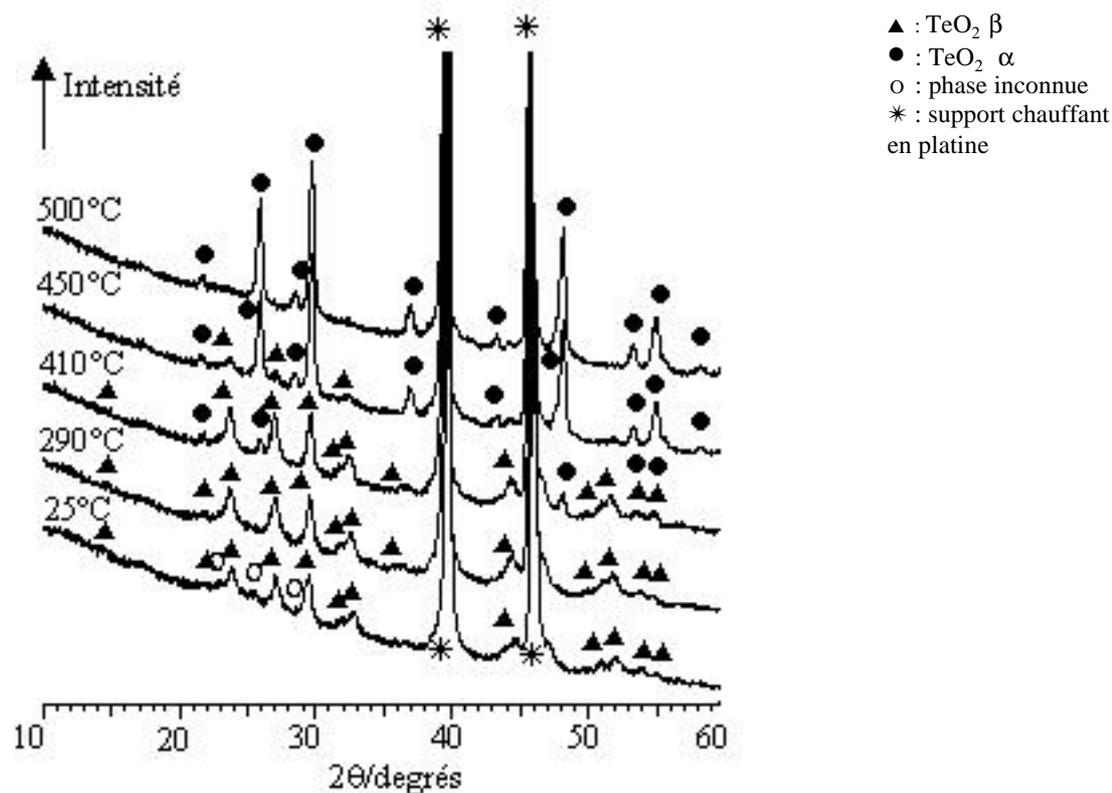


Figure 67 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un précipité obtenu avec $R = 65$ (raies de diffraction du platine : porte échantillon chauffant).

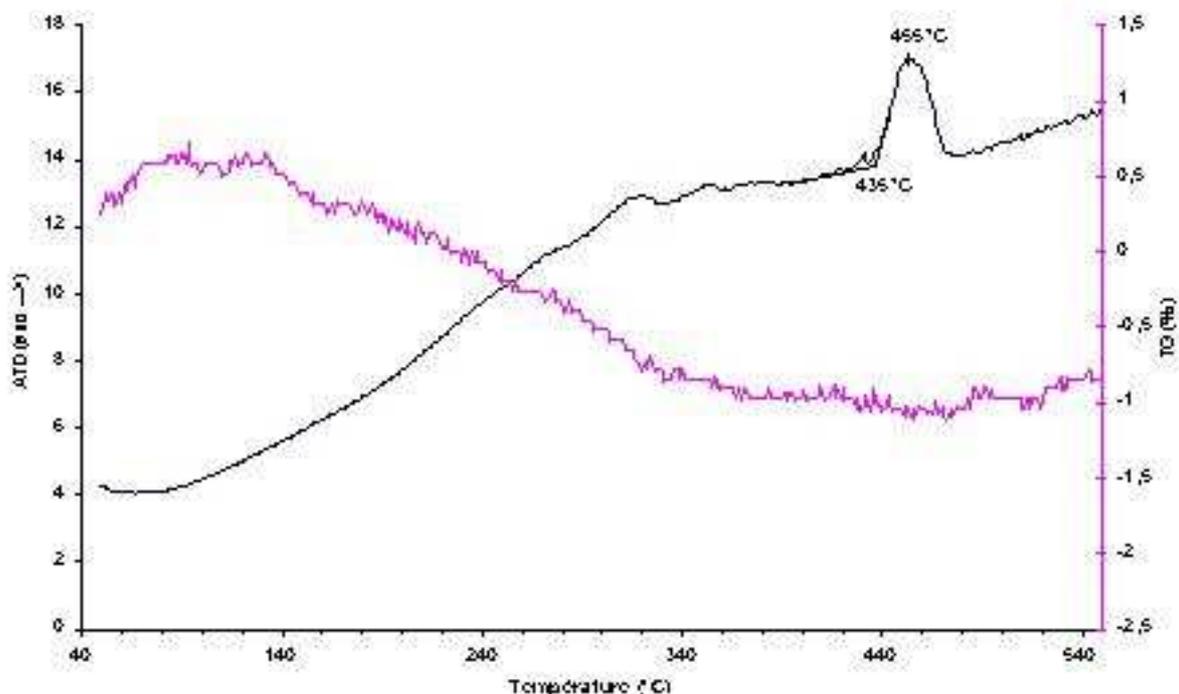


Figure 68 : Courbes d'analyse thermique différentielle (A.T.D.) et de thermogravimétrie (T.G.) d'un précipité préparé avec $R = 65$.

3.1.3. Conclusion

A la lumière de ces différentes observations, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- 1) Les pertes de masses enregistrées au cours des traitements thermiques des xérogels sont très faibles (3-4%) comparativement à celles généralement observées pour les matériaux synthétisés par le procédé sol gel classique ($\approx 20\%$). Cet écart est attribuable au faible nombre de groupements organiques et hydroxyles résiduels, suite à un processus de gélification au cours duquel les réactions d'hydrolyse et de condensation sont très avancées (voir chapitre 3, paragraphe 1.2.2.3.).
- 2) Au cours du processus thermique de cristallisation, les xérogels ont un comportement voisin de celui des verres obtenus par la méthode de synthèse classique. Seule la température de transition vitreuse, située normalement vers 280-290°C, n'a pas pu être mise en évidence dans nos conditions de synthèse et de traitement thermique.
- 3) Les grains des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ puis $\text{TeO}_2 \alpha$ croissent très rapidement (de 50 à 100 nm après des calcinations de 1h à respectivement 290 et 300°C pour la phase $\text{TeO}_2 \gamma$) et contiennent peu de microdéformations (moins de 1% pour la phase $\text{TeO}_2 \gamma$).

3.2. Système isopropoxyde de tellure / acide citrique / 2-propanol / eau

La cristallisation des produits obtenus dans le système isopropoxyde de tellure / acide citrique / 2-propanol / eau est suivie à l'aide des mêmes techniques complémentaires : thermodiffraction, spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, analyse thermique différentielle et thermogravimétrie. Cette étude d'abord réalisée sur le xérogel de composition $R = 0,7$, $W = 4$ et $C_f = 0,5$ mol/L est étendue à divers échantillons en faisant varier uniquement le taux R d'acide citrique, de manière à en déterminer l'influence sur la transformation thermique des précurseurs.

3.2.1. Cristallisation du xérogel préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$

Le xérogel est obtenu après séchage du gel à 60 puis 100°C, avec un broyage intermédiaire. Sa séquence de cristallisation est en premier lieu déterminée globalement par

thermodiffraction avec une montée en température de 5°C/min, entrecoupée de paliers de 10 minutes avant chaque acquisition à la température choisie (Figure 69).

Après séchage à 100°C, le xérogel est amorphe. Entre 150 et 200°C, le tellure métallique commence à cristalliser puis la phase TeO₂ γ apparaît vers 330°C. A partir de 360°C, la phase TeO₂ α est discernable et coexiste avec le tellure métallique et la phase TeO₂ γ jusqu'à ce que ces deux phases se transforment en TeO₂ α au-delà de 420°C.

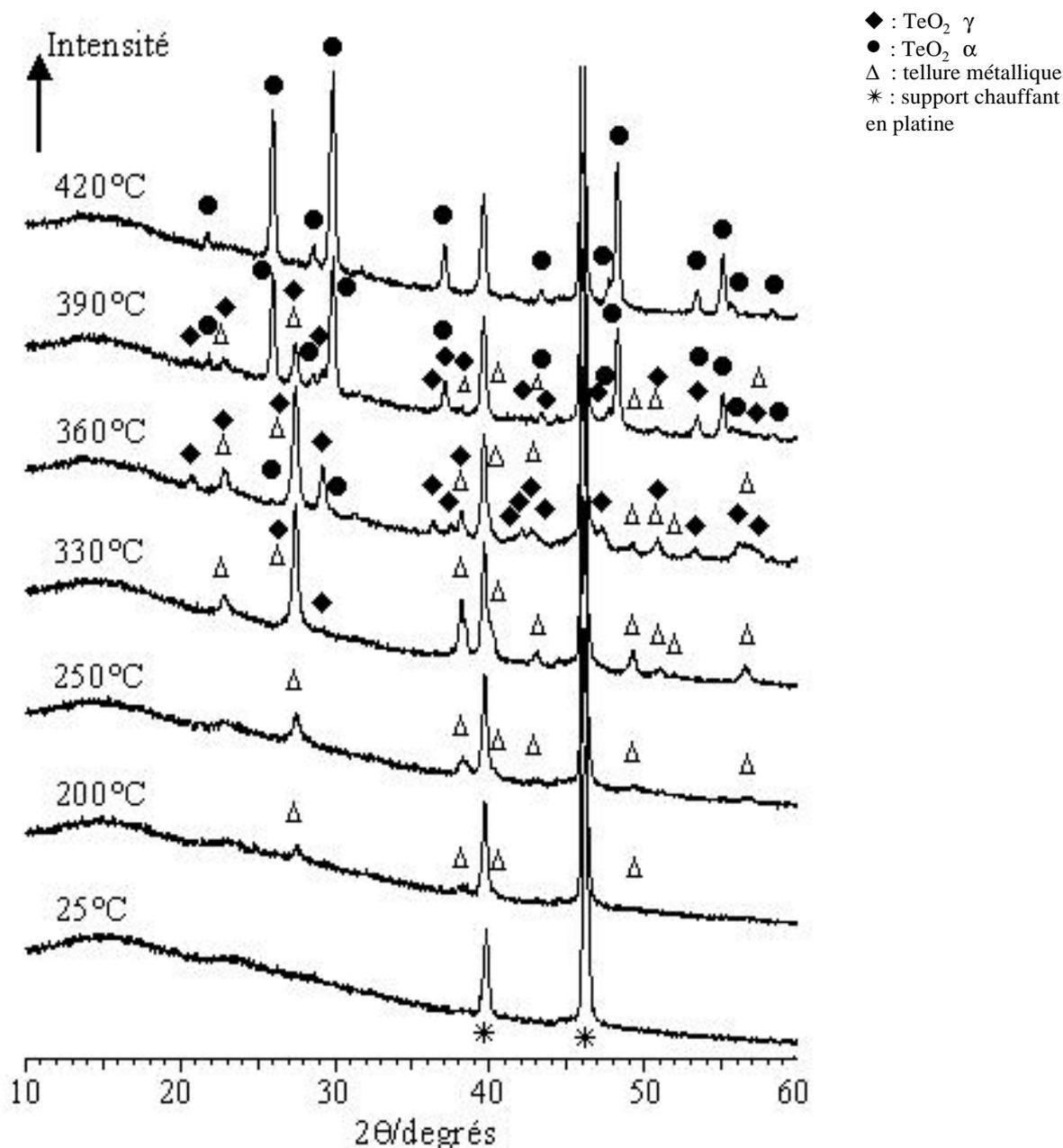


Figure 69 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures d'un xérogel obtenu avec R = 0,7, Cf = 0,5 mol/L et W = 4 (raies de diffraction du platine : porte échantillon chauffant).

Afin d'obtenir des diagrammes de meilleure qualité et résolution lors du suivi de la cristallisation, des traitements thermiques sont effectués, séparément, avec une montée en température de 3°C/min et un temps de palier de une heure à 250, 320, 330, 340, 360, 370, 400 et 550°C. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont alors réalisés sur le montage de type Debye-Scherrer avec des temps de pose d'environ 15h (Figure 70). L'amélioration de la résolution et l'augmentation du temps de pose permettent de mieux observer les phases minoritaires et d'évaluer la taille des grains.

Le diagramme du xérogel calciné à 250°C est caractéristique du tellure métallique, cette température correspondant à la fin de la première perte de masse observée sur la thermogravimétrie présentée ultérieurement. La phase TeO₂ γ commence à être décelable après une calcination d'une heure à 320°C. Sa cristallisation se poursuit jusqu'à 360°C, tandis que la quantité de tellure métallique diminue. A 360°C, la phase TeO₂ α apparaît. Au-delà de cette température, la transformation de la phase TeO₂ γ en TeO₂ α a lieu et l'oxydation du tellure métallique se poursuit. Après une calcination à 400°C, nous observons quasiment uniquement la phase TeO₂ α. En effet, seul un pic de très faible intensité situé vers 27,4° en 2θ est attribué au tellure métallique résiduel dont la présence est à relier à une légère coloration grisâtre du xérogel calciné.

L'évolution de la taille des cristaux du tellure métallique et de la phase TeO₂ γ a été déterminée par analyse de profil des raies de diffraction. Dans ce but, les diagrammes, présentés Figure 70, sont simulés à l'aide du logiciel peakoc, avec des fonctions de Voigt. Dans le cas du xérogel calciné une heure à 250°C, la comparaison de l'élargissement du profil expérimental à celui de l'appareil met en évidence une contribution importante et essentiellement lorentzienne de l'échantillon (Figure 71).

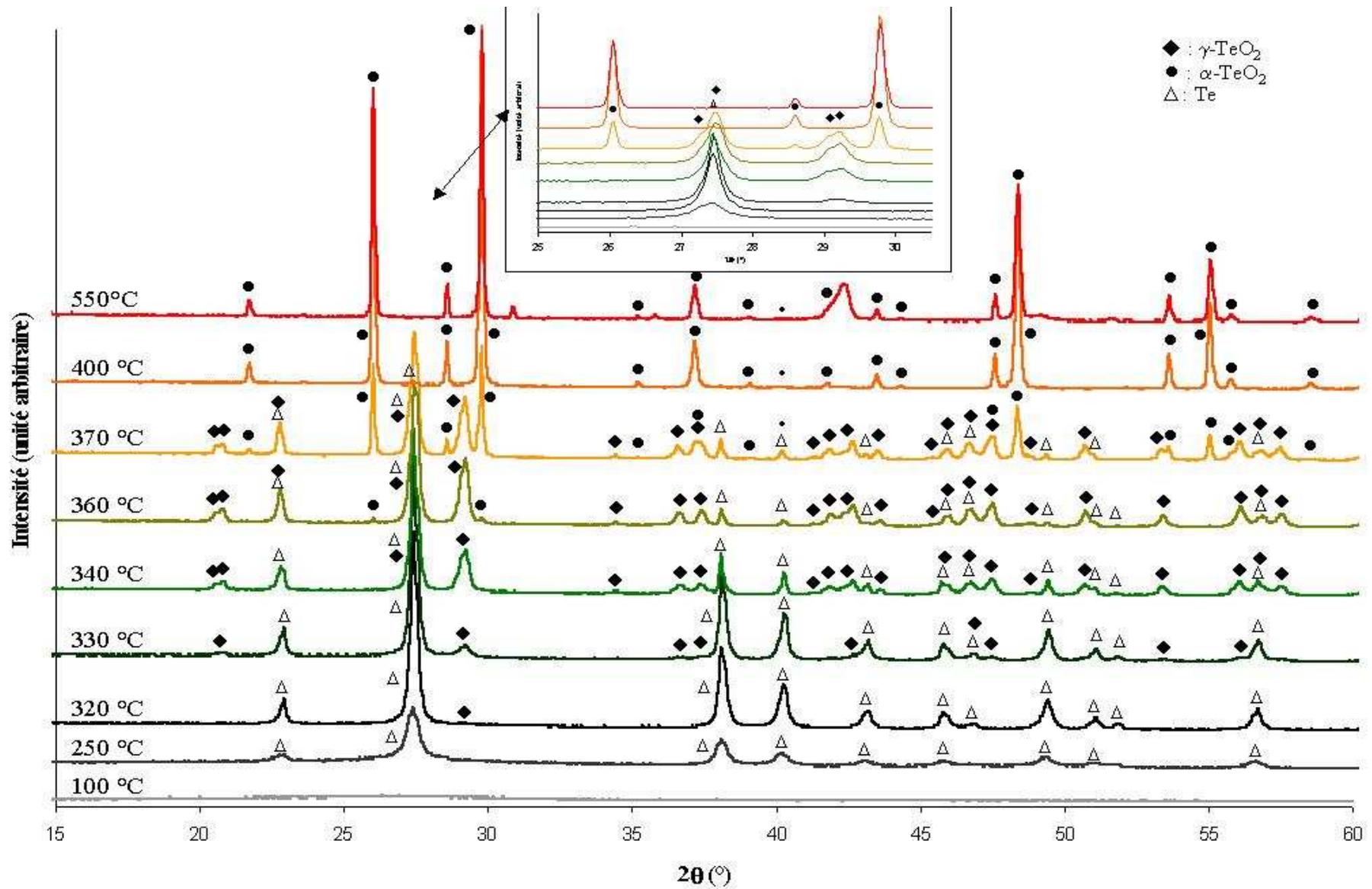


Figure 70: Diagrammes de diffraction des rayons X du xérogel préparé avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5 \text{ mol/L}$ et $W = 4$, séché à 100°C et calciné 1h à 250 , 320 , 330 , 340 , 360 , 370 , 400 et 550°C .

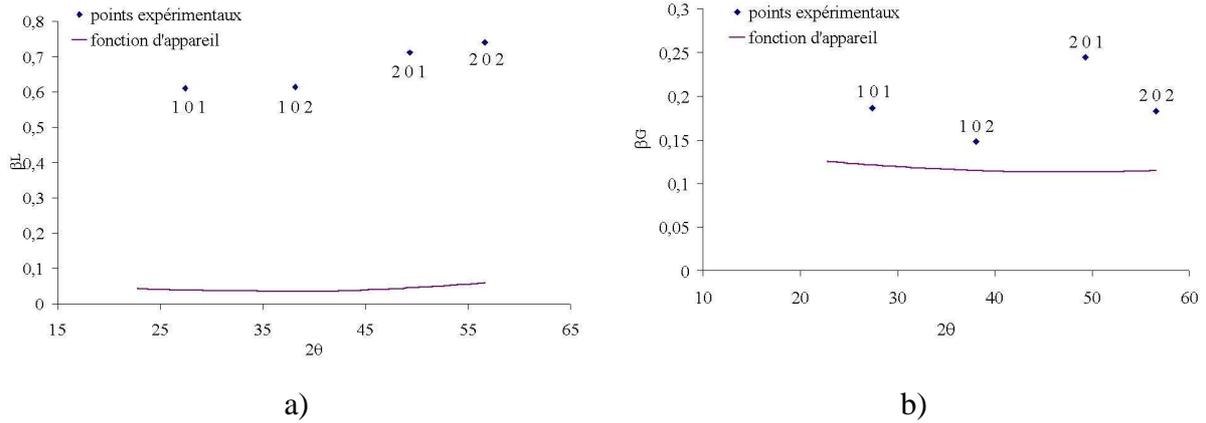


Figure 71 : Contributions a) lorentzienne et b) gaussienne à l'élargissement du profil expérimental et de l'appareil, pour le xérogel calciné à 250°C.

Afin de déterminer la taille moyenne des grains, nous avons effectué le tracé de Williamson et Hall modifié (Figure 72). Les grains de tellure métallique, après une calcination à 250°C, ont une taille moyenne d'environ 17 nm et la moyenne des microdéformations est d'environ 0,7%.

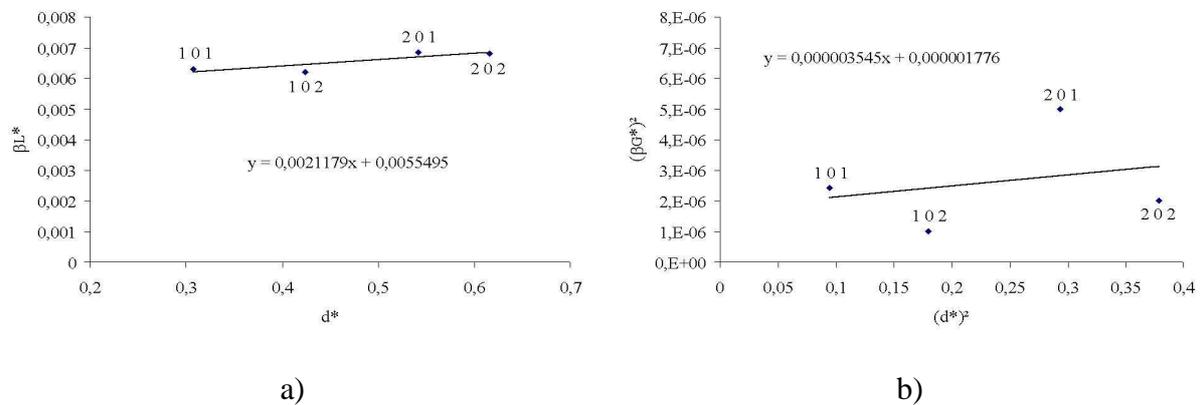


Figure 72 : Tracés de Williamson et Hall modifiés de la contribution a) lorentzienne et b) gaussienne, pour le xérogel calciné à 250°C (tellure métallique).

Lors des calcinations du xérogel à 320 et 330°C pendant 1h, la taille des grains de tellure métallique croît et atteint respectivement des valeurs d'environ 35 et 55 nm. La moyenne des microdéformations est respectivement d'environ 0,7 et 0,8%. Notons que les composantes gaussiennes des largeurs deviennent très faibles. Au-delà de ces températures, la transformation du tellure métallique est importante et la taille des cristaux ne peut plus être évaluée.

De même, la taille des grains de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ a été déterminée après des calcinations du xérogel de 1h à 340 et 360°C. L'élargissement des raies de diffraction dû à l'échantillon étant beaucoup plus important que celui dû à l'appareil (Figure 73), un tracé de Williamson et Hall modifié a alors été réalisé (Figure 74).

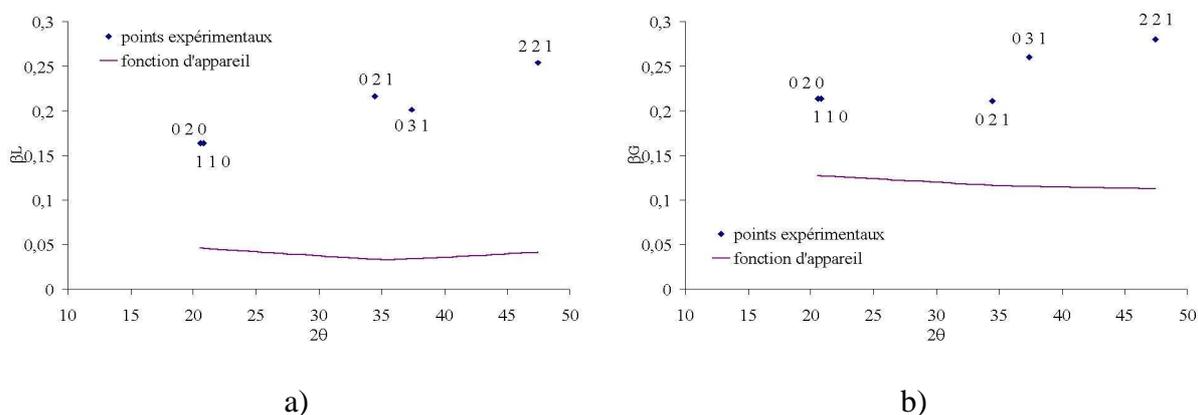


Figure 73 : Contributions a) lorentzienne et b) gaussienne à l'élargissement du profil expérimental et de l'appareil, pour le xérogel calciné à 340°C (phase $\text{TeO}_2 \gamma$).

La taille moyenne des grains de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$, déterminée à partir de ce tracé de Williamson et Hall modifié, est d'environ 50 nm et la valeur moyenne des microdéformations est d'environ 1,2%.

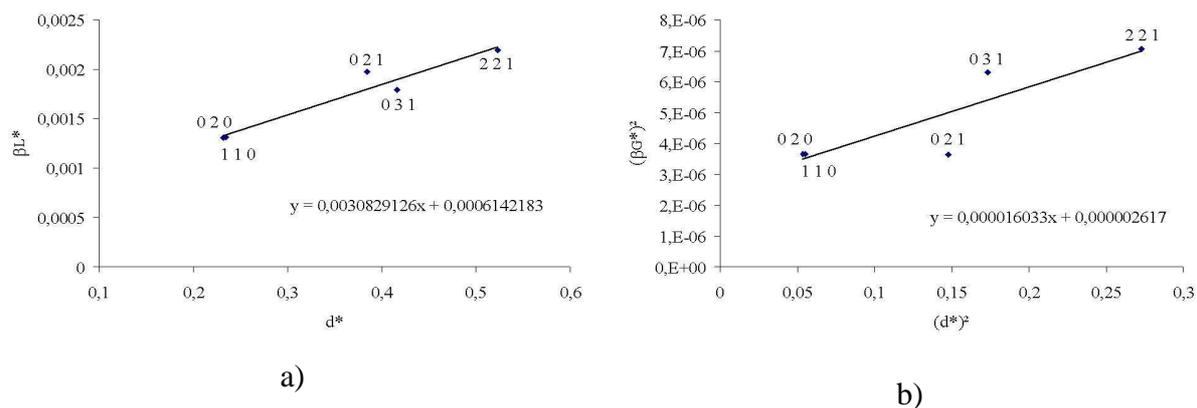


Figure 74 : Tracés de Williamson et Hall modifiés de la contribution a) lorentzienne et b) gaussienne, pour le xérogel calciné à 340°C (phase $\text{TeO}_2 \gamma$).

Après une calcination du xérogel de 1h à 360°C, les mêmes tracés ont été effectués et la taille moyenne des grains est alors d'environ 55 nm et la moyenne des microdéformations d'environ 1% (Figure 75).

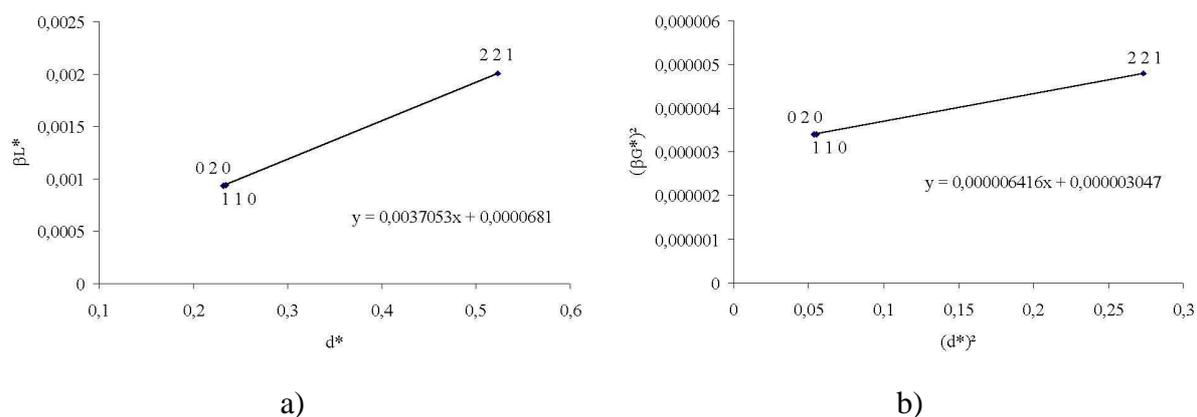


Figure 75 : Tracés de Williamson et Hall de la contribution a) lorentzienne et b) gaussienne, pour le xérogel calciné à 360°C (phase TeO₂ γ).

Lors des calcinations du xérogel à des températures supérieures à 360°C, la phase TeO₂ γ se transforme en TeO₂ α et la taille des grains ne peut plus être déterminée.

Néanmoins, la croissance des cristaux apparaît plus lente et leur taille moins importante que dans le cas des xérogels réalisés dans le système contenant de l'acide acétique.

Après calcination du xérogel à 370°C et plus, la taille moyenne des cristaux de la phase TeO₂ α est très élevée et la résolution de l'appareil est atteinte.

L'évolution, lors de ces traitements thermiques, des proportions des groupements organiques, hydroxyles et des liaisons Te-O-Te est également analysée, à partir des échantillons de xérogel calciné, que nous venons de caractériser par diffraction des rayons X. Dans ce but, des spectres infrarouges sont réalisés sur des pastilles contenant du KBr et une masse de xérogel identique pour chaque température de calcination (≈ 0,3%) (Figure 76).

Le spectre du xérogel, séché à 100°C, permet de confirmer les observations faites dans la partie consacrée au rôle de l'acide citrique. La proportion des groupements hydroxyles (bandes vers 3435 et 1630 cm⁻¹) et organiques (ν_{CH} autour de 2900 cm⁻¹ et bandes entre 800 et 1800 cm⁻¹) résiduels est importante. Nous avons montré qu'une partie de ces groupements organiques sont restés fixés au tellure lors de l'ajout d'eau.

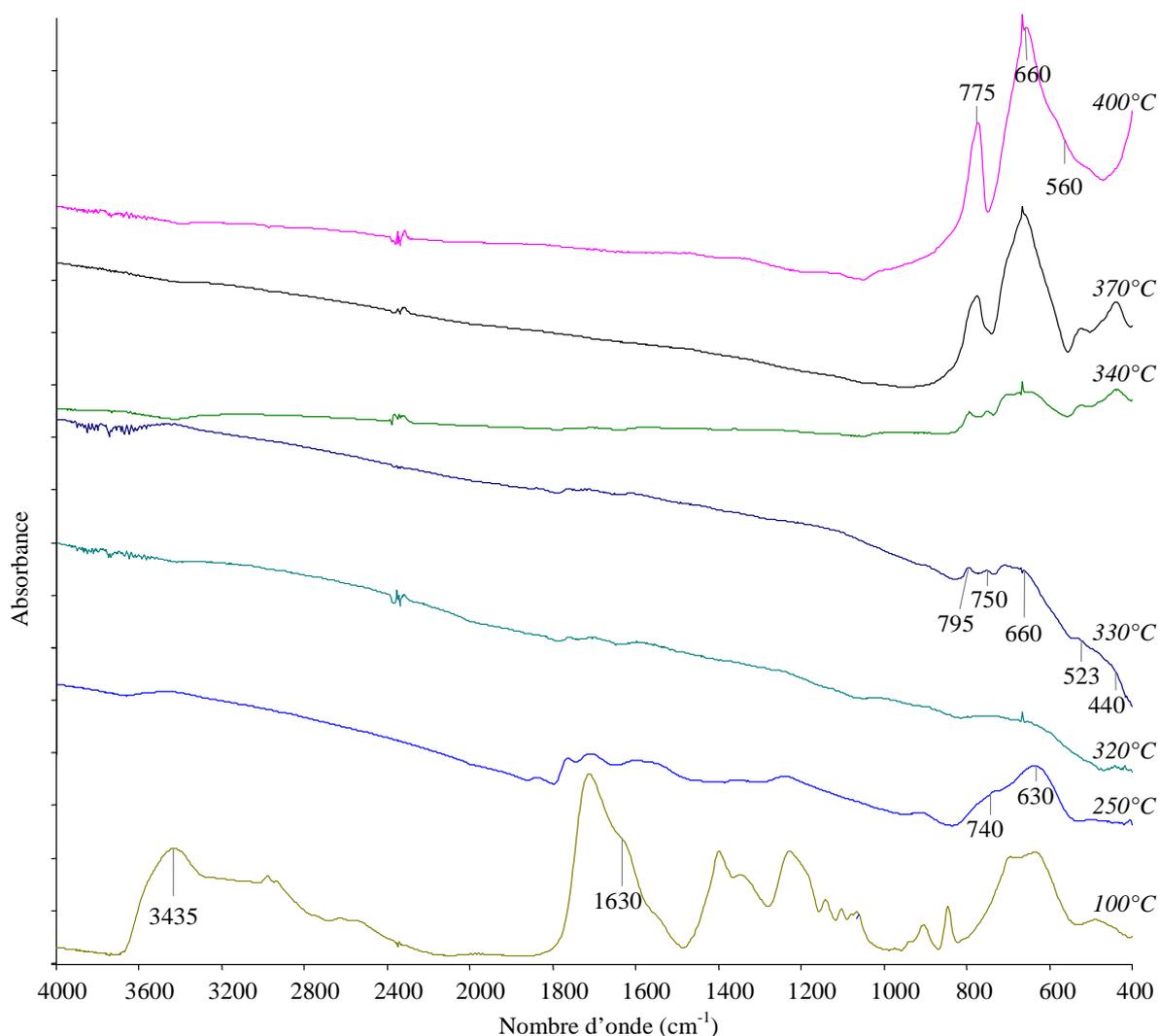


Figure 76 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier du xérogel préparé avec $R = 0,7$, $Cf = 0,5$ mol/L et $W = 4$ après séchage à 100°C et après des calcination de 1h à 250 , 320 , 330 , 340 , 370 et 400°C .

Après une calcination à 250°C pendant une heure, la quantité de groupements organiques diminue fortement et les groupements hydroxyles sont presque totalement éliminés. La modification des bandes situées entre 550 et 800 cm^{-1} est liée au départ de groupements carboxyles. L'allure des bandes est alors semblable à celles obtenues sur les matériaux amorphes que nous avons synthétisés, par ajout d'eau ou d'acide acétique à l'isopropoxyde de tellure.

Après une calcination à 320°C , il ne reste plus de groupements organiques et la réduction du tellure est quasi-totale. Le tellure métallique n'induisant pas de bandes d'absorption en spectrométrie infrarouge, nous tirons cette conclusion de l'absence des bandes caractéristiques des vibrations des liaisons Te-O.

Lorsque le xérogel est calciné à 330°C , des bandes d'absorption réapparaissent entre 400 et 800 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques des liaisons Te-O, provenant de la réoxydation du tellure

métallique. Un tout début de cristallisation a alors été mis en évidence par diffraction des rayons X et ce spectre infrarouge montre une organisation encore mal définie.

Lors des calcinations à plus haute température, la réoxydation du tellure et la cristallisation du précurseur se poursuivent. Les bandes entre 400 et 800 cm^{-1} sont par conséquent mieux définies après une calcination à 340°C. Au-delà de cette température, les bandes dans ce domaine évoluent encore. Cette évolution est liée à l'apparition de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$, qui cristallise à partir de 320°C suite à la réoxydation du tellure, et se transforme en $\text{TeO}_2 \alpha$ jusqu'à environ 400°C. Cette transformation entraîne la disparition des bandes vers 440 et 520 cm^{-1} uniquement observées pour l'oxyde $\text{TeO}_2 \gamma$. Les spectres de référence d'un verre très riche en TeO_2 , des phases $\text{TeO}_2 \alpha$ [ARN82], [SAB97] et $\text{TeO}_2 \gamma$ obtenus par la voie classique sont présentés Figure 77. L'évolution des bandes au cours des traitements thermiques du xérogel est en accord avec les bandes des spectres de référence.

La réduction quasi-totale du tellure, observée par spectrométrie infrarouge, explique la présence importante de tellure métallique constatée par diffraction des rayons X. La cristallisation des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ puis $\text{TeO}_2 \alpha$ est liée à la réoxydation du tellure métallique. La nécessité de réoxyder le tellure métallique, pour que la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ puisse cristalliser, pourrait expliquer la croissance plus lente des cristaux de cette phase en comparaison avec celle mesurée dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique.

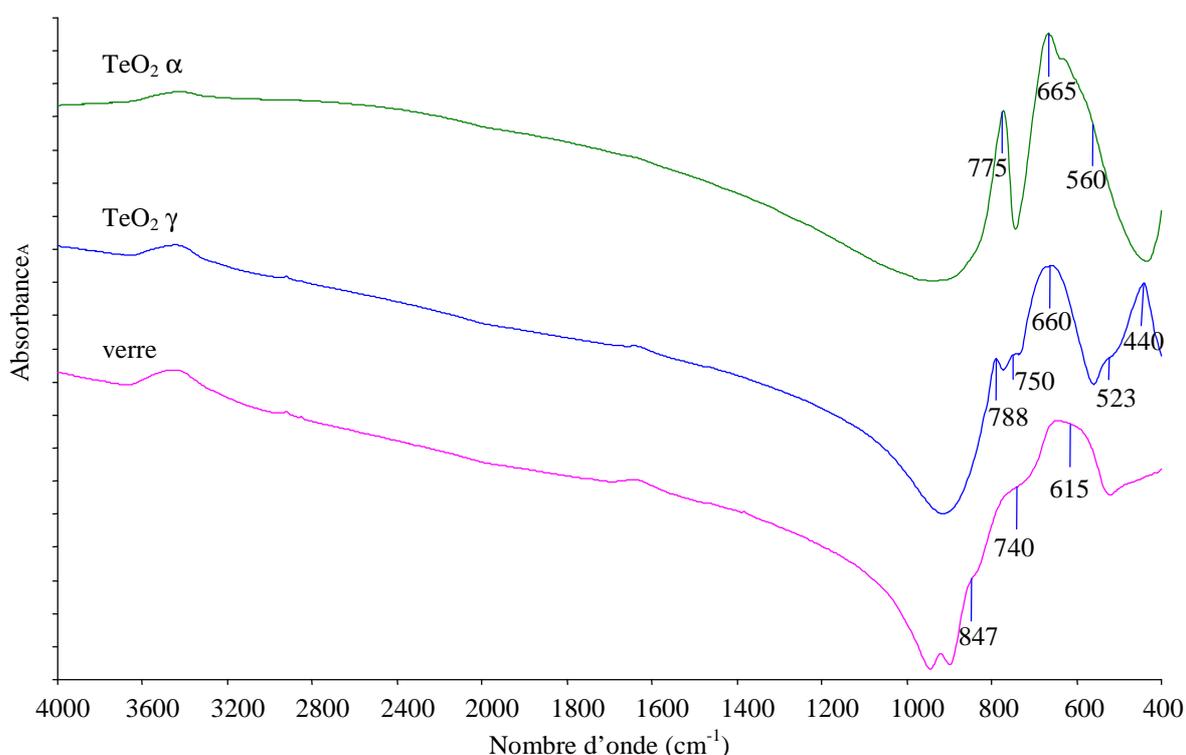


Figure 77 : Spectres infrarouges à transformée de Fourier d'un verre riche en TeO_2 et des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ et $\text{TeO}_2 \alpha$ réalisés par la voie classique de fusion, trempe puis recristallisation.

L'ensemble des phénomènes thermiques et des variations de masse, qui se produisent lors des traitements thermiques, est suivi en réalisant des analyses thermiques différentielles couplées à des thermogravimétries avec une montée en température de 10°C/min et sous un flux d'air (Figure 78 et Figure 79). Ces analyses, également effectuées pour l'acide citrique utilisé et un mélange d'acide citrique et de 2-propanol vieilli à 60°C, serviront de référence.

Lors de la calcination du xérogel, une première perte de masse, d'environ 40% et associée à un phénomène exothermique, débute vers 100°C et se produit essentiellement entre 200 et 250°C. Elle a lieu dans le même domaine de températures que celui observé pour l'acide citrique et le mélange d'acide citrique et de 2-propanol, pour lesquels elle est alors de 100%. En s'appuyant sur les résultats obtenus précédemment par spectrométrie infrarouge et ceux généralement reportés dans la littérature concernant le procédé sol gel, cette perte de masse peut être attribuée au départ des groupements hydroxyles et à la combustion (exothermique) d'une partie des groupements organiques. L'atmosphère réductrice qui est alors créée entraîne la formation de tellure métallique.

Une deuxième perte de masse, moins importante et d'un peu plus de 15%, se produit ensuite entre environ 250 et 400°C. Elle peut être attribuée au départ des groupements organiques restés fixés aux atomes de tellure et vers 310°C leur vitesse de départ augmente.

Un léger phénomène exothermique débute vers 340°C et peut être attribué à la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$. Puis un phénomène beaucoup plus exothermique, qui se produit à partir de 370°C, est très certainement concomitant à l'augmentation de la perte de masse mais aussi à la poursuite de la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$. Un autre phénomène exothermique est ensuite observé vers 400°C et correspond probablement à la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \alpha$. Il se prolonge ensuite et peut être lié à la transformation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ en $\text{TeO}_2 \alpha$ et à une poursuite de la réoxydation du tellure métallique comme semble l'indiquer la faible reprise de masse à partir de 400°C.

L'influence du taux d'acide citrique sur le comportement du xérogel au cours des traitements thermiques a été analysée.

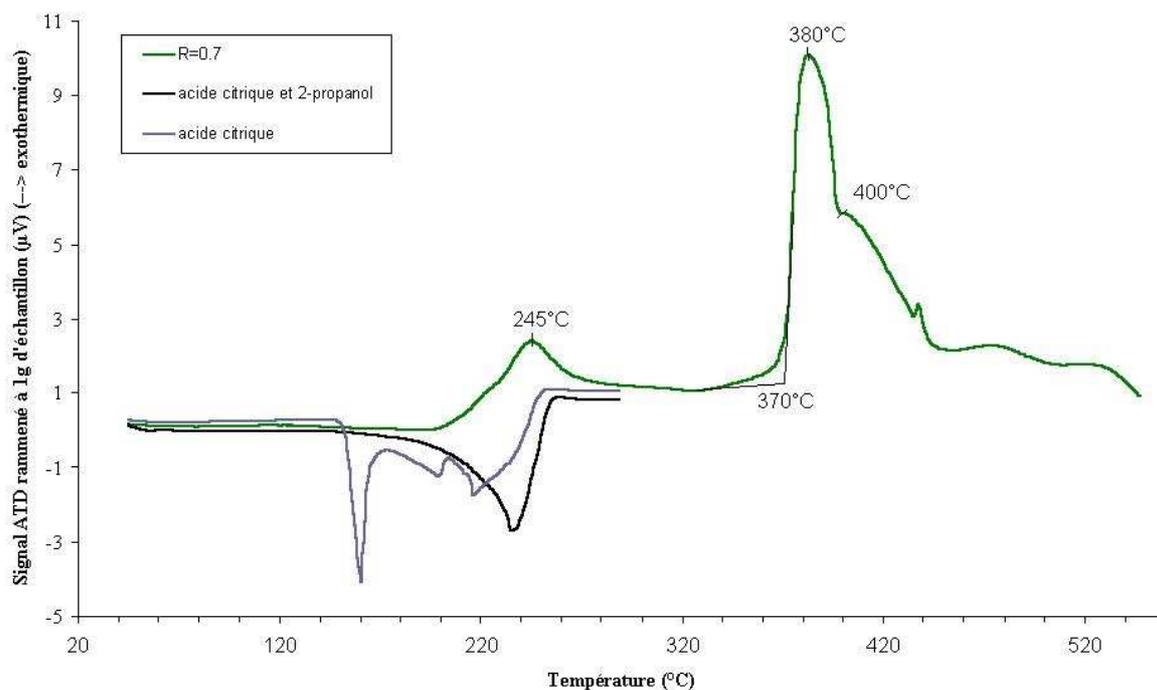


Figure 78 : Courbes d'analyse thermique différentielle du xérogel obtenu avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ ainsi que de l'acide citrique et d'un mélange d'acide citrique et de 2-propanol vieilli à 60°C .

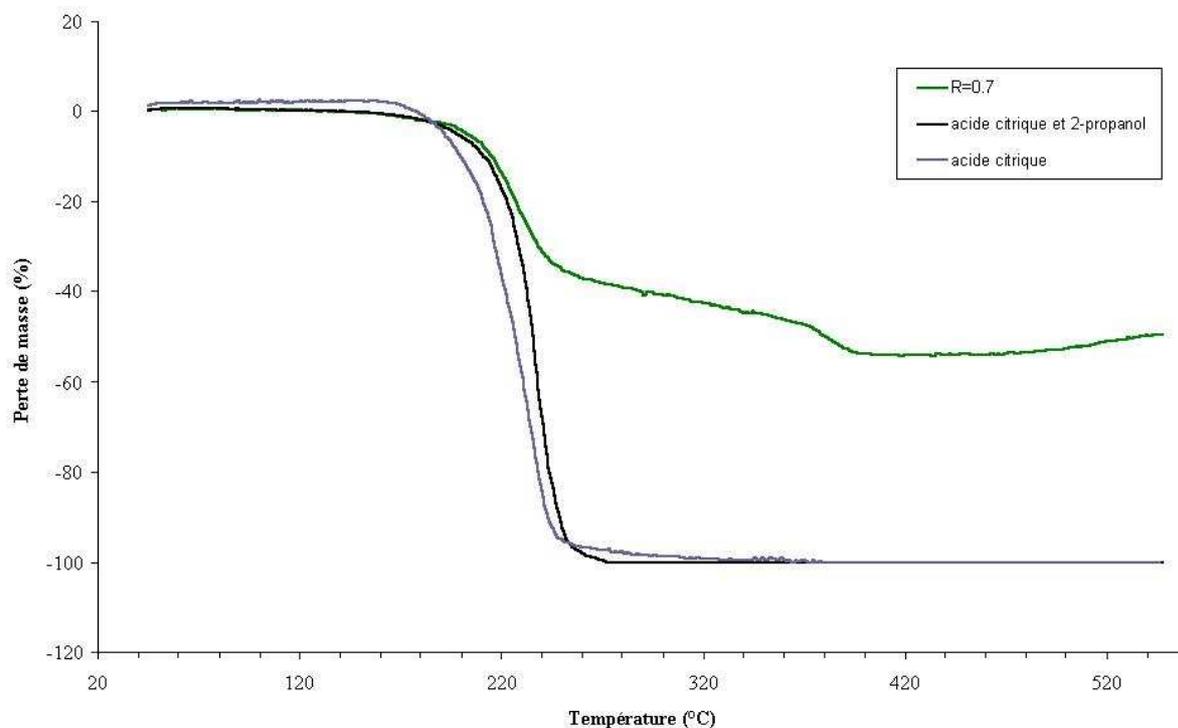


Figure 79 : Courbes de thermogravimétrie du xérogel obtenu avec $R = 0,7$, $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ ainsi que de l'acide citrique et d'un mélange d'acide citrique et de 2-propanol vieilli à 60°C .

3.2.2. Influence du taux d'acide citrique

L'influence du taux d'acide citrique R est étudiée à partir des gels synthétisés avec R variant de 0,3 à 1,5, Cf = 0,5 mol/L, W = 4 et séchés à 60°C puis 100°C. Pour les valeurs de R = 0,3 et 1,5 des précipités se forment tandis que des gels sont obtenus avec R = 0,5, 0,7 et 1 avec des temps de gel respectivement de 1h, 3h et 8 jours à 60°C.

L'influence de R sur la séquence de cristallisation est, dans un premier temps, déterminée en réalisant des thermodiffractions dans les mêmes conditions que précédemment. Les domaines d'existence du tellure métallique et des phases TeO₂ γ et TeO₂ α, en fonction de la température et de R, sont schématisés sur la Figure 80.

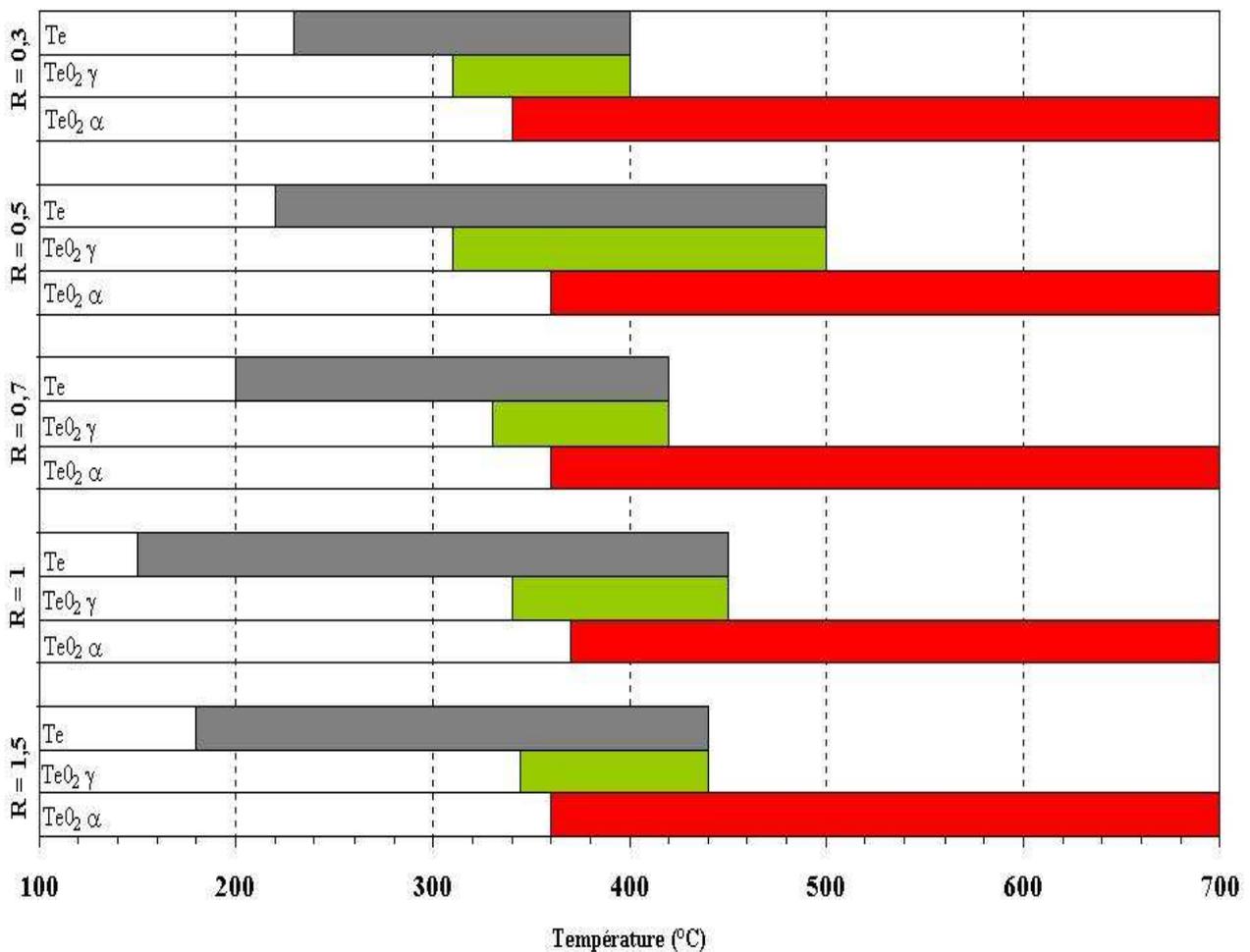


Figure 80 : Diagramme représentant les domaines de température où le tellure métallique et les phases TeO₂ γ et TeO₂ α sont observées en thermodiffraction.

Plus le taux d'acide citrique augmente, plus la température de formation de tellure métallique est basse. Au contraire, nous constatons que plus R augmente, plus la température de début de

cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ croît. La température d'apparition de la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ est pratiquement indépendante de R.

Les phénomènes thermiques et les variations de masse sont également définis pour les différents produits, hormis pour le précipité obtenu avec $R = 1,5$ (Figure 81 et Figure 82). En effet, dans ce cas, la réaction qui se produit vers 200°C conduit à l'éjection de l'échantillon hors du creuset malgré la présence d'un couvercle et ce, même pour de faibles quantités de poudre.

Dans le cas des produits réalisés avec R variant de 0,3 à 1, la première perte de masse se produit entre 100 et 250°C et est d'autant plus importante que R augmente. Elle est d'environ 30, 35, 40 et 47% pour $R = 0,3, 0,5, 0,7$ et 1 respectivement. Le phénomène exothermique associé à cette perte de masse se modifie en conséquence. Lorsque la valeur de R augmente, il est de moins en moins exothermique et se rapproche du comportement de l'acide citrique et du mélange d'acide citrique et de 2-propanol. En effet, dans ces deux derniers cas, nous observons des phénomènes endothermiques associés à une perte de masse de 100%, celui vers 160°C pour l'acide citrique pouvant être attribué à sa fusion. Le caractère endothermique de ce départ de masse peut être dû à une évaporation, mais aussi à une décarboxylation qui produit du CO_2 [RAJ94]. Il semble donc que pour les faibles valeurs de R, le départ des groupements organiques soit plutôt dû à une combustion. Tandis que lorsque R augmente, un phénomène endothermique se produit également. Cette observation peut être reliée au fait que plus R augmente, plus la proportion de groupements carboxyles de l'acide citrique n'ayant pas réagi avec l'alcoxyde augmente. Il apparaît donc fort probable qu'une partie de la perte de masse se produise par combustion (exothermique) des groupements organiques fixés, non hydrolysés, et que plus R augmente, plus la quantité de groupements carboxyles non liés, mis en évidence par spectrométrie infrarouge, croît et provoque un phénomène endothermique de plus en plus important. Il en résulte une compensation des phénomènes exothermiques par les phénomènes endothermiques, observés pour l'acide citrique seul ou ayant réagi avec le 2-propanol.

Le départ des groupements organiques et l'atmosphère qu'ils créent conduisent à une réduction du tellure. Une augmentation de R provoque des départs plus importants et par conséquent l'apparition de tellure métallique à des températures de plus en plus basses.

La deuxième perte de masse, d'environ 10 à 15%, débute vers 250°C et se termine à des températures d'autant plus élevées que R augmente. A la fin de cette seconde perte de masse, plusieurs phénomènes exothermiques sont observables. Ils peuvent être attribués successivement à la cristallisation des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ puis $\text{TeO}_2 \alpha$ et finalement à la

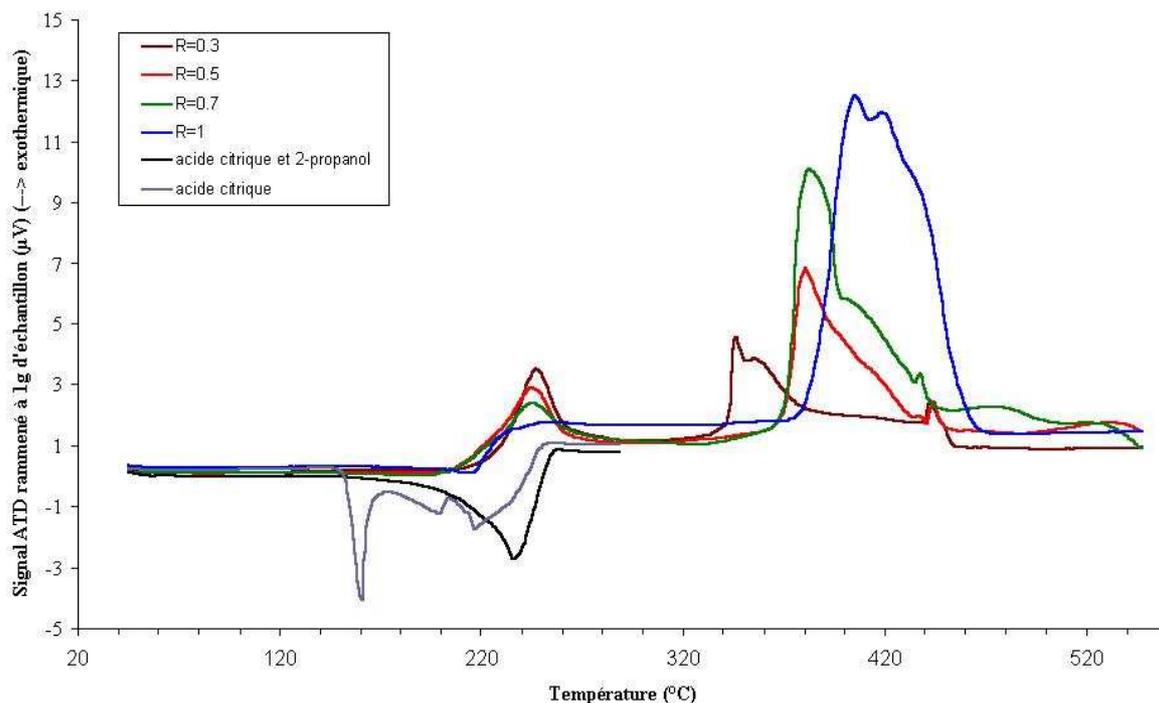


Figure 81 : Courbes d'analyse thermique différentielle des produits obtenus avec $R = 0,3, 0,5, 0,7$ et 1 , $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ ainsi que de l'acide citrique et d'un mélange d'acide citrique et de 2-propanol vieilli à 60°C .

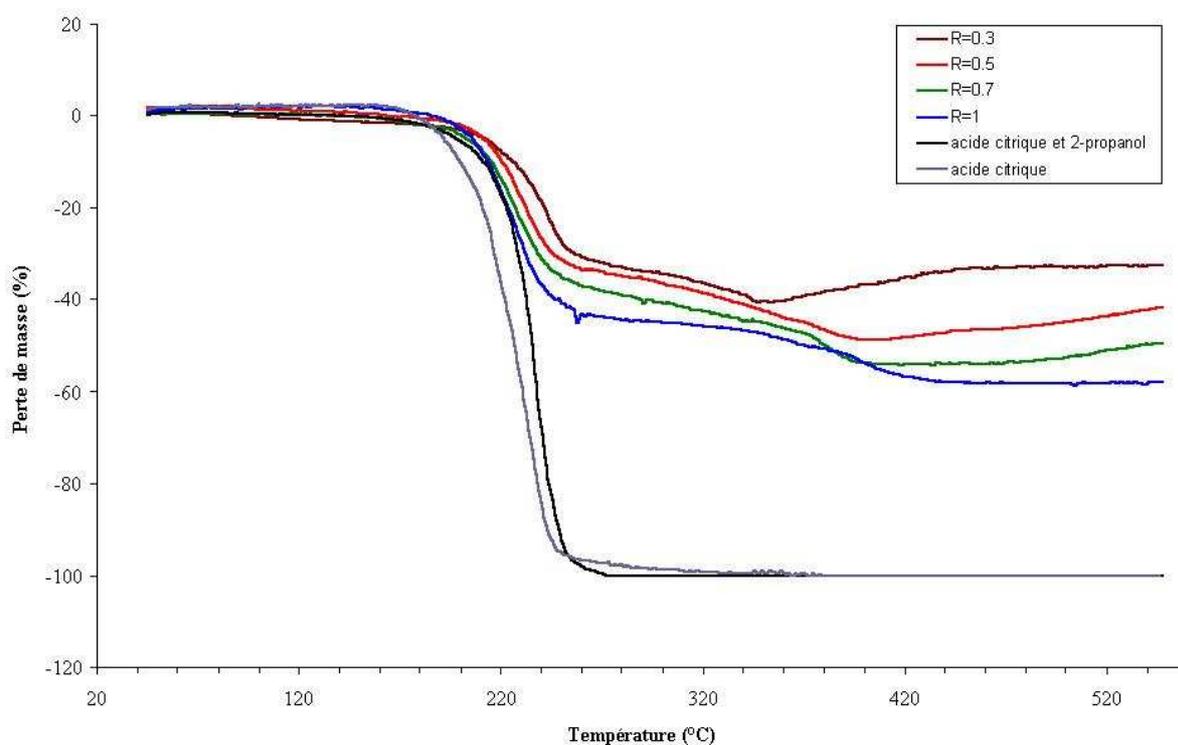


Figure 82 : Courbes de thermogravimétrie des produits obtenus avec $R = 0,3, 0,5, 0,7$ et 1 , $C_f = 0,5$ mol/L et $W = 4$ ainsi que de l'acide citrique et d'un mélange d'acide citrique et de 2-propanol vieilli à 60°C .

transformation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ en $\text{TeO}_2 \alpha$, la réoxydation du tellure métallique se produisant simultanément à ces processus. L'augmentation, avec R, de la température de début de cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ semble due à la perte de masse qui s'achève à des températures d'autant plus élevées et qui, tant qu'elle se produit, bloque la réoxydation du tellure.

3.2.3. Conclusion

Lors des traitements thermiques des précurseurs synthétisés avec l'acide citrique, des pertes de masse sont très importantes, jusqu'à 60%, liées au départ des groupements organiques et hydroxyles. Ce départ des groupements organiques conduit à la réduction du tellure en tellure métallique qui cristallise. Une réoxydation permet ensuite l'apparition des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ puis $\text{TeO}_2 \alpha$. Ces séquences de cristallisation sont fortement influencées par le taux d'acide citrique, la réduction du tellure s'effectuant à une température d'autant plus basse et sa réoxydation à une température d'autant plus élevée que ce taux croît.

3.3. Conclusion

Lors des traitements thermiques des xérogels réalisés avec l'ajout d'acide acétique ou d'acide citrique, nous observons la cristallisation, simultanée ou non, des phases $\text{TeO}_2 \gamma$ et $\text{TeO}_2 \alpha$, la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ se transformant ensuite en $\text{TeO}_2 \alpha$. Un tel comportement est également observé dans le cas de verres riches en oxyde de tellure, obtenus par la voie classique de fusion suivie d'une trempe. Toutefois, la formation de tellure métallique, précédant la cristallisation de l'oxyde de tellure, a été mise en évidence. Cette réduction du tellure en tellure métallique est due à l'atmosphère réductrice associée au départ des groupements organiques. Elle est beaucoup plus importante avec l'ajout d'acide citrique qu'avec l'ajout d'acide acétique pour lequel quasiment tous les groupements organiques liés à l'alcoxyde sont hydrolysés et évaporés lors du séchage du gel. Cette réduction est ensuite suivie d'une réoxydation du tellure métallique. Dans le cas des xérogels obtenus par l'ajout d'acide citrique, la réoxydation du tellure métallique semble limiter la cristallisation de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$, avec une croissance beaucoup plus lente des grains de cette phase.

Suite à ces observations, le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique semble le plus approprié à la préparation de poudres d'oxyde de tellure ultrafines. Tandis que

le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau est le plus adapté à la préparation de couches minces grâce à une meilleure maîtrise des réactions d'hydrolyse et de condensation et la formation de précipités ainsi évitée au contact de l'humidité de l'air. Toutefois, l'optimisation des séchages et des traitements thermiques semble très importante afin de contrôler ou d'éviter la formation de tellure métallique.

Références bibliographiques

- [ALC76] : N.W. Alcock, V.M. Tracy et T.C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 2243-2246.
- [ARN82] : M. Arnaudov, V. Dimitrov, Y. Dimitriev et L. Markova, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 1121-1129.
- [AYR88] : A. Ayral, *Etude de la gélification des solutions d'alcoxydes d'aluminium et de zirconium. Application à la précipitation contrôlée de particules d'alumine submicroniques*, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1988).
- [BIB92] : J.Bibette, T.G.Mason, H.Gang et D.A.Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 981-984.
- [BIR99] : D.P. Birnie III, N.J. Bendzko, *Mat. Chem. Phys.*, 59 (1999) 26-35.
- [BRA78] : D.C. Bradley, R.C. Mehrotra et D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978).
- [BLA00] : S. Blanchandin, *Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-WO_3 et $TeO_2-Nb_2O_5-BiO_3$* , Thèse de l'université de Limoges (2000).
- [CAR93] : M.Carpinetti, M.Giglio, *Phys. Rev. Lett.*, 70 [24] (1993) 3828-3831.
- [CAR92] : M.Carpinetti et M.Giglio, *Phys. Rev. Lett.*, 68 [22] (1992) 3327-3330.
- [CHE86] : S.-H. Chen et J. Teixeira, *Phys. Rev. Lett.*, 57[20] (1986) 2583-2586.
- [DEA80] : G.B. Deacon et R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227-250.
- [DIE86] : G.Dietler, C.Aubert, D.S.Cannell et P.Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.*, 57 [24] (1986) 3117-3120.
- [DUT01] : M. Dutreilh-Colas, *Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : Synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ga_2O_3$ et TeO_2-Tl_2O-PbO* , Thèse de l'université de Limoges (2001).
- [GAB02] : F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont et A. Craievich, *J. of Colloid and Interface Science*, 253 (2002) 140-149.
- [GAR98] : K. H. Gardner, T. L. Theis, T. C. Young, *Colloids and Surfaces A*, 141 (1998) 237-252.
- [GON96] : A. E. Gonzalez et G. Ramirez-Santiago, *J. of Colloid and Interface Science*, 182 (1996) 254-267.
- [GON92] : A. E. Gonzalez, *Physics letters A*, 171 (1992) 293-297.

- [HAS95] : A.Hasmy, *Simulations numériques de la structure et de certaines propriétés des aérogels de silice*, Thèse de l'université de Montpellier (1995).
- [HAS94] : A.Hasmy, R.Vacher et R.Jullien, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 1305-1310.
- [HAW95] : M.D.Haw, M.Sievwright, W.C.K.Poon et P.N.Pusey, *Phys. A*, 217 (1995) 231-260.
- [JAC90] : T. Jaccon, *Poudres ultra-fines de zircon : synthèse par voie chimique en solution*, Thèse de l'Université de Limoges (1990).
- [KAK87] : M. Kakihana, T. Nagumo, M. Okamoto et H. Kakihana, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 6128-6136.
- [LAA92] : I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard et L. Cot, *J. Solid State Chem.*, 98 (1992) 393-403.
- [LEC00] : A. Lecomte, P. Lenormand et A. Dager, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000) 496-499.
- [MAR89] : J.E. Martin et J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. A*, 39 [1] (1989) 252-258.
- [MAS98] : O.Masson, *Étude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation*, Thèse de l'Université de Limoges (1998).
- [MEH83] : R.C. Mehrotra et R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London (1983).
- [NYQ91] : R.A. Nyquist, *Vibrational Spectroscopy*, 2 (1991) 221-226.
- [OH98] : C. Oh, C.M. Sorensen, *Phys. Rev. E*, 57 [1] (1998) 784-790.
- [OLI90] : B. J. olivier et C. M. Sorensen, *Phys. Rev. A*, 41 [4] (1990) 2093-2100.
- [PEC67] : M.P. Pechini, « *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor* », brevet U.S. n°3 330 697, 11 juillet 1967.
- [PEC66] : M.P. Pechini, « *Barium titanium citrate, barium titanate and processes for producing same* », brevet U.S. n°3 231 328, 25 janvier 1966.
- [PIE92] : A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Editions Septima, Paris (1992).
- [RAJ94] : M. Rajendran et M. Subba Rao, *J. Solid State Chem.*, 113 (1994) 239-247.
- [SAB97] : J.C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doctot, A. Ibanez et E. Philippot, *J. Solid State Chem.*, 132 (1997) 411-419.
- [SCH95] : B. Schrader (éditeur),. *Infrared and Raman Spectroscopy : Methods and Applications*, New York (1995).
- [SCH85] : D.W.schaefer, J.E.Martin et K.D.Keefer, *J. de Physique*, 46 [C3] (1985) 127-135.
- [SIL97] : M.C. Silva, G. Trolliard, R. Guinebrière, A. Dager et B. Frit, *Key Eng. Mat.*, 132-136 (1997) 264-267.

[SOR98] : C. M. Sorensen et C. Oh, *Phys. Rev. E*, 58 [6] (1998) 7545-7548.

[TEI88] : J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988) 781-785.

[TSA99] : J.-D. Tsay et T.-T. Fang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[6] (1999) 1409-1415.

[WEN01] : L. Weng et S.N.B. Hodgson, *Mat. Sci. Eng. B*, B87 (2001) 77-82.

Conclusion et perspectives

Les verres à base d'oxyde de tellure présentent des propriétés optiques non linéaires élevées qui en font des candidats potentiels comme composants dans les systèmes optoélectroniques. Toutefois, l'utilisation de ces verres dans ces systèmes nécessite l'élaboration d'objets sous forme de couches minces pour laquelle la voie classique d'obtention des verres (fusion suivie d'une trempe) n'est pas adaptée.

Le but initial de notre travail était la mise en place d'un protocole permettant d'envisager la préparation de couches minces d'oxyde de tellure de bonne qualité par la voie sol gel. Nous avons donc déterminé les conditions d'obtention de gels à partir de l'isopropoxyde de tellure. Ce travail, conséquent, a permis une étude comparative du rôle de différents modificateurs sur la réduction des vitesses d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxyde de tellure très réactif vis-à-vis de l'eau. Seuls deux modificateurs se sont avérés efficaces pour la préparation des gels : l'acide acétique et l'acide citrique.

La suite du travail a donc porté sur les systèmes isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique et isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau.

La première phase de notre travail a alors consisté à déterminer des domaines d'existence des gels en fonction du taux de modificateur, de la concentration finale en alcoxyde, du taux d'hydrolyse et de la température. Dans une deuxième phase, le travail a été consacré à l'établissement du rôle des modificateurs, acide acétique et acide citrique, dans le processus de gélification et à l'étude de la microstructure de ces gels.

Dans le système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique, l'ajout d'acide acétique permet d'obtenir des gels en produisant progressivement de l'eau in situ, par sa réaction, d'estérification, avec le 2-propanol. L'eau formée permet alors d'hydrolyser l'alcoxyde et par suite d'initier les réactions de condensation qui permettent la formation des gels. L'incapacité de l'acide acétique à réduire la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau en réagissant avec celui-ci est donc compensée par un apport progressif d'eau qui induit une hydrolyse plus lente. Le rôle de l'acide acétique dans le processus de gélification est donc de permettre un apport progressif d'eau. Les réactions d'hydrolyse et de condensation qui se produisent alors ont un avancement très élevé.

Dans ce système, des petits agrégats, de nature plutôt polymérique, sont observés juste après la synthèse. Au cours de la gélification, des particules élémentaires se forment progressivement et atteignent environ 2 nm de rayon. Ces particules élémentaires s'agrègent pour former des agrégats fractals dont le rayon de giration atteint au moins 15 nm. Leur dimension fractale augmente jusqu'à une valeur proche de 3, indiquant que la densité des agrégats croît fortement. Cette augmentation de la densité, corrélée à la formation d'eau in situ, se produit essentiellement durant les 24 premières heures. La production graduelle d'eau entraîne donc une modification importante de la nanostructure avec la formation progressive des particules élémentaires et une restructuration importante des agrégats.

Dans le cas du système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau, l'acide citrique réduit fortement la réactivité de l'alcoxyde en formant avec lui des liaisons qui ne sont que partiellement hydrolysées et en limitant l'hydrolyse des groupements isopropoxydes de l'alcoxyde. Il permet ainsi l'apport direct d'eau avec des taux parfaitement définis ce qui a pour effet de maîtriser le processus de gélification. L'acide citrique, en réduisant l'avancement des réactions de condensation, conduit à la présence beaucoup plus importante de groupements hydroxyles et organiques au sein des xérogels que l'acide acétique. Le diagramme d'état d'agrégation, qui délimite les zones correspondant à l'obtention de sols stables, de gels ou de précipités, a été déterminé en fonction du taux de modificateur $R = [\text{acide citrique}]/[\text{alcoxyde}]$ et de la concentration finale en alcoxyde, le taux d'hydrolyse $W = [\text{eau}]/[\text{alcoxyde}]$ étant fixé à 4 pour correspondre à la quantité stœchiométrique nécessaire à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde. Nous avons ensuite suivi l'établissement du réseau solide par diffusion centrale des rayons X, pour différentes compositions conduisant à la formation de gels homogènes et quasi-transparents.

Dans ce système des particules élémentaires d'environ un nanomètre de rayon se forment lors de la synthèse et s'associent en agrégats fractals d'environ deux fois la taille des particules élémentaires. Des sols de nature colloïdale sont ainsi obtenus. Au cours de la gélification, un mécanisme d'agrégation pur, de type croissance hiérarchique se produit, avec conservation de la taille des particules élémentaires et de la dimension fractale. Elle aboutit à des agrégats d'environ 10 nm de rayon de giration et de densité fractale égale à 2,1. L'apport d'eau direct, permis par l'acide citrique, conduit donc à la formation très rapide de particules élémentaires de taille constante qui s'associent en agrégats autosimilaires quel que soit l'instant d'observation au cours de la gélification, à un facteur d'échelle près.

Finalement, dans une troisième phase nous nous sommes intéressés aux phénomènes enregistrés lors des transformations thermiques des précurseurs.

Les traitements thermiques des gels séchés, appartenant au système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide acétique, conduisent vers 300°C à une perte de masse d'environ 4-5%, correspondant au départ de groupements hydroxyles et organiques résiduels, et conjointement à la formation d'une faible quantité de tellure métallique. Au-delà de cette température, des cristaux de la phase métastable $\text{TeO}_2 \gamma$, présentant très peu de microdéformations, croissent rapidement pour atteindre une dimension de 100 nm, puis se transforment en la variété stable $\text{TeO}_2 \alpha$. Nous constatons simultanément une légère reprise de masse attribuée à la réoxydation du tellure métallique. Au-dessus de 450°C, seule la phase $\text{TeO}_2 \alpha$ est observable.

Lors des traitements thermiques des gels séchés appartenant au système isopropoxyde de tellure / 2-propanol / acide citrique / eau, une perte de masse importante de l'ordre de 40 à 60% est enregistrée entre 150 et 400°C. La réduction quasiment totale du tellure se produit alors. Au delà de 400°C, une reprise de masse a lieu suite à la réoxydation du tellure métallique. Cette réoxydation est nécessaire à la cristallisation successive de la phase $\text{TeO}_2 \gamma$ et semble être un facteur limitant la croissance des cristaux de cette phase, qui atteignent environ 55nm lorsqu'elle commence à se transformer en la variété $\text{TeO}_2 \alpha$.

Les phénomènes enregistrés au cours des traitements thermiques des gels dépendent de la nature du modificateur utilisé : acide acétique ou acide citrique. En effet, avec l'acide acétique nous observons essentiellement des liaisons Te-O-Te et peu de groupements organiques (et hydroxyles) alors qu'avec l'acide citrique les résultats sont inversés avec peu de liaisons Te-O-Te et beaucoup de groupements organiques (et hydroxyles).

Au cours de la cristallisation des gels, nous observons la formation de la variété $\text{TeO}_2 \gamma$ suivie de sa transformation en $\text{TeO}_2 \alpha$, phénomène déjà observé au cours de la cristallisation des verres riches en TeO_2 obtenus par la voie classique (fusion suivie d'une trempe).

Cette étude a démontré la faisabilité de gels par le procédé sol gel, à partir de l'isopropoxyde de tellure par ajout d'acide acétique et d'acide citrique. Le rôle de ces modificateurs dans le processus de gélification et des traitements thermiques conduisant à la cristallisation a été analysé.

L'acide acétique est le modificateur le mieux approprié pour la préparation de poudres nanométriques en raison des faibles quantités de groupements organiques résiduels des gels séchés. Quant à l'acide citrique, en diminuant la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau et

par conséquent en évitant la formation de précipités au contact de l'air, il est le mieux adapté à la synthèse de films minces.

L'objectif de ce travail était la réalisation de couches minces d'oxyde de tellure. Ainsi nous présentons, en conclusion, les premiers dépôts réalisés à partir d'un sol obtenu avec l'ajout d'acide citrique, $R = 1$, avec une concentration finale en alcoxyde $C_f = 0,1 \text{ mol/L}$, sans apport d'eau, $W = 0$. Deux dépôts ont été obtenus par trempage d'un substrat en verre dans le sol avec des vitesses de retrait du substrat de 10 et 100 mm/min. Les épaisseurs de ces couches sont mesurées par réflectométrie des rayons X (Figure 83). Elles sont, après un séchage à 100°C , de 25 et 90 nm respectivement pour les vitesses de retrait de 10 et 100 mm/min. L'allure des courbes indique que ces couches sont de bonne qualité et que leurs rugosités de surface et d'interface sont faibles.

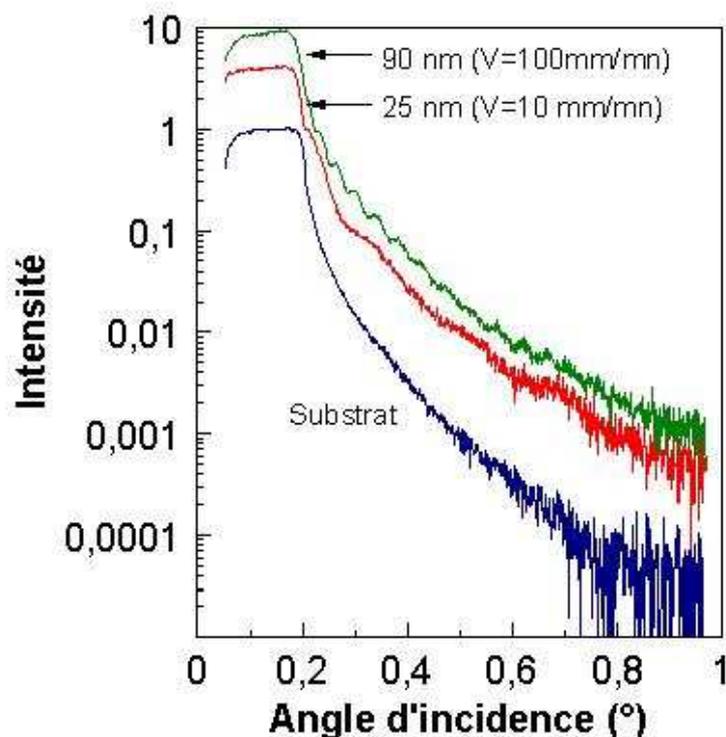


Figure 83 : Courbes de réflectométrie des rayons X de deux films préparés par trempage avec des vitesses de montée de 10 et 100 mm/min et séchées à 100°C ainsi que du substrat.

Après calcination à 250 , 350 et 450°C , l'épaisseur de la couche (Figure 84) réalisée avec une vitesse de retrait de 100 mm/min diminue pour atteindre 26 nm ($1/3$ de l'épaisseur initiale) à

350°C. A 450°C, la couche ne présente plus d'oscillations et nous observons par microscopie électronique à balayage une mise en îlots (figure 3).

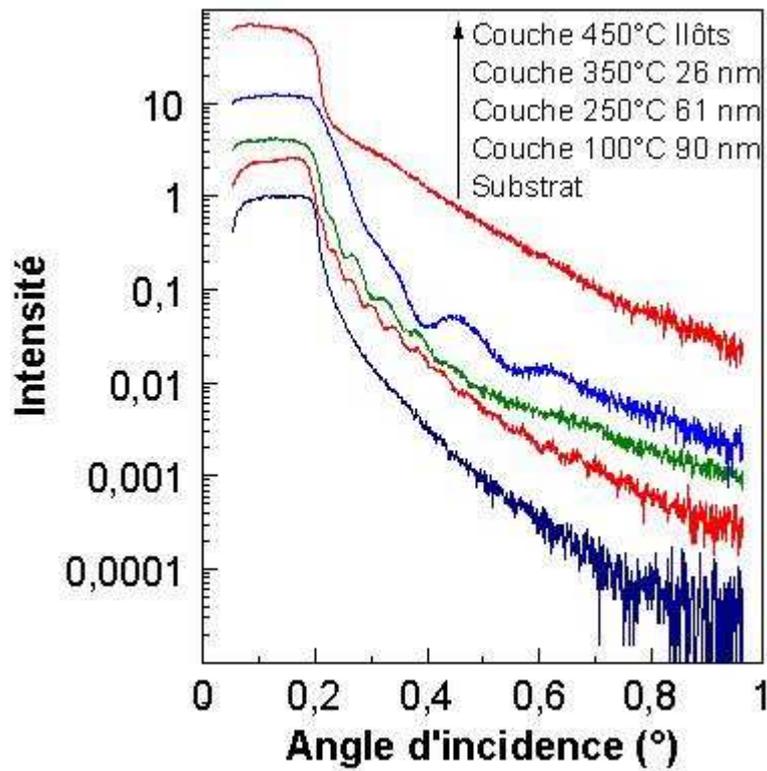


Figure 84 : Courbes de réflectométrie des rayons X du film, préparé par trempe avec une vitesses de montée de 100 mm/min, séchée à 100°C et calcinée à 250, 350 et 450°C ainsi que du substrat.

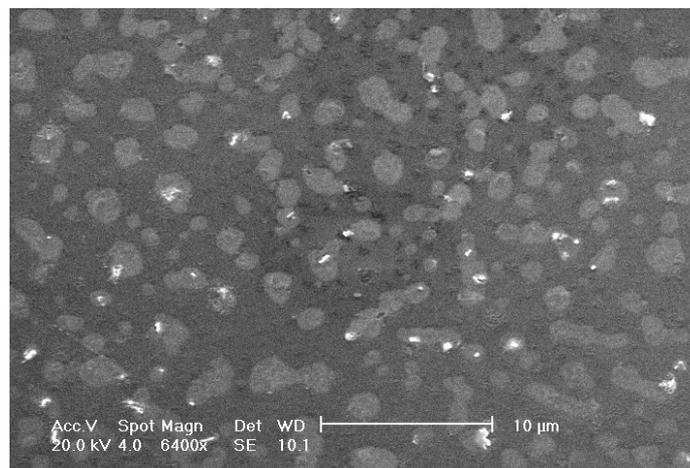


Figure 85 : Image réalisée au microscope électronique à balayage du film réalisé avec l'acide citrique et calciné à 450°C.

Ces premiers essais sur la réalisation de couches minces semblent très prometteurs et devront être poursuivis en optimisant les conditions de synthèse (R, Cf, W, vitesse de trempage...). De plus et de manière plus fondamentale, il sera nécessaire d'effectuer une étude plus précise de la fixation de l'acide citrique à l'alcoxyde en utilisant des techniques de caractérisation complémentaires telle que la RMN. Les traitements thermiques devront être adaptés pour éviter la formation de tellure métallique.