

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Science Technologie et Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface

Année : 2005

Thèse N° 67–2005

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

en Science des Matériaux Céramiques

Présentée et soutenue publiquement par

Alexandre GAUDON

Le 09/12/2005

**Matériaux composites nanostructurés par séparation
de phases dans le système silice – zircon.**

Directeurs de Thèse :

Alain DAUGER – René GUINEBRETIERE

Jury :

Rapporteurs

R. GABORIAUD Professeur, Université de Poitiers, LMP
A. AYRAL Professeur, Université de Montpellier 2, IEM

Examineurs

A. DAUGER Professeur, ENSCI Limoges, SPCTS
R. GUINEBRETIERE Professeur, ENSCI Limoges, SPCTS
A. LECOMTE Ingénieur de Recherche CNRS, Limoges, SPCTS
P. THOMAS Directeur de Recherche CNRS, Limoges, SPCTS

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Contexte général de l'étude - Bibliographie	3
1. Les matériaux nanostructurés et les nanotechnologies	3
1.1. Introduction	3
1.2. Les matériaux oxydes nanostructurés	4
1.2.1. Généralités	4
1.2.2. Matériaux oxydes nanostructurés pour l'optique	5
1.2.2.1 Effets recherchés	5
1.2.2.2 Matériaux et applications	6
1.3. Elaboration de matériaux nanostructurés	7
2. La voie sol-gel	9
2.1. Généralités	9
2.2. Les gels polymériques	10
2.3. Croissance et structure des polymères sol-gel	11
2.3.1. La géométrie fractale	12
2.3.2. Les modèles d'agrégation	12
2.3.2.1 Agrégation particule-amas	12
2.3.2.2 Agrégation amas-amas	13
2.4. Du gel au matériau	14
2.4.1. Généralités	14
2.4.2. Le séchage du gel	15
2.5. Les systèmes multi composants par voie sol-gel	16
2.5.1. Cas du dopage	16
2.5.2. Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés	16
3. Matériaux mis en jeu	17
3.1. La silice ou oxyde de silicium (SiO ₂)	18
3.2. La zircone ou oxyde de zirconium (ZrO ₂)	19
3.2.1. Généralités	19
3.2.2. La zircone métastable tétragonale.	20
3.2.3. La zircone par voie sol gel.	20
3.3. Le système silice-zircone	21
3.3.1. Généralités	21
3.3.2. Le système silice zircone par voie sol-gel	22

3.4. Autres matériaux	22
3.4.1. Système $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$	22
3.4.2. Système $ZnO - SiO_2$	22
4. Conclusion	23
Chapitre 2 : Techniques expérimentales de caractérisation	25
1. La diffusion centrale des rayons X	25
1.1. Théorie	26
1.1.1. Principe général	26
1.1.2. Diffusion par des particules en milieu dilué	29
1.1.2.1 Approximation de Guinier – Rayon de giration	30
1.1.2.2 Domaine de Porod – Comportement asymptotique	31
1.1.3. Diffusion en milieu concentré	31
1.1.3.1 Système dense – Cas spinodal	31
1.1.3.2 Système particulière dense	31
1.2. Montage expérimental de diffusion centrale des rayons X	33
1.2.1. Diffusion centrale des rayons X en transmission	34
1.2.1.1 Description du montage	35
1.2.1.2 Correction des données brutes	36
1.2.2. Diffusion centrale en incidence rasante	37
1.3. Interprétation des données de diffusion centrale des rayons X	38
2. Diffraction des rayons X	40
2.1. Description des diffractomètres	40
2.1.1. Montage pour poudres et massifs	40
2.1.2. Montage pour couches minces	43
2.2. Exploitation des données expérimentales	45
2.2.1. Calibration du détecteur	45
2.2.2. Fonction d'appareil	46
2.2.3. Simulation des données expérimentales	46
2.2.3.1 Méthode de Rietveld	46
2.2.3.2 Modèle microstructural	49
3. Microscopie électronique en transmission	50
3.1. Appareillage	50
3.2. Préparation des échantillons	50

3.2.1. Cas des poudres	50
3.2.2. Cas des échantillons massifs et couches minces	51
4. Autres techniques de caractérisation	52
4.1. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle	52
4.2. Réflectométrie des rayons X	52
4.2.1. Principe physique	53
4.2.2. Montage expérimental	55
4.2.3. Traitement des données expérimentales	56
Chapitre 3 : Résultats préliminaires	59
1. Préparation des gels et xérogels	59
1.1. Généralités	59
2. Résultats préliminaires	63
2.1. Cas du mélange équimolaire : 50 mol% SiO ₂ - 50 mol% ZrO ₂	63
2.1.1. Cristallisation du xérogel	63
2.1.1.1 Etude par diffraction des rayons X	63
2.1.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)	66
2.1.2. Croissance des particules de zircon.	68
2.2. Evolution en fonction de la composition chimique	74
3. Conclusion	78
Chapitre 4 : Génération de nanostructures par séparation de phases	81
1. Préparation des xérogels massifs	82
1.1. Problématique	82
1.2. Réalisation pratique	83
1.3. Conclusion	86
2. Génération de nanostructures par séparation de phases	87
2.1. Le matériau amorphe	88
2.2. Cristallisation de la zircon	90
2.3. Evolution de la nanostructure	92
2.4. Croissance des cristaux de zircon	94
2.4.1. Autosimilarité	96
2.4.2. Suivi par diffusion centrale des rayons X	97
2.4.3. Suivi par diffraction des rayons X	99
2.4.4. Discussion	100

2.5. Microstructure finale	101
3. Evolution en fonction de la composition chimique	104
3.1. Résultats expérimentaux	105
3.2. Discussion	107
4. Conclusion et perspectives	107
Chapitre 5 : Applications et perspectives	111
1. Application aux couches minces	111
1.1. Introduction	111
1.2. Réalisation des couches minces	112
1.3. Couches minces de silice – zirconie sur substrat de saphir	113
1.3.1. Résultats expérimentaux à basse température : 600°C	114
1.3.2. Microstructure des couches minces après un traitement thermique à 1000°C	115
1.4. Discussion et conclusion	118
2. Le système ternaire $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$	119
2.1. Solution solide zirconie – oxyde d'euprotium	119
2.1.1. Synthèse	119
2.1.2. Formation d'une solution solide zirconie – oxyde d'euprotium	120
2.2. Le système ternaire $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$.	121
2.2.1. Synthèse	121
2.2.2. Microstructure des xérogels mixtes dopés.	122
2.2.3. Contrôle de la microstructure	126
2.3. Conclusion et perspectives	128
3. Le système $ZnO-SiO_2$	129
3.1. Elaboration des échantillons	129
3.1.1. Evolution thermique du nitrate de zinc	130
3.1.2. Préparation des xérogels mixtes	131
3.2. Evolution thermique et microstructurale des xérogels mixtes	132
3.3. Perspectives	135
4. Conclusion	135
Conclusion générale	137
Bibliographie	139

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 l'équipe Organisation Structurale Multi échelle des Matériaux, grâce au support financier de la région Limousin. Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Jean-François BAUMARD de m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement M Rolly GABORIAUD, Professeur à l'Université de Poitiers, et M André AYRAL, Professeur à 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.

M Alain DAUGER, Professeur à l'ENSCI, a dirigé ce travail, je tiens à le remercier tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses précieux conseils et sa disponibilité. M René GUINEBRETIERE, Professeur à l'ENSCI, a également contribué à l'encadrement de ma thèse, qu'il me soit permis de le remercier pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de ses conseils

Je tiens également à remercier Messieurs André LECOMTE et Bernard SOULESTIN, Ingénieurs de Recherche au CNRS, qui ont également largement contribué à ce travail. Je remercie Dédé pour toute l'aide qu'il m'a apportée, notamment en ce qui concerne la diffusion centrale des rayons X, et Bernard pour sa disponibilité de tous les instants, ainsi que pour les nombreuses séances de microscopie électronique en transmission que je lui ai imposé.

J'adresse également mes remerciements à Philippe THOMAS, Directeur de Recherche au CNRS, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon Jury de Thèse.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai été emmené à travailler, en particulier Alexandre BOULLE, Christine RESTOIN.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel technique et administratif de l'ENSCI, chacun a toujours mis en avant ses compétences et son enthousiasme pour contribuer de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Enfin je ne saurais oublier de remercier mes « co-locataires » durant ces quelques années, Grégory ETCHEGOYEN et Romain BACHELET, ainsi que les différents étudiants ayant réalisé leur stage de PFE/DEA/Master en lien avec mon sujet de thèse.



Introduction générale

Le contrôle de la microstructure des matériaux céramiques est indispensable pour améliorer leurs performances. Les techniques classiques de fabrication des matériaux céramiques, c'est-à-dire par fusion (dans le cas des verres) ou par frittage d'une poudre à haute température, permettent classiquement de remplir ce cahier des charges, lorsque l'on se limite à une échelle micrométrique. Mais par contre, ces techniques ne permettent généralement pas d'obtenir de façon simple des matériaux nanostructurés.

De tels matériaux présentent pourtant un intérêt majeur. En effet, tendre vers des tailles nanométriques (<100 nm) permet non seulement une très importante amélioration des performances mais également de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux. Dans ce contexte les méthodes chimiques de synthèse et plus particulièrement celles de type sol – gel sont très attrayantes car elles sont connues pour permettre de synthétiser, à basse température, aussi bien des poudres nanométriques que des matériaux à microstructure fine. Elles assurent de surcroît une grande pureté chimique.

Notre démarche pour la réalisation de nanostructures s'appuie d'une part sur les caractéristiques intrinsèques des techniques sol – gel et d'autre part sur l'exploitation des mécanismes de séparation de phases comme moyen de contrôler la microstructure. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à des mélanges binaires d'oxydes dont le diagramme de phase présente une lacune de miscibilité. L'objectif de ce travail étant de montrer qu'une séparation de phases dans des matériaux élaborés par voie sol – gel peut permettre la synthèse et le contrôle de la microstructure à l'échelle nanométrique. Les matériaux composites sont constitués d'une dispersion homogène et non aléatoire de nanoparticules au sein d'une matrice.

Ce type de matériau peut prétendre à des applications dans divers domaines. Afin de pouvoir étudier en détail les évolutions microstructurales du matériau lors de sa synthèse nous avons choisi de travailler sur un système modèle en l'occurrence le système binaire silice – zircon.

La première partie de ce mémoire est consacrée à un bilan bibliographique dans lequel sont présentées les informations qui ont servi de base lors de ce travail.

La description des différents équipements utilisés pour la caractérisation de nos produits sous forme de poudres, xérogels massifs ou couches minces sera faite au chapitre 2.

Le chapitre 3 de ce manuscrit est consacré à une investigation préliminaire du système silice – zircon, qui nous a permis de fixer les paramètres caractéristiques de ce système :

- Les paramètres chimiques : conditions de synthèse et d'élaboration de gels et xérogels de silice-zircon, ratio Si/Zr le plus approprié, développement d'une méthode originale d'élaboration par voie sol-gel d'échantillons massifs.
- Les paramètres thermiques : évolution du système binaire en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

Une étude complète des évolutions microstructurales, du gel au matériau nanocomposite, d'un xérogel massif de composition 30 mol% SiO₂ – 70 mol% ZrO₂ est présentée au chapitre 4. Cette étude est complétée par sa transposition à différentes compositions chimiques.

Enfin nous présentons dans le chapitre 5 différentes applications des résultats obtenus au chapitre 4. Nous élargissons en effet cette étude au cas des couches minces et nous détaillons les premiers essais de fonctionnalisation des nanocomposites précédemment synthétisés.

Chapitre 1 : Contexte général de l'étude - Bibliographie

Nous allons tout d'abord présenter rapidement les enjeux des matériaux composites nanostructurés et des technologies associées, nous verrons ensuite en détail les principes de l'élaboration de matériaux par voie sol gel et enfin nous présenterons les matériaux mis en jeu lors de cette étude.

1. Les matériaux nanostructurés et les nanotechnologies

1.1. Introduction

Depuis quelques années^[1] un fort engouement s'est manifesté pour tout ce qui touche aux « nanotechnologies ». Historiquement on peut dater précisément le début de ce phénomène : le 29 décembre 1959, le physicien Richard Feynmann lors d'un discours^[2] devant l'American Physical Society a posé les jalons de ce qui était selon lui la prochaine révolution en physique à savoir la possibilité de construire des objets atome par atome. Le propos est étonnamment en avance sur son temps puisqu'il décrit presque toutes les avancées technologiques qui sont en train de se faire actuellement.

Toutefois il n'y voyait qu'un intérêt technologique et non pas fondamental or les résultats de ces dernières années ont montré que le fait d'aller vers de très petites dimensions pouvait amener une nouvelle physique.

Les nanotechnologies font référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre voire quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Un nano-matériau se définit de la façon suivante : il est constitué de nanoparticules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm et présente des propriétés spécifiques de la taille nanométrique.

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi on arrive assez bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallisés, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques ou magnétiques. Dans le cas des nanomatériaux, les

surfaces contiennent souvent plus d'atomes que l'intérieur des nanoparticules et deviennent prépondérantes sur le volume. Les propriétés de ces matériaux sont alors fondamentalement changées. Ces effets sont très étudiés dans le cas des métaux et des semi-conducteurs. C'est beaucoup moins le cas en ce qui concerne les oxydes. Ainsi les articles de revue consacrés aux matériaux nanostructurés n'abordent-ils que de façon très timide le cas des oxydes^[3, 4].

Les applications présentes et potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et se retrouvent, par exemple, dans le domaine du magnétisme, de l'optique ou encore de la mécanique.

1.2. Les matériaux oxydes nanostructurés

1.2.1. Généralités

Dans le cas des matériaux oxydes massifs, c'est avant tout la diminution des températures de densification liées aux tailles nanométriques qui a été la première source d'intérêt^[5]. L'utilisation de poudres nanométriques qui présentent une énergie de surface élevée permet en effet d'obtenir des matériaux denses à beaucoup plus basse température^[6-8] (entre 200 et 500°C de moins) que par des techniques classiques.

Les propriétés mécaniques des matériaux céramiques massifs présentant une microstructure à l'échelle nanométrique ont suscité beaucoup d'intérêt. En effet l'augmentation de la surface totale des joints de grains permet d'augmenter la plasticité de ces matériaux^[9, 10]. De même l'ajout de nanocristaux dans les matériaux céramiques, qu'ils soient dispersés aux joints de grains ou en position intragranulaire au sein des cristaux de la phase principale, permet aussi bien d'en augmenter la plasticité que de les renforcer mécaniquement en modifiant le trajet des fissures^[11-14].

Les nanomatériaux ont également des applications liées directement à leur taille. Ce sont par exemple des matériaux de choix pour des applications en catalyse du fait de la très grande surface spécifique qui leur est associée. De même, leurs dimensions réduites permet la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés.

C'est cependant les applications dans le domaine de l'optique qui suscitent depuis quelques années un intérêt de plus en plus important. En effet, dans le cadre du développement de nouveaux composés pour l'optique, l'étude de phases nanoparticulaires présente un double intérêt, lié soit à l'effet de taille et de confinement électronique, soit à la

dispersion. Ce qui permet d'envisager la mise au point de matériaux ayant de meilleures performances ou de nouvelles propriétés. Dans cette étude c'est donc tout naturellement que nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des matériaux ayant des applications dans le domaine de l'optique.

1.2.2. Matériaux oxydes nanostructurés pour l'optique

1.2.2.1 Effets recherchés

Les effets recherchés, dans le domaine de l'optique, lors de la mise en œuvre de matériaux nanostructurés sont de plusieurs natures. Il est important de noter que ces effets ne sont absolument pas spécifiques aux matériaux de type oxyde et s'appliquent aussi bien à des métaux ou à des semi-conducteurs. C'est d'ailleurs pour cela que dans la suite nous ne nous limiterons pas à des exemples concernant les oxydes. On peut alors distinguer :

- *Le confinement quantique*

Dans un solide, l'absorption des photons du proche infrarouge à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie E ne sera absorbé par le matériau que si il existe un niveau d'énergie vide d'électrons situé à une énergie E d'un niveau d'énergie plein d'électrons.

Après absorption, la paire de porteurs créés « électron-trou » peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou.

Lorsque la taille du matériau atteint des tailles de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, celui-ci doit fatalement diminuer. Or les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnels au rayon de Bohr. Ceci se traduit en pratique par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou « blue shift » en anglais.

- *Le confinement spatial*

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait

lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus faisant intervenir les défauts en volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles.

Un très bon exemple de cet effet est certainement la très forte luminescence du silicium nanocristallin. Dans le silicium une paire « électron-trou » peut se désexciter de deux façons, soit radiativement en émettant un photon d'énergie correspondant au gap du matériau, soit non radiativement sur un défaut du cristal. Même pour du silicium extrêmement pur c'est ce deuxième processus qui domine très largement car le rayon de capture des défauts est énorme ($\sim \mu\text{m}$). Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts, la probabilité d'avoir une particule sans défaut augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant.

- *Des effets de surface*

Là aussi c'est un effet purement statistique. Lorsque la taille des particules diminue fortement le rapport surface sur volume augmente. Ce qui implique, pour une taille très petite, que tous les porteurs « voient » la surface.

Dans le cas des matériaux dopés, l'augmentation du rapport surface sur volume entraîne une forte élévation de la probabilité de trouver le dopant en surface. Ce qui augmente de façon notable l'efficacité du dopage.

- *Des effets de dispersion*

Un autre avantage non négligeable des nanomatériaux optiquement actifs est lié à la possibilité de les disperser au sein d'un autre matériau, ce qui entraîne à la fois de nouvelles propriétés et de nouvelles applications.

Il est ainsi possible d'inclure des nanoparticules au sein d'une matrice vitreuse. Il en résulte des nanocomposites transparents et optiquement actifs, pouvant prétendre, pour certains d'entre eux, à des applications dans le domaine de l'optoélectronique et des télécommunications.

1.2.2.2 Matériaux et applications

Il existe de très nombreuses applications potentielles dans le domaine de l'optique pour les matériaux oxydes nanostructurés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux

matériaux luminescents. Ces derniers sont en effet utilisés aujourd'hui dans un grand nombre d'applications comme par exemple : la télévision, les télécommunications, les lasers ou encore la radiographie. La caractéristique commune de ces matériaux est de convertir un rayonnement de moyenne ou haute énergie (photons visible à gamma, électrons...) en une émission visible ou infrarouge.

Les matériaux mis en jeu dans de telles applications le sont généralement sous forme de cristaux massifs ou de poudres micrométriques. La mise en œuvre de ces matériaux sous forme de nanocomposites ou de nanocristaux laisse espérer d'importants gains de performances ainsi que de nouvelles applications car des effets de taille modifient fortement les propriétés de luminescence.

Ainsi, la synthèse de nanomatériaux luminescents est actuellement le sujet de nombreux travaux de recherche qui s'effectue sur toute une gamme de matériaux dont la nature chimique est très diverse. Deux types de matériaux ont plus particulièrement attirés notre attention.

- Des nanoparticules oxydes auxquelles on ajoute un dopant. La nature du matériau hôte pouvant être très diverse, les plus classiquement utilisés étant certainement l'oxyde de zirconium^[15-18] (ZrO_2) ou de titane^[19, 20] (TiO_2). Le dopant de son côté est le plus souvent une terre rare, on peut par exemple citer l'oxyde d'euporium (Eu_2O_3).
- Des nanoparticules de semi-conducteurs de type oxyde, on pense en particulier à l'oxyde de zinc (ZnO)^[21-23], à l'oxyde d'étain (SnO_2)^[24] ou encore à l'oxyde de titane (TiO_2).

Quel que soit le type de nanoparticules actives mises en jeu, elles sont très souvent dispersées au sein d'une matrice de verre^[20-29], le plus souvent il s'agit d'un verre de silice pure.

1.3. Elaboration de matériaux nanostructurés

Il existe une grande variété de techniques qui permet de synthétiser des matériaux nanostructurés. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories^[30] : une approche de haut en bas ou « top-down » et une approche de bas en haut ou « bottom-up ». La première approche consiste à miniaturiser toujours plus des structures existantes, c'est la technique utilisée en microélectronique (cf. figure 1).

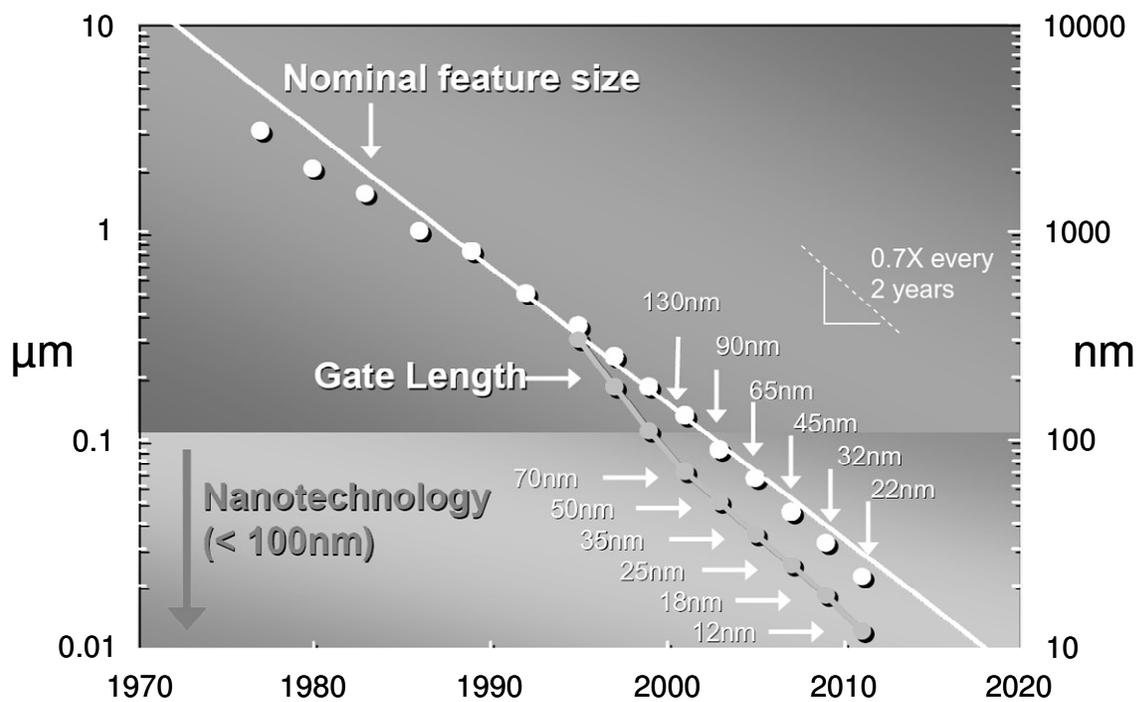


Fig. 1 : évolution des technologies de gravure en microélectronique, source www.intel.com.

La seconde méthode consiste à bâtir des structures atome par atome ou molécule par molécule. Le diagramme suivant (figure 2) illustre les techniques associées à ces deux approches.

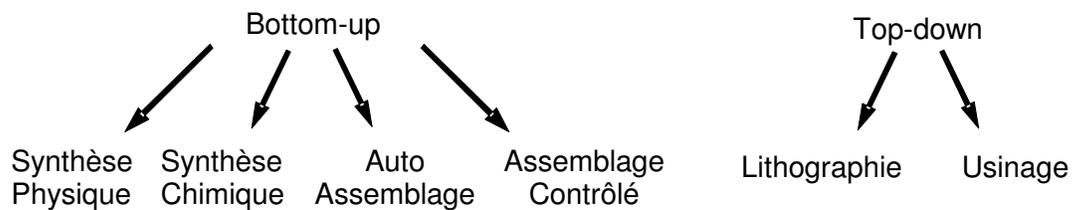


Fig. 2 : les approches Bottom-up et Top-down

Cette classification des techniques constituant les deux approches n'est bien sûr absolument pas exhaustive et ne tient pas compte du fait que ces méthodes peuvent être combinées entre elles.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'approche bottom-up car c'est elle qui présente, de loin, les perspectives les plus intéressantes pour la réalisation de nouveaux matériaux nanostructurés. Dans ce cadre nous nous sommes appuyés sur l'expérience existant au laboratoire concernant la synthèse de matériaux par des méthodes chimiques et plus particulièrement la voie sol-gel. En effet une partie des activités du Laboratoire "Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface" (S.P.C.T.S.) concerne la synthèse de matériaux cristallins, principalement à base

d'oxydes métalliques à microstructure nanométrique, élaborés par voie sol-gel. Un nombre important de thèses consacrées à ce sujet y ont d'ailleurs déjà été soutenues^[31-37]. Notre démarche pour la réalisation de nanostructures repose sur deux fondements :

- Les caractéristiques intrinsèques des voies sol-gel : les matériaux ainsi synthétisés présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité et des températures d'élaboration faibles.
- L'exploitation des séparations de phases comme moyen de contrôler la microstructure à l'échelle nanométrique par des phénomènes d'auto assemblage.

Dans la suite de ce chapitre nous allons tout d'abord présenter la technique de synthèse utilisée lors de cette étude puis nous détaillerons les matériaux sur lesquels nous avons travaillé.

2. La voie sol-gel

2.1. Généralités

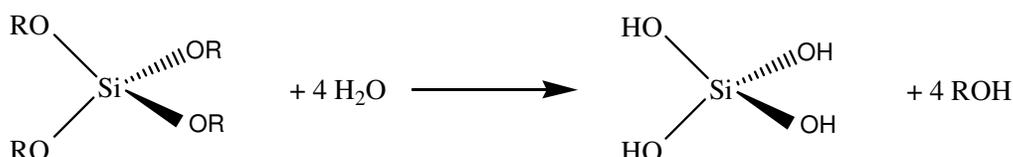
Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de ces méthodes^[38] consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides, et donc homogène à l'échelle moléculaire, puis de transformer ce liquide en solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante ou au voisinage de cette température.

Les précurseurs constituant le sol peuvent être de deux natures. Ce sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide tridimensionnel interconnecté et stable. Le système est alors dans l'état gel. En fonction du type de précurseur on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques. Dans la suite nous nous intéresserons exclusivement à cette dernière famille.

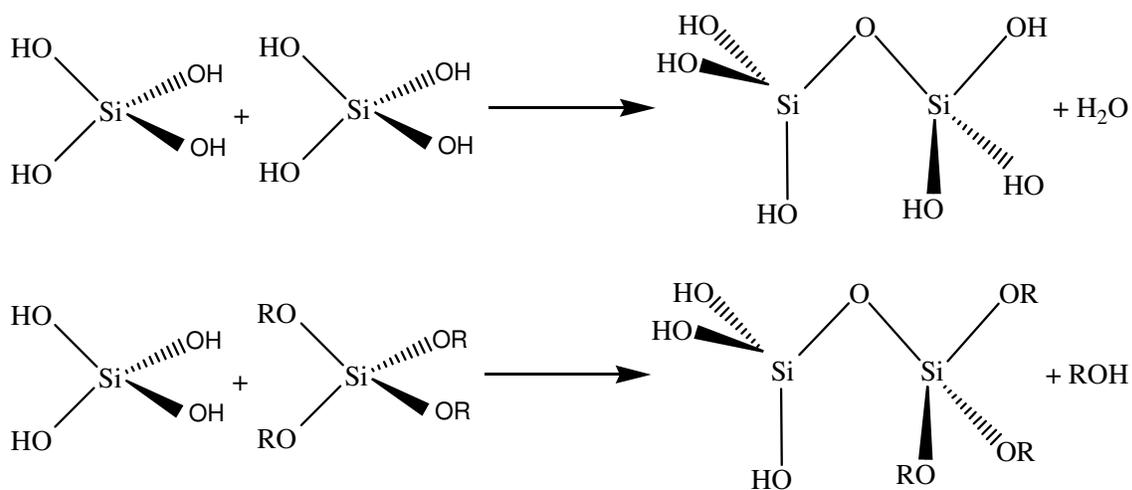
2.2. Les gels polymériques

La synthèse de ces gels s'effectue généralement en utilisant des alcoxydes^[39] de formule $M(OR)_m$ où M est un atome métallique et R un groupement organique alkyl C_nH_{2n+1} . En solution alcoolique et en présence d'eau, ces précurseurs subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la gélification. Nous allons présenter les mécanismes réactionnels mis en jeu avec des précurseurs alcoxydes. Pour illustrer ces réactions nous prendrons le cas du tetraethyl-orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$ ou $Si(OEt)_4$, qui constitue un système modèle pour la polymérisation inorganique^[40].

L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR de la molécule et conduit à la formation de groupes silanols ($Si-OH$) ainsi qu'au relâchement d'alcool.



La condensation est également une substitution nucléophile qui a pour conséquence soit une expulsion d'eau par réaction de deux groupes silanols, soit par le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxy. Cette réaction de condensation permet la formation de ponts siloxanes qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique.



Ces réactions d'oligomérisation ne conduisent généralement pas à la formation de très grands polymères à cause de l'encombrement stérique important des groupes alcoxydes. Les

réactions d'hydrolyse et de condensation sont initiées en de très nombreux sites différents dans la solution. Lorsque un nombre suffisant de liaisons $Si-O-Si$ est formé sur un site, la molécule se comporte alors comme une particule colloïdale. La taille des particules du sol et le réseau qu'elles forment dépendent du pH et du rapport d'hydrolyse $W = [H_2O]/[Si(OR)_4]$ ^[41].

Les alcoxydes de silicium (tel le tetraethyl-orthosilicate) ne sont pas très réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et condensation^[42]. La gélification est lente mais les réactions peuvent être catalysées soit en modifiant le pH^[43-45] soit en ajoutant un catalyseur^[46, 47], ces deux techniques peuvent d'ailleurs être utilisées conjointement. En fonction du pH, la microstructure des gels est très fortement modifiée. En milieu basique on observe des espèces oligomères très interconnectées qui conduisent à des colloïdes. En milieu acide, de longues chaînes se forment qui donnent lieu à un gel polymérique.

Il existe de nombreux alcoxydes métalliques dans le commerce (M= Al, Si, Ti, Zr...). A cause de l'augmentation du nombre de coordination de l'ion métallique la plupart des alcoxydes de métaux autres que le silicium sont très fortement réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et doivent impérativement être manipulés en atmosphère sèche. Pour ces alcoxydes, la gélification nécessite la modification préalable des précurseurs par des espèces chimiques complexantes dont le rôle est d'empoisonner des groupes hydrolysables et donc de ralentir les cinétiques d'hydrolyse-condensation. Par exemple pour les alcoxydes de titane ou de zirconium, l'acide acétique^[48] ou l'acétylacétone^[49, 50] sont souvent employés comme agents complexants.

Dans tous les cas, la température, la concentration en alcoxyde et la nature du solvant sont des paramètres qui influencent fortement la vitesse de formation du gel et sa microstructure. On observe notamment une diminution du temps de gel lorsque la température augmente, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation étant plus importantes. L'augmentation de la concentration en précurseur favorise pour sa part les réactions de condensation aux dépens de l'hydrolyse et globalement diminue également le temps de gel.

2.3. Croissance et structure des polymères sol-gel

Il n'est pas aisé de définir précisément la structure des gels. Ainsi la description des agrégats formés lors de l'étape d'agrégation n'est pas un problème très facile car les géométries qui apparaissent sont des structures irrégulières difficiles à caractériser

quantitativement. Une description opérationnelle en terme de géométrie euclidienne n'est de plus pas possible. C'est pourquoi le concept de fractalité^[51] est utilisé dans ce cas. Nous allons donc faire quelques rappels sur les fractales avant de présenter brièvement les notions élémentaires concernant les mécanismes d'agrégation qui peuvent se produire dans un gel polymérique.

2.3.1. La géométrie fractale

La notion de fractale a été définie par Mandelbrot^[51] dans les années 1970 pour rendre compte de formes rencontrées dans la nature et qui ne peuvent être décrites par la géométrie euclidienne.

Les structures décrites par les fractales sont avant tout caractérisées par leur autosimilarité : chacune de leurs parties, quelles que soient leurs dimensions, est semblable au tout. Les objets fractals se ressemblent à toutes les échelles. On parle alors d'invariance par changement d'échelle ou de similitude interne. Une autre propriété est la suivante : si l'on évalue la masse contenue dans une sphère de rayon R centrée sur un point de l'objet, alors cette masse varie comme R^D : $M(R) \propto R^D$, où D est la dimension fractale en volume qui dans le cas général est comprise entre 1 et 3.

La dimension fractale donne des informations sur la répartition moyenne de la masse d'un objet dans l'espace mais elle ne donne aucune information sur ses différentes interconnexions. Certaines fractales peuvent avoir la même dimension alors que la distribution de matière ne se fait pas de la même façon. Pour des agrégats, le comportement fractal n'existera que dans certaines limites de longueur, grandes devant la taille des particules élémentaires mais petites devant l'agrégat lui-même.

2.3.2. Les modèles d'agrégation

De nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour représenter la croissance de particules polymériques. Ils peuvent être scindés en deux groupes : agrégation de type particule-amas ou de type amas-amas.

2.3.2.1 Agrégation particule-amas

Witten et Sander^[52] ont proposé en 1981 le premier modèle d'agrégation particule-amas dont l'étape limitante est la diffusion des particules élémentaires : modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation). Dans ce modèle, à partir d'une collection de particules élémentaires

réparties aléatoirement, on choisit une particule que l'on nomme germe. Les autres particules sont animées d'un mouvement aléatoire et se collent de manière irréversible au germe lorsqu'elles le rencontrent. Sous ces hypothèses et dans le cas d'un système tridimensionnel, on assiste à la formation d'un agrégat fractal dont la dimension fractale est de 2.5.

Une variante de ce modèle, le mécanisme d'agrégation particule-amas limité par la réactivité (RLPCA : Reaction Limited Particles Clusters Aggregation), ajoute au modèle DLA une probabilité de collage p (avec $1 > p > 0$) entre la particule élémentaire venant au contact et le germe en croissance. L'objet obtenu est un agrégat dense en trois dimensions mais dont la surface est une fractale auto-affine.

2.3.2.2 Agrégation amas-amas

Le modèle de Witten et Sander fut l'un des premiers modèles numériques à être capable de rendre compte de façon simple des phénomènes aléatoires irréversibles. A ce titre il a connu beaucoup de succès. Cependant, ce modèle admet tout de même de nombreuses limites. En particulier dans le modèle DLA il est fait abstraction du fait que les particules peuvent non seulement se coller à l'agrégat en croissance mais aussi se coller entre elles et ainsi former de nouveaux agrégats. Les amas (ou agrégats) diffusent alors dans l'espace et se collent entre eux. Dans ce modèle dit amas-amas, tous les agrégats sont en mouvement et se collent lors de leur rencontre.

Dans le modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) ou agrégation amas-amas est limitée par la diffusion, les particules sont initialement dispersées au hasard dans l'espace. L'agrégation se fait alors par collage de particules pour former des agrégats à deux particules. Ces derniers vont ensuite se coller à d'autres amas ou particules pour former des amas plus gros. Sous ces hypothèses et dans le cas d'un système tridimensionnel, on assiste à la formation d'un agrégat fractal dont la dimension fractale est de 1.8.

De même que pour le modèle DLA, une variante du modèle DLCA limite la probabilité de collage des particules et des amas. On obtient alors le régime d'agrégation limité par la réaction, RLCA (Reaction Limited Clusters Aggregation). Ce modèle conduit également à la formation d'agrégats fractals dont la dimension fractale est de 2.05 en trois dimensions.

La structure fractale des agrégats produits par ces mécanismes d'agrégation permet de comprendre comment le gel final, dont le squelette solide n'occupe qu'une fraction assez modeste du volume total, est rigide et peut emprisonner le solvant. La gélification intervient

au moment où les amas qui occupent un volume de plus en plus grand, mais aussi de plus en plus lacunaire, viennent s'interpénétrer et se lier ensemble par un mécanisme de type percolation. On observe alors une modification spectaculaire des propriétés rhéologiques : le système, qui se présentait alors comme un liquide, cesse de couler quand on le renverse. C'est la transition sol-gel.

2.4. Du gel au matériau

2.4.1. Généralités

Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux sous de très diverses formes : films, fibres, monolithes ou poudres submicroniques (cf. fig. 3).

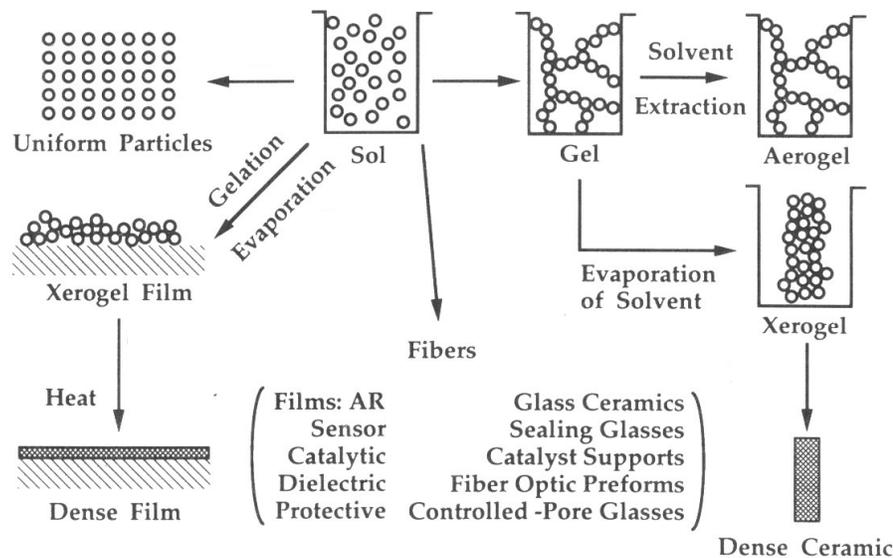


Fig. 3 : le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [40]

Lors de la transition sol-gel, le contrôle de la viscosité permet le tirage de fibres par simple extrusion et selon une technologie voisine de celle utilisée pour les fibres synthétiques.

Les méthodes sol-gel permettent également l'obtention de poudres ou de monolithes. Dans ces cas cela implique l'élimination de la phase liquide interstitielle, constituée principalement d'alcool et d'eau. Cette phase de séchage est cruciale pour le devenir du matériau.

Enfin une des plus grandes originalités de la méthode sol-gel est certainement son aptitude à permettre la fabrication de films minces par des techniques simples et peu coûteuses. En pratique cela peut se faire soit par trempé (dip coating) soit par centrifugation

(spin coating). Nous ne détaillerons pas ici cette deuxième méthode. Dans le cas du trempé, le substrat se recouvre d'un film mince lors de son retrait du sol. Les espèces polymériques contenues dans le bain de dépôt sont concentrées à la surface du substrat simultanément à l'évaporation du solvant et à la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation. La gélification est déterminée comme étant l'instant pour lequel le réseau solide constitué est suffisamment rigide pour résister à la gravitation alors que le film contient encore une fraction importante de solvants^[40]. Une présentation plus détaillée de la réalisation pratique de couches minces par cette technique aura lieu au chapitre 4 de ce manuscrit.

Les applications industrielles des couches minces sol-gel sont à la fois très nombreuses et d'une très grande variété^[53]. On peut par exemple citer : des couches protectrices, des films ferroélectriques ou électrochromes ou encore des dépôts à propriétés optiques.

2.4.2. Le séchage du gel

Le séchage est un traitement thermique à basse température (< 200°C) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes Si-OH présents dans le gel.

Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). La forte contraction du gel, au cours du séchage, est bien souvent responsable de l'apparition de fissures. Dans le cas d'un séchage rapide, le squelette rigide du gel ne résiste pas aux contraintes exercées par les forces capillaires ce qui conduit à l'effondrement de sa structure. Le gel se fragmente alors en objets de petite taille et l'on obtient une poudre.

Pour conserver le gel sous forme monolithique la technique la plus employée est celle du séchage supercritique^[54, 55]. Cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre. On se trouve alors au point critique du diagramme de phases, il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur, on parle alors de conditions supercritiques.

Cependant il est possible de s'affranchir de cette technique pour obtenir des xérogels monolithiques. Cela nécessite d'une part un très bon contrôle du séchage du gel^[14] avec en particulier un séchage très lent ce qui permet de limiter les contraintes que subit l'échantillon.

D'autre part le traitement thermique doit être adapté^[56] afin de permettre l'élimination douce des radicaux organiques.

2.5. Les systèmes multi composants par voie sol-gel

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts. On peut en pratique distinguer plusieurs cas de figure, en fonction du type de précurseur (alcoxyde ou sel métallique) et en fonction de l'objectif (dopage, formation d'un composé mixte ou formation d'un composite).

2.5.1. Cas du dopage

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants. Un exemple est certainement le cas de la zircone dont il est possible de stabiliser la forme quadratique à basse température par ajout d'un dopant, généralement des oxydes de calcium, de magnésium, de cérium ou encore d'yttrium.

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alcoxyde soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate).

2.5.2. Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés

La formation de ce type de composés implique généralement d'apporter une quantité importante (contrairement au cas du dopage) d'au moins un deuxième élément chimique. Dans ce cas l'utilisation d'un sel métallique comme précurseur est difficile car cela pose de nombreux problèmes tels que des difficultés de mise en solution, des risques de ségrégation et des problèmes de recristallisation lors du séchage.

C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des précurseurs alcoxydes. Cependant, les comportements en solution des différents précurseurs que l'on doit associer sont souvent peu compatibles. Avec en particulier des cinétiques d'hydrolyse-condensation différents. Pour compenser cette différence de réactivité et ainsi pouvoir obtenir des gels homogènes plusieurs stratégies existent.

- Il faut tout d'abord bien choisir la nature du précurseur de type $M(OR)_4$, en effet sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse varie en fonction du groupement

alkyl : elle décroît en fonction de la taille de ce groupement (donc par réactivité décroissante $OEt > OPr > OBu$).

- Il est ensuite possible d'agir sur l'hydrolyse soit en réalisant une pré-hydrolyse du précurseur le moins réactif soit en contrôlant la vitesse de l'hydrolyse en réalisant de faibles ajouts successifs d'eau.
- La modification par un agent chélatant du précurseur le plus réactif peut également être une solution.
- Enfin l'utilisation d'alcoxydes mixtes peut également être une solution performante même si elle est, par définition, limitée aux systèmes binaires.

3. Matériaux mis en jeu

Lors de cette étude nous nous sommes principalement concentrés sur le système binaire silice – zircon. Le choix de ces matériaux a été dicté par un certain nombre de considérations.

Le point essentiel est la présence bien établie d'une lacune de miscibilité au sein du diagramme binaire silice – zircon. Ce qui permet d'espérer des phénomènes de séparation de phases dans ce matériau. De surcroît ces deux oxydes sont facilement obtenus par des méthodes sol-gel et les précurseurs associés, respectivement le tetraethyl-orthosilicate ($Si(OEt)_4$, pour la silice) et le n-propoxyde de zirconium ($Zr(OPr)_4$, pour la zircon), sont à la fois largement disponibles et bon marché. Enfin ces deux matériaux, en particulier la zircon, sont étudiés au laboratoire depuis de nombreuses années et la chimie associée est connue, ce qui constitue un point de départ appréciable.

Silice et zircon sont certainement deux des oxydes les plus courants avec des champs d'utilisation respectifs très vastes. Mais ces deux oxydes sont aussi très dissemblables, c'est pourquoi avant de présenter le système binaire nous allons revenir rapidement sur les propriétés et les applications respectives de ces deux matériaux.

Les matériaux mixtes silice-zircon peuvent prétendre comme nous le verrons plus bas à de nombreuses applications de nature potentiellement très différente. Cependant en ce qui concerne la perspective « matériaux nanostructurés pour l'optique » et plus particulièrement la photoluminescence, ce système nous permet avant tout de mettre en évidence la possibilité

de contrôler la microstructure de matériaux composites à une échelle nanométrique en utilisant des phénomènes de séparation de phases dans des matériaux élaborés par voie sol-gel. Ces résultats devront ensuite être transposés à des matériaux plus fonctionnels. Nous présenterons donc dans une dernière partie les matériaux sur lesquels nous avons travaillé à la fin de cette étude à savoir les systèmes : $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$ et $ZnO - SiO_2$.

3.1. La silice ou oxyde de silicium (SiO_2)

La silice est très certainement l'oxyde le plus courant à la surface de la terre. C'est un matériau de base de l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie verrière. Le verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique et il est transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est élevée ($1710^\circ C$) et à l'état liquide sa viscosité est très élevée, ce qui rend son travail et sa fabrication par des techniques classiques de fusion difficiles.

La silice est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode. La première synthèse sol-gel d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen, lors de la séance de l'académie des Sciences du 25 août 1845. Selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Il a cependant fallu attendre près de cent ans pour que cette idée soit reprise industriellement, le premier brevet « sol-gel » ayant été déposé seulement en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs dont la commercialisation est intervenue en 1959 seulement. Les procédés sol-gel sont de nos jours très largement utilisés industriellement, en particulier pour réaliser des films minces de silice sur de très nombreux supports.

Dans cette étude nous avons utilisé du tetraethyl-orthosilicate ($Si(OEt)_4$) comme précurseur pour la silice. La gélification de la silice étant lente, nous nous plaçons en conditions acides par ajout d'acide chlorhydrique^[43-45] afin d'accélérer les réactions et de favoriser l'apparition d'un gel polymérique.

3.2. La zircone ou oxyde de zirconium (ZrO_2)

La zircone est également l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés et est utilisé dans de nombreux domaines. Ces principales propriétés sont un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique, un polymorphisme à température ambiante, une très bonne résistance mécanique et une très importante réfractarité. Il est également important de noter que contrairement à la silice, la zircone n'existe pas sous forme amorphe et cristallise spontanément.

3.2.1. Généralités

La zircone existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases monoclinique, tétragonale et cubique. La forme naturelle de la zircone (baddeleyte), stable à faible température est cristallisée dans le système monoclinique. A $1170^\circ C$ est se transforme en phase tétragonale et devient cubique à partir de $2370^\circ C$. Cette dernière forme est stable jusqu'à sa température de fusion qui est de $2680^\circ C$.

La phase cubique est de type fluorine (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et présente un ion Zr^{4+} au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers identiques. La structure de la variété quadratique (groupe d'espace $P4_2/nmc$) dérive de celle de la phase cubique et est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'atome de zirconium est toujours en coordinence 8 mais le cube anionique est cette fois déformé. Enfin, la structure de la variété monoclinique correspond également à une déformation de la structure fluorine et admet le groupe d'espace $P2_1/c$. Cette fois, l'atome de zirconium prend une coordinence de 7. Une représentation schématique de ces différentes structures est donnée en figure 4.

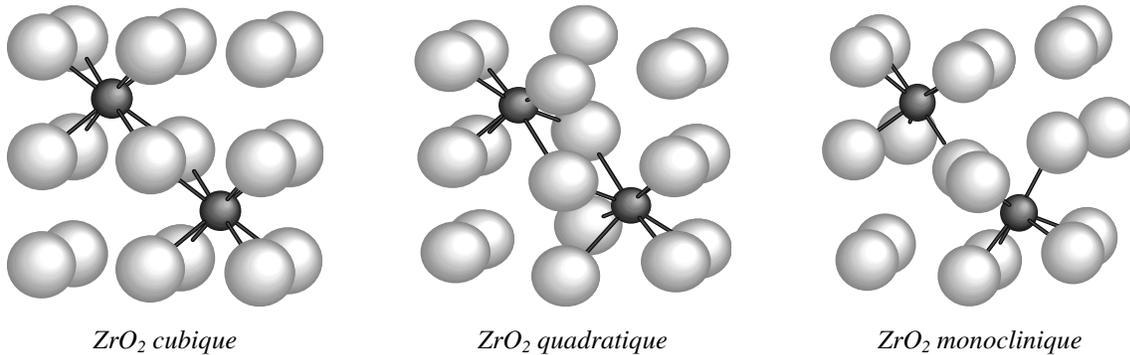


Fig. 4 : représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zircone.

La transition de phase cubique vers quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c , ce qui n'induit que peu de contraintes au sein du

matériau. Par contre la transition quadratique vers monoclinique est de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation importante du volume spécifique de la maille (de 3 à 5%). Cette importante différence de volume de la maille a des conséquences catastrophiques pour un matériau massif. Cela induit en effet lors du passage de la température de transition une très importante fissuration du matériau ce qui peut conduire à sa ruine complète. C'est pourquoi la zirconne pure n'est jamais utilisée pour des applications thermomécaniques. Pour pallier cet inconvénient, la zirconne peut être stabilisée à basse température dans sa phase quadratique ou cubique par l'ajout d'un dopant, généralement des oxydes de calcium, de magnésium ou d'yttrium.

3.2.2. La zirconne métastable tétragonale.

De nombreuses études ont traité de la métastabilité de la phase quadratique à basse température, c'est en particulier le cas rencontré lors de l'élaboration de zirconne par voie sol-gel. R.C.Garvie explique, à partir de considérations thermodynamiques, qu'en dessous d'une certaine taille critique des cristallites (~ 30 nm), la phase quadratique est stable car elle présente une énergie de surface inférieure à celle de la phase monoclinique dans les mêmes conditions^[57-59]. D'autres auteurs pensent que la formation et la stabilisation de la phase quadratique résultent des similitudes structurales importantes entre le précurseur amorphe et cette phase métastable à basse température^[60, 61]. Ces deux considérations expliquent l'obtention à basse température de zirconne tétragonale métastable lors de son élaboration par voie sol-gel.

3.2.3. La zirconne par voie sol gel.

Il existe de nombreuses méthodes chimiques pour synthétiser des poudres de zirconne. La voie organométallique est l'une des plus courante et la chimie des alcoxydes associés a été largement étudiée^[62]. C'est la voie que nous avons choisie pour synthétiser nos matériaux. Le précurseur de zirconne employé est le n-propoxyde de zirconium ($Zr(OPr)_4$) et en accord avec les travaux de R. Guinebrière^[32, 50] nous avons utilisé de l'acetylacétone afin de limiter sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse, ce qui permet d'éviter la formation de précipités et de favoriser la formation de chaînes polymériques.

3.3. Le système silice-zircone

3.3.1. Généralités

Le système binaire silice-zircone a fait l'objet de nombreuses études. La présence d'une lacune de miscibilité dans l'état liquide au sein du diagramme de phase^[63] est en particulier largement admise. Des calculs thermodynamiques ont récemment montré^[64] que cette lacune de miscibilité pouvait être étendue au domaine solide.

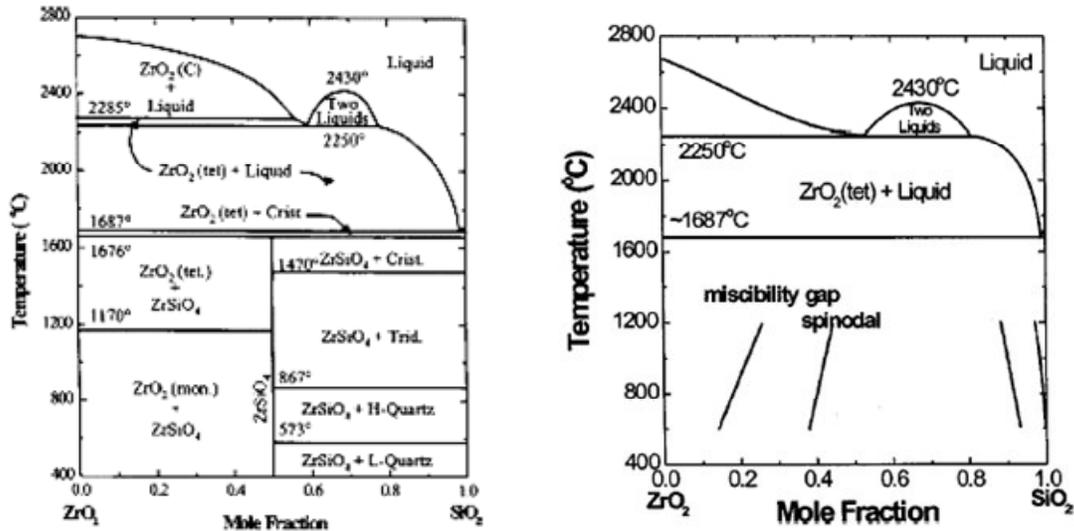


Fig. 5 : (a) diagramme de phase SiO₂ – ZrO₂^[63] (b) diagramme de phase SiO₂ – ZrO₂ calculé^[64] avec une extension de la lacune de miscibilité au domaine solide.

Le champ d'application de ces matériaux est très vaste et peut être divisé en deux parties :

- les applications « historiques » de ces matériaux avec en particulier des vitrocéramiques à haute résistance mécanique^[14] ou des supports pour la catalyse^[65-68]
- les applications que l'on peut qualifier de nouvelles telles que des films minces à haute constante diélectrique pour l'industrie microélectronique^[69-72] ou encore des matériaux optiquement actifs^[73-75], qui depuis quelques années ont entraîné un regain d'intérêt pour ces matériaux

Dans tous les cas et plus particulièrement encore dans le cas des applications dans le domaine de l'optique (pour les raisons que nous avons énoncées au paragraphe 1.2.2.1) les propriétés finales de ces matériaux dépendent fortement de leur microstructure. La maîtrise de

celle-ci à une échelle nanométrique pourrait donc étendre de façon notable l'intérêt de ces matériaux.

3.3.2. Le système silice zircon par voie sol-gel

A cause de la très grande réfractarité de ces deux oxydes, la voie sol-gel est très certainement la méthode la plus simple et la moins onéreuse pour élaborer des matériaux dans ce système. On trouve d'ailleurs de nombreuses références bibliographiques sur le sujet. On peut en particulier citer les travaux de M. Nogami^[14, 76-78], ou plus récemment de F. Del-Monte^[79, 80]. Ces études montrent en particulier qu'il est possible de réaliser à partir de précurseurs alcoxydes des gels mixtes de silice-zircon homogènes et de bonne qualité et cela quel que soit le ratio silice/zircon.

Tous ces travaux tendent à montrer que ce sont des nanocristaux de zircon tétragonale qui apparaissent en premier dans le matériau, cette cristallisation ayant lieu à des températures qui dépendent du ratio silice/zircon et qui sont dans tous les cas très supérieures à celles que l'on trouve dans le cas zircon pure. Il est également important de noter que à part pour des traitements thermiques à très haute température (typiquement > 1400°C) la formation de zircon n'a pas lieu et la silice reste sous forme amorphe.

3.4. Autres matériaux

3.4.1. Système $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.2.2 le dopage de la zircon par une terre rare permet de lui conférer des propriétés de photoluminescence^[15-18]. L'une des façons les plus simples de transposer le travail réalisé sur le système $ZrO_2 - SiO_2$ à des matériaux optiquement actifs est donc de procéder au dopage de ce système. Pour cela nous avons choisi l'oxyde d'euporium qui, en plus d'être un dopant classique de la zircon, possède une grande affinité pour son réseau cristallin^[81, 82]. Le dopage à l'euporium a été réalisé par l'introduction d'un chlorure d'euporium dans le sol précurseur.

3.4.2. Système $ZnO - SiO_2$

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap dont les applications potentielles dans le domaine de l'optique sont très nombreuses. On pense en particulier, et comme énoncé plus haut, à des propriétés de photoluminescence^[21-23], mais on peut également penser à des effets non linéaires tel que la génération de seconde harmonique^[83, 84].

L'oxyde de zinc a de surcroît également la caractéristique de présenter tout comme ZrO_2 une lacune de miscibilité avec la silice (cf fig. 6). Tout cela fait que nous avons voulu essayer de transposer les résultats du système silice-zircone au système silice – oxyde de zinc.

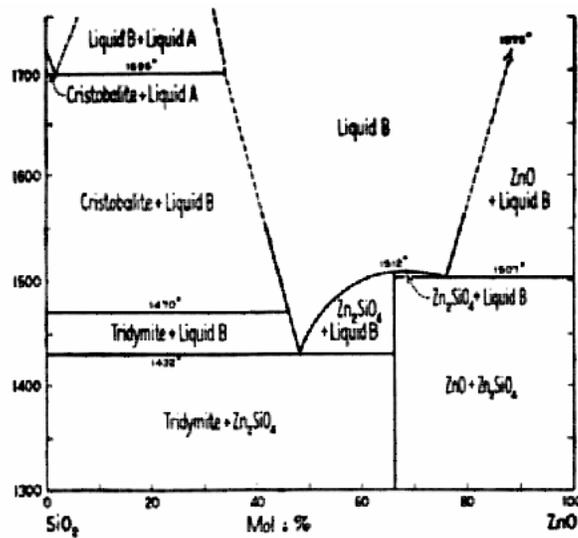


Fig. 6 : diagramme de phase $SiO_2 - ZnO$

Cependant les précurseurs organométalliques de zinc n'étant commercialisés qu'à des prix prohibitifs, des gels mixtes dans ce système ont été réalisés en utilisant un nitrate de zinc comme précurseur chimique. Dans ce cas, la gélification du système se fait uniquement par condensation du précurseur de silice. Pour éviter des problèmes de non dissolution ou de ségrégation du nitrate de zinc, il n'est pas possible de réaliser par cette méthode des gels présentant un ratio oxyde de zinc / silice élevés. En pratique on se limitera à une composition du type 30mol% ZnO – 70mol% SiO₂.

4. Conclusion

Nous avons vu au début de ce chapitre tout l'intérêt que présentent les nanomatériaux et les nanocomposites, en particulier pour une utilisation dans le domaine de l'optique ou de l'optoélectronique. Cependant la synthèse de tels matériaux n'est jamais un problème simple et il existe une importante demande pour des moyens à la fois simples et peu onéreux de contrôler la microstructure des matériaux à l'échelle nanométrique.

Dans ce contexte notre approche est originale car elle consiste à coupler les avantages intrinsèques aux méthodes de synthèse par voie chimique, plus particulièrement sol-gel, à des phénomènes de séparation de phases. L'ensemble devant conduire à la génération de

nanosstructures par auto assemblage. L'objectif final étant de contrôler précisément, à l'échelle nanométrique, la microstructure de matériaux susceptibles de présenter des propriétés de photoluminescence.

Nous avons plus particulièrement choisi de travailler sur le système binaire silice-zircone et cela pour plusieurs raisons distinctes.

- Tout d'abord, l'existence d'une lacune de miscibilité au sein du diagramme binaire correspondant est bien établie.
- Ensuite ses deux oxydes sont à la fois des oxydes de « base » et également très facilement obtenus par voie sol-gel.
- Enfin il s'agit d'un système simple destiné à nous servir de base pour l'étude de matériaux optiquement actif.

L'étude de ce système représente le cœur de ce travail, à la fin de cette étude nous nous sommes cependant consacrés à des matériaux plus appliqués dans les systèmes $ZrO_2 - Eu_2O_3$ – SiO_2 et $ZnO - SiO_2$.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales de caractérisation

Nous avons vu au chapitre précédent toute l'importance des nanotechnologies et des nanomatériaux. La caractérisation précise de leur microstructure, qui influe fortement sur leurs propriétés, est particulièrement importante. A cet effet la diffusion centrale des rayons X, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission sont des techniques incontournables et complémentaires. C'est pourquoi il est, la plupart du temps, nécessaire de les associer pour obtenir des informations fiables.

Nous allons dans ce chapitre détailler les principes de base de ces différentes techniques, les différents montages expérimentaux utilisés et le traitement des différentes données expérimentales. Les informations obtenues à l'aide de ces trois techniques ont été complétées par analyse thermique dans le cas des xérogels et par réflectométrie des rayons X dans le cas des couches minces. Nous détaillerons brièvement ces techniques à la fin de ce chapitre.

1. La diffusion centrale des rayons X

Depuis les travaux historiques d'André Guinier en 1937^[85, 86], la diffusion centrale des rayons X ou des neutrons est devenue une technique de choix largement utilisée pour étudier les fluctuations locales de densité électronique et cela aussi bien dans les liquides que dans les solides, dans les matériaux amorphes ou cristallisés. Cette méthode a été employée avec succès sur une très large gamme de systèmes tels que les polymères, les colloïdes et suspensions colloïdales, les alliages métalliques, les verres et les vitrocéramiques, les précurseurs céramiques ou encore les systèmes biologiques. Les techniques de diffusion aux petits angles fournissent l'ensemble des informations structurales dans le domaine 1-100 nm, ce qui permet de caractériser complètement un échantillon contenant des hétérogénéités. Il s'agit aussi bien de leur nombre, que de leur forme, de leur taille et de leur distribution en taille... mais aussi des interactions entre elles.

Cette technique est de surcroît couramment employée lors de l'étude de systèmes sol-gel, car c'est la seule qui permette de caractériser, à une échelle nanométrique, leur évolution à toutes les étapes, c'est à dire depuis les premiers instants du sol précurseur jusqu'au matériau final.

La combinaison de ces deux arguments permet de justifier la place majeure que tient la DCRX au sein de notre étude concernant la réalisation de matériaux nanostructurés en utilisant des méthodes sol-gel. Nous allons détailler dans la suite les principes de base de cette technique puis nous verrons le montage expérimental utilisé, nous préciserons ensuite les procédures de normalisation des données expérimentales et enfin nous nous intéresserons à la simulation de ces données en particulier dans le but d'en extraire des tailles et des distribution en taille de nanoparticules.

1.1. Théorie

1.1.1. Principe général

Un signal de diffusion centrale des rayons X est observé lorsque des hétérogénéités de densité électronique de dimension nanométrique existent dans la matière.

On considère un objet solide de densité électronique uniforme $\rho(\vec{r})$, de forme quelconque, de volume V et surface extérieure S . Cet objet (cf. figure 1), irradié par un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , provoque une diffusion de ce rayonnement qui, dans cette gamme d'énergie, se fait par l'intermédiaire des électrons.

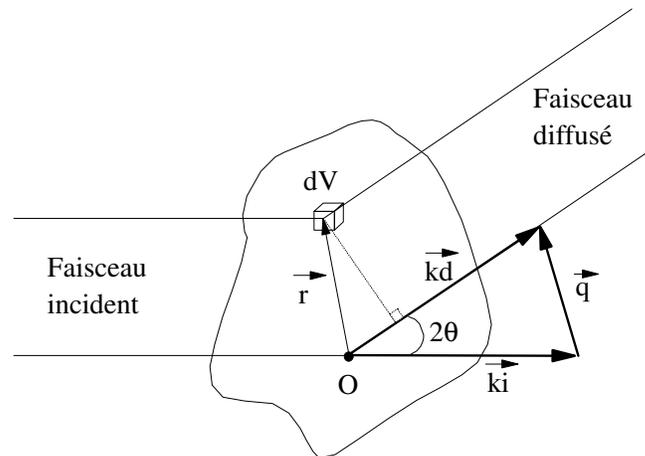


Fig. 1 : schéma de principe de la diffusion centrale des Rayons X.

Toutes les ondes diffusées sont cohérentes et ont la même intensité donnée par la formule de Thomson. Dans le domaine angulaire considéré ($< 3^\circ$), le terme de polarisation $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ est pratiquement égal à 1 et la diffusion incohérente (Compton) est négligeable. Pour des raisons de clarté, le facteur de Thomson sera donc omis dans les relations suivantes.

L'amplitude diffusée s'obtient donc en additionnant toutes les amplitudes des ondes diffusées en tenant compte du déphasage φ entre elles. Son calcul est illustré par le schéma présenté en figure 1. Ce déphasage peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\varphi = -\frac{2\pi}{\lambda} \times \vec{r} \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (1)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont les vecteurs d'ondes (de module $2\pi/\lambda$) décrivant respectivement l'onde incidente et diffusée, \vec{r} est le vecteur positionnant l'élément de volume considéré par rapport à une origine arbitraire O et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. Il est usuel d'exprimer φ sous la forme $\varphi = -\vec{r} \cdot \vec{q}$ ce qui permet la définition du vecteur \vec{q} dont le module vaut :

$$\|\vec{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2)$$

L'amplitude totale $A(\vec{q})$ diffusée dans la direction définie par \vec{q} , est la somme de toutes les amplitudes diffusées par tous les électrons contenus dans le volume élémentaire dV considéré. Si l'on utilise la notion de densité électronique $\rho(\vec{r})$, l'amplitude totale diffusée peut alors s'écrire sous la forme d'une intégrale sur le volume total de l'objet diffusant V :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (3)$$

L'intensité totale diffusée s'obtient en multipliant l'amplitude diffusée par son complexe conjugué. Cette intégrale de Fourier fait en particulier intervenir les distances relatives $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ de toutes les paires de points du milieu.

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \times A^*(\vec{q}) = \iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (4)$$

Pour simplifier cette expression, on introduit alors la fonction de corrélation $G(\vec{r})$ ^[87] avec $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \text{constante}$. Cette fonction $G(\vec{r})$ est liée à la structure des objets diffusants et rend compte des fluctuations de densité électronique. L'approximation des « petits angles » permet d'introduire l'hypothèse selon laquelle qu'il n'y a pas d'ordre à longue distance, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de corrélation entre deux points suffisamment éloignés. Ce qui induit

que lorsque r tend vers $+\infty$, $G(\vec{r})$ tend vers une valeur moyenne $V \cdot \overline{\rho^2}$ et inversement lorsque r tend vers 0, $G(\vec{r})$ tend vers un maximum $V \cdot \overline{\rho^2}$. On a alors :

$$I(\vec{q}) = V \iiint_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (5)$$

En supposant le système statistiquement isotrope, l'on peut remplacer le terme de phase dans l'expression précédente par sa valeur moyenne prise sur toutes les directions qui est exprimée par la formule de Debye.

$$I(q) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (6)$$

La fonction de corrélation $G(r)$ peut être obtenue par transformée de Fourier inverse, on obtient alors :

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (7)$$

Il y a réciprocity entre les deux espaces. Ainsi toute dimension dans l'espace direct, est associée à un vecteur q dans l'espace réciproque par la relation $q = 2\pi / r$.

En $q = 0$ et $r = 0$, le facteur de Debye est égal à 1 et les relations (6) et (7) prennent des expressions simples et deviennent respectivement :

$$I(0) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 G(r) dr \quad (8)$$

$$V \cdot G(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = V \cdot \overline{\rho^2} \quad (9)$$

L'intégrale de l'intensité dans l'espace réciproque est directement reliée à la moyenne du carré des fluctuations de densité électronique dans l'espace direct. Si une partie de la structure est déformée ou translaturée, la figure de diffusion sera fortement modifiée, mais l'intégrale précédente (équation (9)) sera inchangée. C'est pourquoi la quantité

$Q = \int_0^\infty q^2 I(q) dq$ est appelée « l'invariant ».

Théoriquement la connaissance de $G(r)$ permet le calcul de $I(q)$ et, inversement la mesure de $I(q)$ permet par transformée de Fourier inverse de remonter à $G(r)$. Cependant dans la pratique, la forme de la courbe de diffusion est très variable et son exploitation complète nécessite l'emploi de nombreux modèles suivant la taille, le nombre, et la structure interne des particules diffusantes.

1.1.2. Diffusion par des particules en milieu dilué

Lorsque un système est suffisamment dilué les différentes particules le constituant sont alors éloignées les unes des autres et peuvent donc être considérées comme indépendantes. L'intensité totale diffusée est alors la somme des intensités diffusées par chacune de ces particules.

Le cas le plus simple est celui d'une sphère. L'intensité diffusée par une sphère de rayon R , de volume V , de densité électronique uniforme ρ et plongée dans un solvant de densité ρ_0 peut être calculée analytiquement^[88] :

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (10)$$

Cette courbe, représentée en figure 2, possède un maximum d'intensité diffusée au centre qui décroît rapidement vers 0.

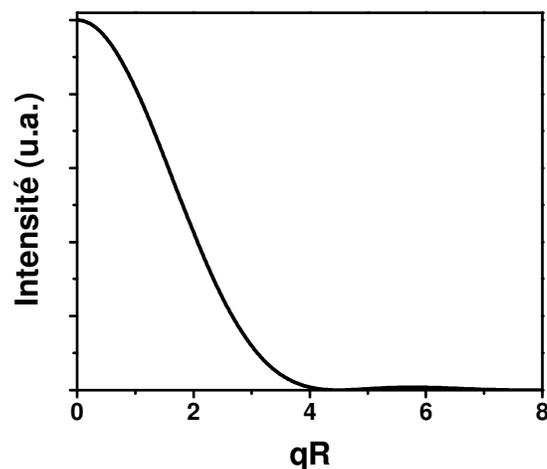


Fig. 2 : intensité diffusée par une particule sphérique de densité homogène.

1.1.2.1 Approximation de Guinier – Rayon de giration

Pour des particules non sphériques, la présence d'un centre de symétrie permet d'exprimer l'amplitude diffusée $A(q)$ sous une forme simplifiée en utilisant un développement limité de $\cos(qR)$. De très nombreuses fonctions d'intensité ont été calculées pour des symétries particulières. Les résultats sont très comparables à celui de la sphère, en particulier pour la partie centrale de la courbe. On observe des différences importantes seulement dans la pente des courbes aux grands angles. Une approximation universelle a été donnée par Guinier^[86] avec pour seul paramètre le rayon de giration R_g :

$$I(q) \propto e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (11)$$

Ce rayon de giration a une définition analogue à celle communément admise en mécanique. Dans le cas de la diffusion centrale, R_g^2 représente la moyenne des carrés des distances au centre de gravité, le rôle que tient la masse en mécanique est cette fois-ci joué par la densité électronique.

L'universalité de cette approximation tient au fait qu'elle a été établie sans émettre la moindre hypothèse sur la forme des particules qui diffusent. Tant que l'anisotropie de forme de ces entités n'est pas trop élevée, elle reste valide^[86, 89].

La mesure du rayon de giration s'effectue facilement en représentant le logarithme de l'intensité diffusée en fonction de q^2 . Lorsque q augmente, la courbe de diffusion s'écarte de l'approximation de Guinier et révèle l'influence de la forme des particules diffusantes puis celle de leur surface. On entre alors dans le domaine de Porod. Ces différents domaines peuvent être visualisés sur la figure 3 suivante.

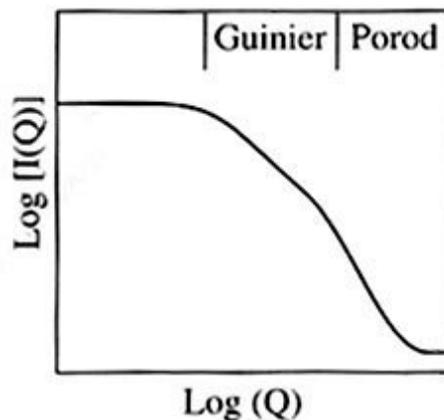


Fig. 3 : visualisation des domaines de Guinier et de Porod.

1.1.2.2 Domaine de Porod – Comportement asymptotique

Le comportement asymptotique de l'intensité diffusée aux grandes valeurs de q concerne les caractéristiques structurales à courte distance des entités diffusantes. Pour des particules homogènes, comme d'ailleurs pour un système polyphasé à densités uniformes, présentant une interface lisse et bien définie, Porod a montré^[90, 91] que l'intensité diffusée suit un comportement asymptotique en q^{-4} .

$$I(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (12)$$

où S est l'aire de l'interface.

Cette loi, dite de « Porod », est valable pour des entités diffusantes qui ont une surface lisse et qui ne sont pas de dimension « nulle » dans une direction. Pour des particules fortement anisotropes (aiguilles ou plaquettes par exemple) des lois de puissance en q^{-1} ou q^{-2} sont attendues sur certains domaines du vecteur de diffusion^[89].

1.1.3. Diffusion en milieu concentré

Dans les systèmes concentrés, il apparaît un maximum d'intensité, pour une valeur q non nulle, sur les courbes expérimentales de diffusion. L'accès aux différents paramètres se fait en général au travers d'une modélisation.

Le traitement de ces courbes est rigoureux dans le cas des premiers instants d'une décomposition spinodale mais n'est qu'approché pour les autres cas.

1.1.3.1 Système dense – Cas spinodal

Le cas d'une démixtion spinodale peut être traité sans ambiguïté. Dans un tel système (séparation de phases dans des verres d'oxydes, dans des solutions solides métalliques...) et pour certaines conditions thermodynamiques, la solution solide est instable vis-à-vis de toute fluctuation de composition même de très faible amplitude. La théorie linéaire de Cahn et Hilliard^[92-94] permet au moins pour les premiers instants du phénomène, de décrire les aspects morphologiques et cinétiques de la séparation de phases.

1.1.3.2 Système particulière dense

Lorsque la concentration en particules augmente, des effets d'interférences sont attendus. L'intensité diffusée par le système est la somme des intensités diffusées par chaque

particule multipliée par un facteur de structure inter particulaire $S(q)$. Pour N particules identiques on a donc :

$$I(q) = N.P(q).S(q) \quad (13)$$

où $P(q)$ est le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure qui est caractéristique de la façon dont sont agencées les particules. Ce dernier peut aussi s'exprimer comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $g(r)$, ou fonction de distribution radiale :

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (14)$$

Lorsque les dilutions sont impossibles, la déconvolution de l'intensité entre facteur de forme et facteur de structure inter-particulaire ne peut être obtenue que par modélisation. Différents modèles permettent le calcul de $S(q)$:

- Le modèle le plus simple est de type "sphères dures" où l'on définit simplement des conditions d'exclusion entre particules. Cela se fait pour le cas le plus simple, au sein d'une population idéale monodisperse^[86] et, de façon plus complexe, en introduisant une certaine polydispersité en taille.
- Le modèle "des liquides" où l'interaction entre les particules est décrit par un potentiel répulsif de type coulombien. Il est basé sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zenike dans l'approximation MSA et RMSA^[95, 96] (respectivement Mean Spherical Approximation et Rescaled Mean Spherical Approximation).
- Le modèle du "paracristal" où l'on définit un empilement des particules de type cristallin distordu, sans hypothèse a priori sur la nature du potentiel d'interaction^[97].

Ces trois modèles sont les plus courants mais ne constituent en aucun cas une liste exhaustive. Dans ces systèmes concentrés, la courbe de diffusion présente un maximum, pour un vecteur de diffusion q non nul, relatif à la présence de corrélations entre les positions des particules diffusantes. La position q_m de ce maximum est associée à la distance moyenne ξ entre premiers voisins, $\xi = 2\pi / q_m$, et donne une répartition spatiale des particules.

1.2. Montage expérimental de diffusion centrale des rayons X

Le montage de diffusion centrale des rayons X que nous avons utilisé lors de cette étude été conçu et construit au sein du laboratoire, il est schématisé en figure 4.

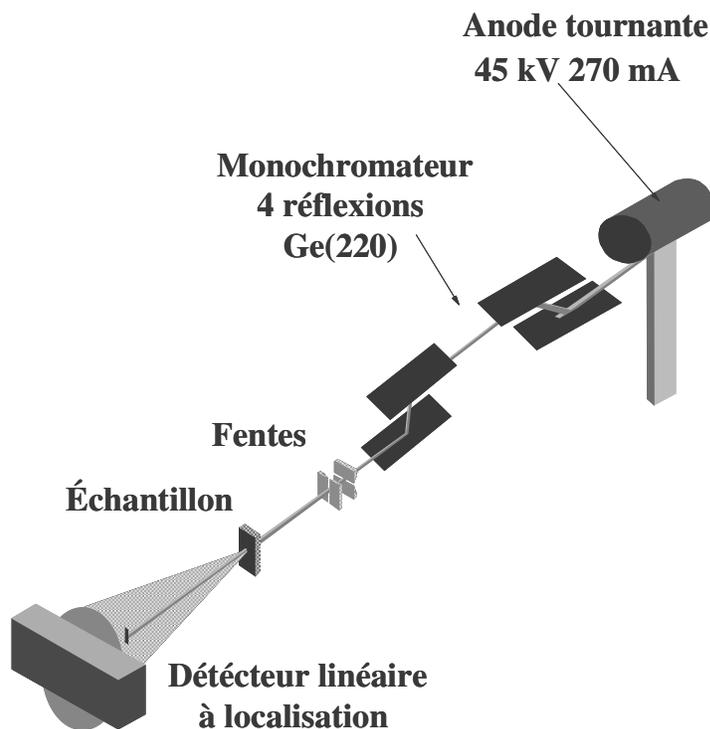


Fig. 4 : schéma de principe du montage de diffusion centrale des rayons X construit au laboratoire.

Ce montage peut être utilisé soit en transmission, comme dans la configuration présentée en figure 5, soit en incidence rasante à l'aide d'un porte-échantillon adapté. Cette dernière géométrie se révèle indispensable dans le cadre de l'étude de couches minces déposées sur un substrat. En effet dans ce cas la technique de diffusion en transmission ne peut plus être utilisée car l'intensité diffusée est atténuée par le parcours des rayons X dans le substrat, même s'il est aminci. De plus, le volume irradié et analysé est insuffisant, le rapport signal sur bruit faible et la courbe de diffusion prend aussi en compte la diffusion intrinsèque du matériau sous-jacent ou du substrat.

La technique de diffusion centrale des rayons X en incidence rasante ne date que de la toute fin des années 1980 puisqu'elle a été développée en 1989 par une équipe américaine dirigée par J.B.Cohen^[98, 99]. Elle associe les notions développées en réflectométrie et en diffusion centrale en mode transmission. Dans cette géométrie, l'incidence du faisceau n'est plus de 90° mais de quelques dixièmes de degré seulement. Les chemins parcourus dans la couche superficielle du matériau à analyser augmentent considérablement, conduisant à un volume utile irradié satisfaisant et permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les effets

du support sont ainsi notablement réduits. Dans un premier temps, nous allons présenter le montage de diffusion centrale des rayons X en transmission puis nous verrons le cas particulier de l'incidence rasante.

1.2.1. Diffusion centrale des rayons X en transmission

Ce montage a été mis au point au sein du laboratoire^[31, 37]. Il se compose d'une source de rayons X à anode tournante, d'un monochromateur, d'un système de fentes, d'un porte échantillon, d'un puits et d'un détecteur linéaire à localisation. Des photographies de ce montage sont présentées en figure 5.

La qualité des courbes de diffusion dépend du choix de chacun de ces éléments, de leurs propriétés intrinsèques et de leurs possibilités de réglage afin de trouver le meilleur compromis entre intensité diffusée collectée, résolution et temps de pose. Elle est conditionnée en grande partie par le parallélisme et la monochromaticité du faisceau incident et par le détecteur collectant les faisceaux diffusés.

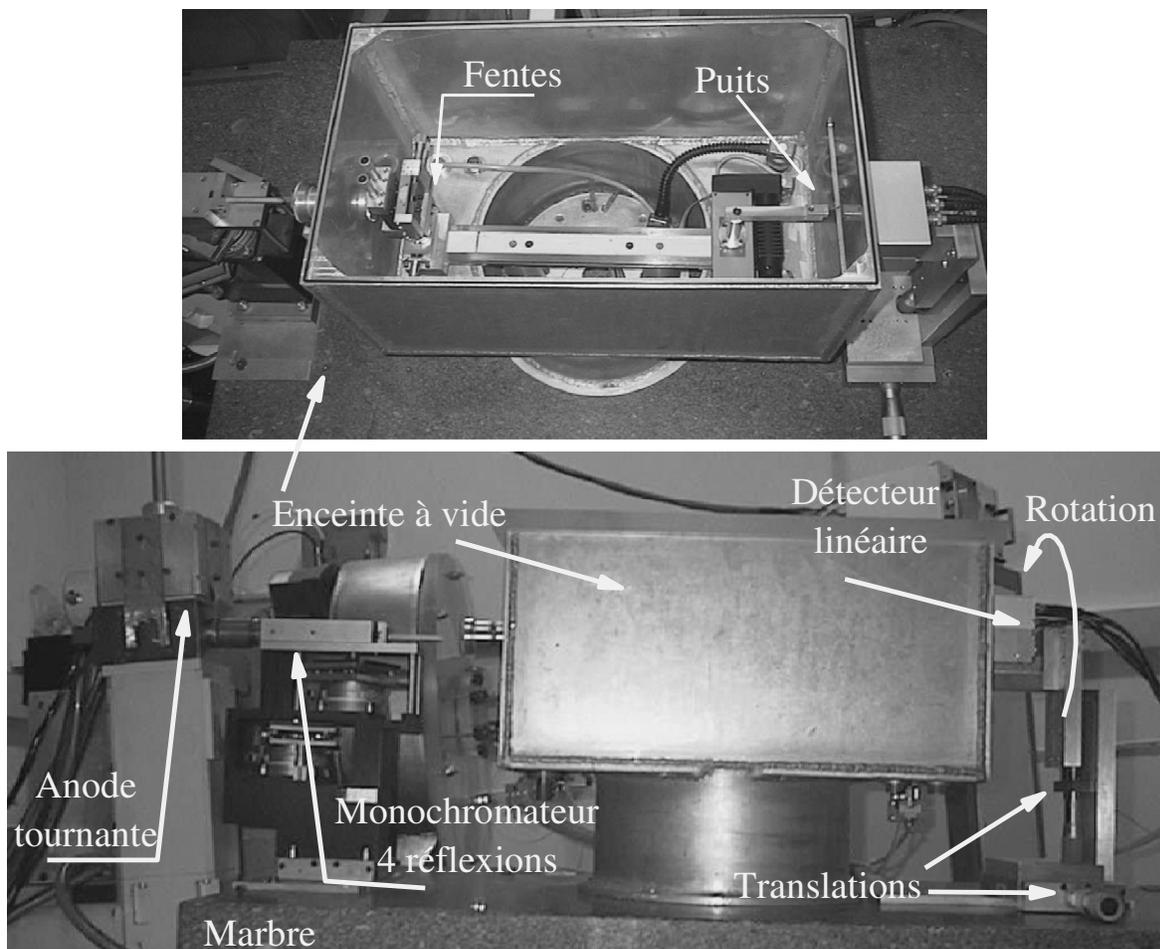


Fig. 5 : montage de diffusion des rayons X.

1.2.1.1 Description du montage

Le rayonnement X est émis à partir d'une source à anode tournante de cuivre dont nous utilisons la source ponctuelle. Il fonctionne pour les expériences de diffusion centrale à 12kW sous un couple intensité – tension de 270 mA – 45 kW. Ce générateur possède trois sorties distinctes, deux de type linéaire et une ponctuelle, leurs foyers thermiques apparents (c'est à dire compte tenu de l'angle d'inclinaison de 6°) sont respectivement de 0,05x10 mm² et de 0.5x1 mm². Le montage de diffusion centrale utilise pour sa part la sortie ponctuelle. Ce type de générateur permet un flux de photons très supérieur à un tube scellé conventionnel. Ce qui permet en particulier l'utilisation d'un monochromateur quatre réflexions.

Ce dernier constitue la pièce maîtresse de ce montage puisqu'il conditionne à la fois la qualité des diagrammes enregistrés et le temps de pose nécessaire. Ce monochromateur est de type Bartels^[100], à quatre réflexions sur monocristaux de germanium taillés en U. Les réflexions sur les plans (220) permettent de sélectionner la longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1}$ du cuivre et d'obtenir un faisceau dont les caractéristiques sont : une très faible divergence équatoriale, 6.10⁻⁵ radians, et dispersion spectrale, $\Delta\lambda/\lambda = 1,4.10^{-4}$.

Le faisceau de rayons X ainsi défini par le couple source – monochromateur est donc ponctuel et quasi parallèle. Du point de vue de la diffusion des rayons X on se situe donc dans le cas de la collimation ponctuelle. Ce type de géométrie limite fortement l'intensité du faisceau incident, l'intensité diffusée et le rapport signal sur bruit. Mais elle permet, en contre partie, de s'affranchir de toute correction majeure sur les données brutes. En particulier, pour des particules sphériques à interfaces « lisses », un tel montage permet d'observer directement la loi de Porod en $I \propto q^{-4}$.

Les échantillons susceptibles d'être analysés par diffusion centrale des rayons X sont de nature très diverses. Cela peut être aussi bien un sol liquide, qu'un gel, qu'une poudre ou encore une lame mince. Pour cela divers porte – échantillons sont à notre disposition, comme illustré en figure 6.

Les échantillons liquides (sols) ou susceptibles de sécher en cours d'acquisition (gels) 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 le joint – entretoise. De par sa conception, cette cellule ne pouvant pas être directement introduite dans l'enceinte à vide, un sas a également été réalisé (figure 6A et 6B).

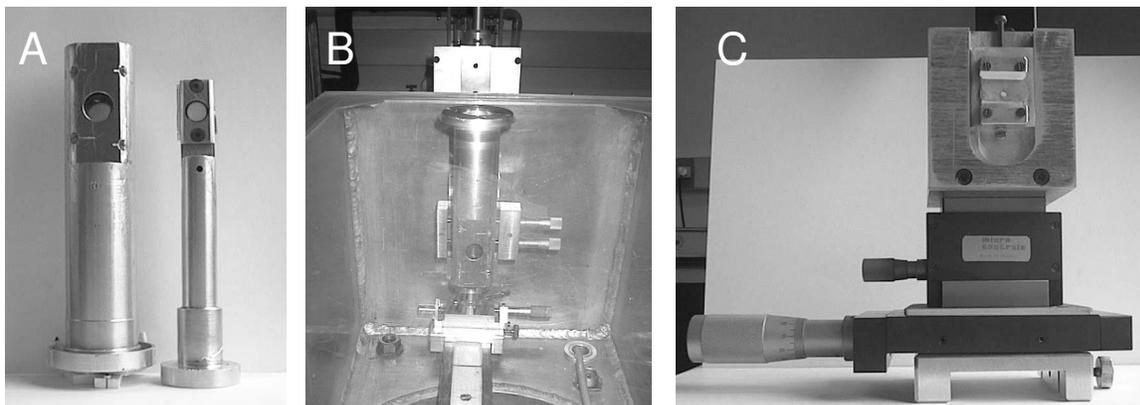


Fig. 6 : porte-échantillons pour les liquides (A et B) et pour les solides (C, poudres et lames minces).

Les échantillons solides, poudre et massif, sont placés entre deux plaquettes d'aluminium percées d'un orifice de 3 mm de diamètre. Les poudres sont, le cas échéant, maintenues en place par l'utilisation d'une bande adhésive. Deux translations manuelles, au centième de millimètre, permettent de centrer ce trou sur le faisceau incident, le porte échantillon étant fixé par un cavalier sur le banc supportant les fentes anti-diffusantes et les puits (figure 6C).

Le dernier élément de ce montage est le détecteur linéaire à localisation dont l'utilisation autorise l'enregistrement simultané de l'ensemble du signal de diffusion. Il permet, par rapport à un détecteur ponctuel que l'on déplace pas à pas, un gain de temps non négligeable et de s'affranchir de toute variation de l'intensité du faisceau incident.

La distance échantillon-détecteur est fixée à 0,5 mètres. Dans ces conditions, le domaine de vecteurs de diffusion q analysé est de 0,1 à 4 nm^{-1} .

1.2.1.2 Correction des données brutes

L'ensemble des mesures est réalisé sous vide primaire ce qui implique qu'il n'y a pas de diffusion par l'air. Aussi dans les domaines angulaires considérés, il apparaît que l'erreur commise sur l'ensemble des grandeurs mesurées est très faible. Il y a ainsi peu de corrections à appliquer sur les données brutes. Celles-ci sont au nombre de quatre :

- Soustraction de la courbe à vide, c'est-à-dire la diffusion due aux fentes et au puits.
- Normalisation par rapport à l'intensité du faisceau incident. Cela permet de corriger les variations dans le temps de la puissance de la source, par exemple à

mesure de l'usure de l'anode la puissance du faisceau incident diminue progressivement.

- Normalisation par rapport à l'absorption de l'échantillon, elle se fait via la mesure de l'intensité du faisceau transmis.
- Soustraction du bruit du compteur, cela revient dans notre cas à enlever un coup par heure de pose sur l'intégralité des points du diagramme.

Toutes ces corrections sont mineures car elles ne modifient pas la forme des courbes. Leur principale fonction est d'assurer la reproductibilité entre deux mesures, ce qui permet ensuite de les comparer de façon immédiate.

1.2.2. Diffusion centrale en incidence rasante

L'adaptation du montage présenté précédemment au cas de l'incidence rasante consiste à concevoir un porte-échantillon spécifique tout en conservant les autres éléments. Cette adaptation a été réalisée au sein du laboratoire par A. Lecomte et P. Lenormand^[37]. Nous allons juste brièvement présenter ce porte-échantillon, une description plus complète ainsi que les réglages associés (en particulier la détermination de l'origine angulaire) peut être trouvée dans la thèse de P. Lenormand^[37]. Le porte-objet a été conçu pour permettre un positionnement reproductible de l'échantillon. Il définit un plan référence sur lequel vient s'appuyer la surface du film mince quelle que soit son épaisseur. Il est muni de deux translations manuelles et d'une rotation, au millième de degré, motorisée et équipée d'un codeur optique assurant un contrôle très rigoureux de ses angles de rotation (figure 7). Ces trois mouvements permettent à la fois le positionnement de l'échantillon et le contrôle précis de l'angle d'incidence, α , par rapport au faisceau de rayons X incident.

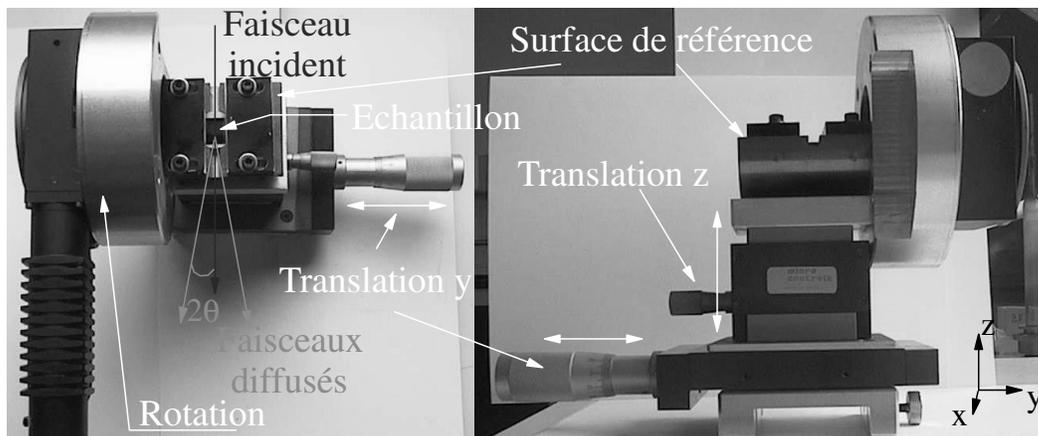


Fig. 7 : porte échantillon de diffusion centrale sous incidence rasante.

Dans la géométrie retenue un détecteur bidimensionnel constituerait le meilleur équipement possible. Cependant un tel équipement demeure très onéreux, et nous devons nous satisfaire du détecteur linéaire à localisation. Une rotation et deux translations manuelles autorisent le balayage de la figure de diffusion et le placement du détecteur dans la position souhaitée (figure 6). Pendant la phase de réglage la fente d'entrée du détecteur est positionnée de façon orthogonale à la surface de l'échantillon, pour l'enregistrement du diagramme de diffusion nous la plaçons de façon parallèle à la surface de l'échantillon. La distance échantillon-détecteur est toujours de 0,5 m et le puits est positionné devant la fente d'entrée du détecteur et masque la trace du faisceau réfléchi.

1.3. Interprétation des données de diffusion centrale des rayons X

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 1.1.3.2, dans le cas d'un système particulaire dense la déconvolution de l'intensité entre facteur de forme et facteur de structure inter-particulaire ne peut être obtenue de façon immédiate et nécessite le recours à la modélisation. Il est ainsi possible d'obtenir à la fois la taille et la distribution en taille des particules diffusantes.

La question du choix du modèle à utiliser est très certainement l'une des plus difficiles. Nous avons choisi de travailler dans un cas général en supposant que l'arrangement des particules diffusantes est non régulier. Dans ce contexte un modèle de type « sphères dures » est bien adapté car il suppose simplement que les différentes particules ne s'interpénètrent pas. Leurs interactions sont alors décrites par un « potentiel de sphères dures »^[101-104].

Dans le cadre de cette étude, nous supposons que les particules de zircone sont sphériques et que leur distribution en taille suit une loi $p(D)$ de type lognormale, qui s'écrit de la façon suivante :

$$p(D) = \frac{1}{D.w\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \gamma)^2}{2w^2}\right) \quad (15)$$

avec $\gamma = \ln \mu - \frac{1}{2} \ln\left(1 + \frac{\sigma^2}{\mu^2}\right)$ et $w = \sqrt{\ln\left(1 + \frac{\sigma^2}{\mu^2}\right)}$ dans lesquels μ et σ sont respectivement le diamètre moyen des particules sphériques et l'écart type sur le diamètre moyen.

Pour un système en intégrant à la fois des effets d'interférences interparticulaires et une certaine dispersité en taille, l'intensité diffusée $I(q)$ est alors donnée par la formule suivante^[101, 102] :

$$I(q) = N\Delta\rho \int_0^{\infty} p(2R)F(q, R)^2 S(q, 2R_{hs}, \eta_{hs}) dR \quad (16)$$

où N est la densité numérique de précipités et $\Delta\rho$ est la différence de densité électronique entre la matrice et les précipités. R_{hs} est le rayon des sphères dures et η_{hs} est leur fraction volumique. La fraction volumique de précipités peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = \eta_{hs} \left(\frac{R}{R_{hs}} \right)^3 \quad (17)$$

Comme nous l'avons déjà explicité dans l'équation 10, le facteur de forme $F(q, r)$, calculé pour des particules sphériques, est donné par l'expression^[86, 88] :

$$F(q, R) = 4\pi.R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (18)$$

$S(q, 2R_{hs}, \eta_{hs})$ est le facteur de structure interparticulaire pour un modèle de type « sphères dures » décrivant les effets d'interférence entre les particules. Il peut être calculé de façon analytique en utilisant l'approximation de Percus-Yevick, nous nous référons à l'expression donnée par Ashcroft et Lekner^[105] :

$$S(q, 2R_{HS}, \eta_{HS}) = \left[1 + 24\eta_{HS} \frac{G(q \cdot 2R_{HS})}{q \cdot 2R_{HS}} \right]^{-1} \quad (19)$$

et

$$G(A) = \frac{\alpha(\sin A - A \cos A)}{A^2} + \frac{\beta(2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2)}{A^3} + \frac{\gamma[-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6]]}{A^5} \quad (20)$$

avec

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta_{HS})^2}{(1 - 4\eta_{HS})^4} \quad (21)$$

$$\beta = \frac{-6\eta_{HS} \left(1 + \frac{\eta_{HS}}{2}\right)^2}{(1 - \eta_{HS})^4} \quad (22)$$

$$\gamma = \frac{\eta_{HS}\alpha}{2} \quad (23)$$

En pratique l'expression analytique de l'intensité diffusée ainsi obtenue est utilisée pour simuler les courbes expérimentales. Cette simulation se fait au travers du logiciel de calcul Mathcad. Pour des raisons de temps de calcul rédhibitoires, l'affinement se fait de façon manuelle. La qualité de ce dernier est jugé à la fois de façon visuelle, simplement en comparant les deux courbes représentées sur un même graphique, et par minimisation d'un terme de moindres carrés.

2. Diffraction des rayons X

Les propriétés structurales et microstructurales de xérogels mixtes, que ce soit sous forme de poudre, d'échantillons massifs ou de couches minces, ont été caractérisées par diffraction des rayons X. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet en effet de déterminer la taille et la forme des grains cristallisés ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

Nous allons tout d'abord présenter les montages utilisés respectivement pour l'étude des poudres et massifs d'une part et d'autre part la caractérisation des couches minces. Puis nous présenterons les méthodes de simulation et d'analyse des diagrammes expérimentaux mis en œuvre lors de cette étude.

2.1. Description des diffractomètres

2.1.1. Montage pour poudres et massifs

Le montage de diffraction employé a été conçu et réalisé au laboratoire. Il est basé sur une géométrie Debye – Scherrer et équipé d'un détecteur courbe à localisation (Inel CPS 120, Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est positionné l'échantillon. Ce type de détecteur a permis un certain renouveau des montages de diffraction basés sur cette

géométrie. En combinaison avec un montage Debye –Scherrer classique utilisant des échantillons capillaires, ils permettent la réalisation de diagramme d'excellente qualité^[106-108].

Une absence totale de focalisation, propre à la géométrie Debye – Scherrer, caractérise ce montage. Ce qui implique que la largeur des raies dépend essentiellement de la taille du faisceau au niveau de l'échantillon ainsi que de la valeur de l'angle de diffraction. C'est le principal inconvénient de ce type de montage par rapport aux diffractomètres classiques. En contre partie il permet l'enregistrement de diagrammes de diffraction en un temps très court : quelques minutes au lieu d'une dizaine d'heures dans le cas d'un diffractomètre classique de type Bragg – Brentano.

L'utilisation d'un capillaire comme porte – échantillons pose de nombreux problèmes. En particulier sa paroi, constituée de verre, est responsable d'une forte absorption des faisceaux diffractés et contribue fortement, par diffusion des rayons X, au fond continu Il n'est donc pas souhaitable d'utiliser ce type de porte – échantillon pour la caractérisation de poudres cristallisées à grains nanométriques dont les raies de diffraction sont peu intenses et très élargies. Le diffractomètre utilisé est donc adapté pour utiliser des échantillons polycristallins plans. Cette géométrie a de plus l'avantage de permettre aussi bien la caractérisation des poudres que des massifs plans ou encore des couches minces^[109, 110].

Le diffractomètre se compose d'une source de rayons X classique à tube scellé utilisant une anode en cuivre et opérant sous 37,5 kV et 28 mA, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz courbe permettant d'obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1}=1,5405\text{\AA}$ et d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120). L'échantillon plan se situe au centre du cercle de détection et travaille en réflexion sous incidence fixe (cf. figure 8). Les diffractogrammes sont ainsi obtenus en réflexion asymétrique^[111].

Le porte-échantillon de ce montage possède deux mouvements de rotation et un de translation. La première rotation permet l'ajustement de l'angle α d'incidence, dans le cas de l'étude des poudres et massifs il est fixé pour la suite à la valeur de 10° . La deuxième rotation, motorisée entraîne l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à sa surface. Cela permet d'augmenter la statistique d'échantillon et de s'affranchir d'une partie des problèmes d'orientation préférentielle. La translation permet pour sa part de positionner la surface de

l'échantillon de manière à ce qu'elle intercepte le faisceau de rayons X comme illustré en figure 9.

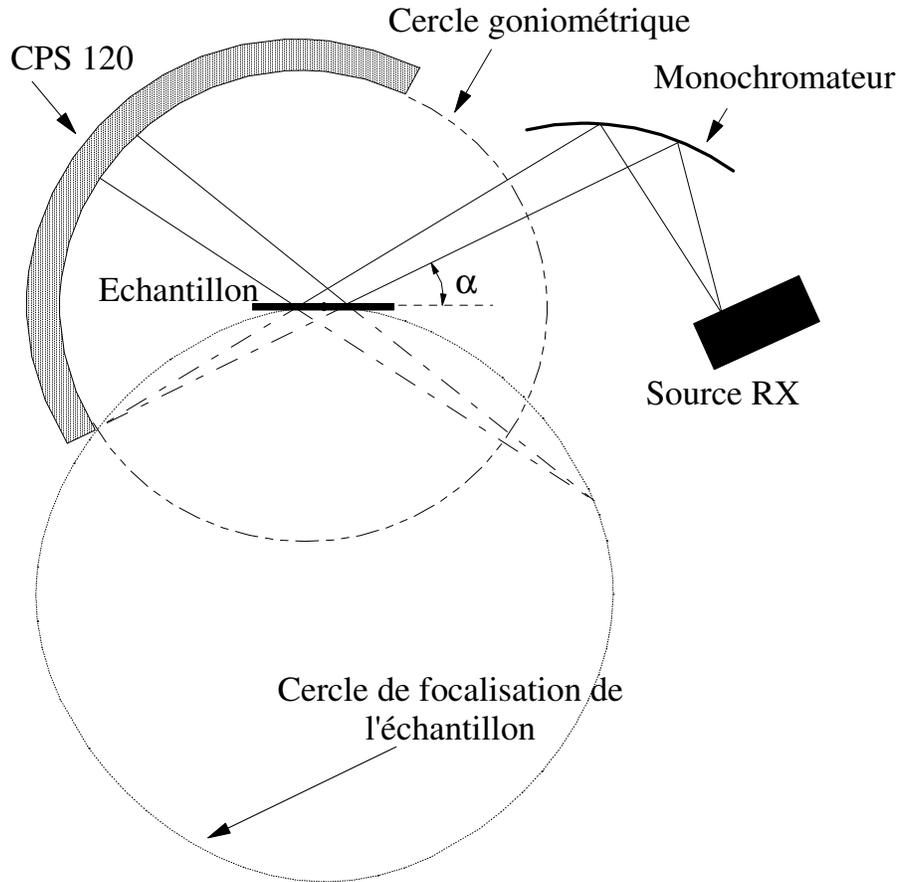


Fig. 8 : schéma de principe du diffractomètre utilisé, de type Debye – Scherrer avec échantillon plan.

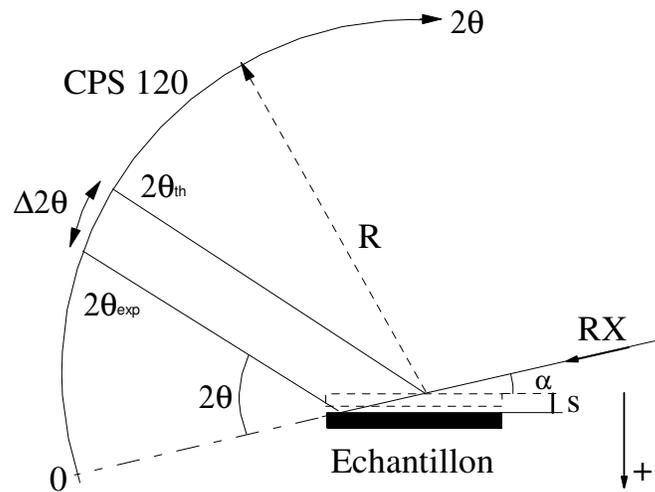


Fig. 9 : positionnement de l'échantillon.

Ce montage a été décrit et caractérisé en détail par O. Masson^[111, 112]. Les diagrammes réalisés avec un montage de ce type sont de très bonne qualité et compatibles avec les

affinements structuraux par la méthode de Rietveld. Le temps nécessaire à l'acquisition de diagrammes avec ce diffractomètre est de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

2.1.2. Montage pour couches minces

Nous avons vu que le montage précédant permettait l'acquisition rapide d'un diagramme de diffraction de bonne qualité. Ce montage est cependant perfectible^[109] :

- L'absence de focalisation, propre à cette géométrie, est certainement le problème le plus important car le détecteur courbe ne peut être placé sur le cercle de focalisation. En effet dans ce cas l'angle d'attaque du détecteur serait variable et donc le chemin parcouru par les photons dans le gaz dépendrait de la raie de Bragg considérée, les mesures d'intensités seraient alors fausses. Les faisceaux diffractés sont donc dans le meilleur des cas convergents vers le détecteur et les raies observées restent relativement larges. De plus l'utilisation d'un faisceau divergent ou convergeant au niveau de l'échantillon ne permet pas un réglage précis de l'angle d'incidence ω , ce qui est particulièrement préjudiciable pour l'étude des couches minces.
- Le porte-échantillon ne permet pas un positionnement très précis de l'échantillon. Là encore ce point est particulièrement sensible dans le cas de l'étude des couches minces.

Ces deux problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'un diffractomètre spécialement conçu pour l'étude des couches minces. Ce dernier est également basé sur une géométrie Debye – Scherrer mais les deux problèmes cités plus haut ont été corrigés.

Ce montage^[113-115], présenté en figure 10, utilise la même source à anode tournante que le montage de diffusion centrale. C'est cette fois ci une sortie linéaire et non ponctuelle qui est utilisée, le foyer X à une taille de 0.05×8 mm. L'utilisation de cette source beaucoup plus intense qu'un tube conventionnel permet l'utilisation d'un monochromateur de type Bartels^[100]. Le parallélisme du faisceau issu de ce monochromateur permet de supprimer les effets d'élargissement des raies de diffraction liés à la non focalisation intrinsèque au montage dans lequel l'échantillon est placé au centre du cercle de détection. La résolution angulaire de l'appareil est tout à fait comparable à celle des meilleurs montages Bragg Brentano de laboratoire^[112, 113].

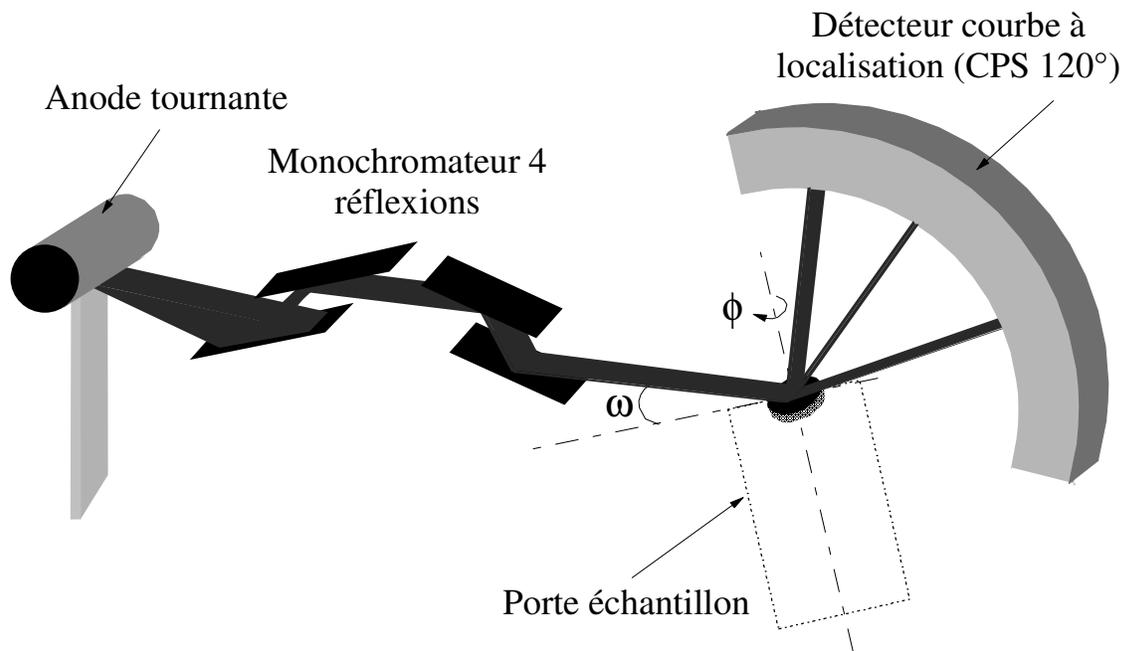


Fig. 10 : schéma de principe du diffractomètre utilisé, de type Debye – Scherrer à faisceau parallèle.

Le porte-échantillon utilisé est également beaucoup plus élaboré que dans le cas du montage dédié à l'étude des poudres et massifs. Il comporte ainsi cinq mouvements motorisés au millième de degré ou de millimètre (cf. figure 11) permettant d'orienter la surface plane de l'échantillon. Dans le cas de matériaux en forme de couche mince déposés sur des monocristaux de plan de coupe (hkl) le réglage consiste à amener la normale à ces plans dans le plan défini par le faisceau incident et le détecteur. Le porte échantillon est placé dans une enceinte sous vide primaire ce qui permet de limiter fortement la contribution du fond continu de la diffusion des rayons X par l'air.

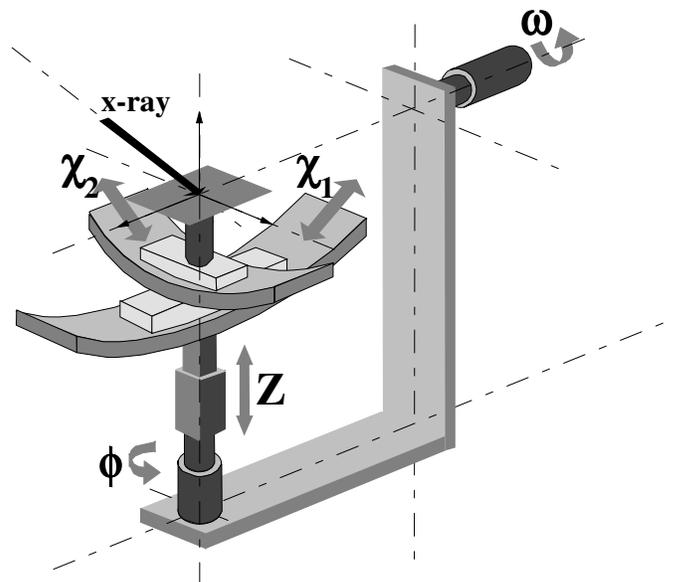


Fig. 11 : schéma du porte échantillon

A l'aide de ce montage, nous avons réalisé deux types de mesures sur les couches minces :

- Sous une incidence faible afin d'irradier le plus grand volume possible pour avoir le maximum d'intensité diffractée. Et cela pour étudier les cristaux non orientés.
- Sous des angles d'incidence spécifiques égaux aux angles de Bragg de familles de plans denses de la zircone. Afin de mettre en évidence l'existence d'une éventuelle texturation ou épitaxie entre la couche et le substrat.

2.2. Exploitation des données expérimentales

2.2.1. Calibration du détecteur

Depuis l'apparition des détecteurs courbes à localisation^[116], plusieurs auteurs se sont attachés à qualifier et à accroître la précision angulaire des diffractomètres équipés d'un tel détecteur. En effet, le principe de localisation utilisé ne permet pas d'obtenir une lecture directe des angles de diffraction. Les diagrammes de diffraction bruts obtenus sont des histogrammes donnant l'intensité reçue en fonction d'un numéro de canal Nc ce qui implique la réalisation d'une calibration. Cette dernière est basée sur l'acquisition d'un diagramme obtenu à partir d'échantillons étalons dont on connaît parfaitement les distances inter-réticulaires caractéristiques. La calibration consiste alors à établir la fonction f définie par $2\theta = f(Nc)$ reliant 2θ au numéro de canal Nc . Cette technique appliquée initialement à des échantillons capillaires^[106] a été adaptée au laboratoire par O. Masson^[111] sur des échantillons plans.

Le matériau de calibration utilisé est un fluorure cubique de formule chimique $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ (N.A.C) dont la structure a été résolue par G. Courbion^[117]. Il est important de noter que la principale erreur due à la calibration est liée au problème de la reproductibilité du positionnement de l'échantillon. Pour limiter cette erreur, O. Masson^[112] a mis au point une procédure qui consiste à réaliser deux diagrammes de diffraction de l'échantillon de calibration sous deux angles d'incidence différents ce qui permet de corriger la position de l'échantillon à l'aide de la translation du porte échantillon.

2.2.2. Fonction d'appareil

Le profil des raies de diffraction résulte de la convolution du profil intrinsèque à l'échantillon et ceux induits par les différents éléments de l'appareil. La fonction décrivant l'évolution de cette dernière contribution à la largeur des raies, en fonction de l'angle de Bragg, s'appelle la fonction de résolution. C'est d'ailleurs un critère important pour pouvoir tester la qualité d'un montage de diffraction et pour pouvoir le comparer à d'autres.

Cette fonction est en général croissante avec l'angle de diffraction et peut être approchée par un polynôme de degré 2 en tangente θ . Cette équation est connue sous le nom de polynôme de Caglioti^[118] et s'écrit:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (24)$$

H est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et les paramètres U, V et W sont des grandeurs intrinsèques au diffractomètre concerné. Il est ainsi possible de retrancher point par point la contribution de l'appareil à l'élargissement.

La méthode la plus classique pour déterminer cette fonction d'appareil consiste à mesurer le diagramme de diffraction d'un échantillon considéré comme exempt de défauts (pas d'effets de taille ni de microdéformations). A cet usage le National Institute of Standard and Technology (NIST) commercialise une poudre d'hexaborure de Lanthane (LaB₆). C'est donc cette dernière que nous avons utilisé pour déterminer la fonction d'appareil de nos montages expérimentaux.

2.2.3. Simulation des données expérimentales

2.2.3.1 Méthode de Rietveld

Par voie sol-gel, lors de la cristallisation des précurseurs amorphes, on obtient généralement des particules dont la taille est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Par exemple dans le cas de la zircone, on obtient tout d'abord des nanoparticules de zircone sous forme tétragonale métastable. Il en résulte un élargissement important des raies de diffraction et un certain nombre de superpositions de pics.

Une méthode pour contourner ces problèmes expérimentaux est de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld^[119]. Cette méthode consiste à ajuster, aux données expérimentales, un modèle

représentant le diagramme dans son ensemble, en affinant de façon simultanée un modèle structural et les paramètres définissant les caractéristiques de l'instrument. Cette technique requiert des diagrammes de diffraction d'une très bonne qualité générale mais permet à la fois de surmonter le problème des superpositions de raies et d'obtenir l'ensemble des informations à la fois structurales et microstructurales.

Pour réaliser ces simulations globales nous avons utilisé le logiciel FullProf développé par J. Rodriguez-Carjaval^[120]. Ces affinements incluent les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, les paramètres de maille, le facteur d'échelle et les paramètres de profil. L'élargissement des raies induit par les aberrations instrumentales sont prises en compte à l'aide d'un fichier contenant (comme expliqué au paragraphe précédent) les points expérimentaux des largeurs à mi-hauteur gaussiennes et lorentziennes en fonction de l'angle 2θ .

La simulation globale du diagramme de diffraction nécessite le choix d'un profil pour les pics de diffraction. Dans notre cas nous avons choisi une fonction de Thomson-Cox-Hastings^[121]. Cette fonction est de type pseudo Voigt et ses largeurs intégrales respectivement gaussiennes et lorentziennes s'écrivent :

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta})^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (26)$$

Les paramètres U et X contiennent à la fois une partie de la contribution de l'appareil et de l'échantillon alors que Z et Y concernent exclusivement la part de l'échantillon. V et W concernent exclusivement la contribution de l'appareil. Cette dernière étant prise en compte dans un fichier, ces deux paramètres sont donc fixés à zéro lors des affinements. En pratique seuls les paramètres U, Z, X et Y sont ajustés. \sqrt{U} et X donnent une mesure des microdéformations, \sqrt{Z} et Y une mesure de la taille.

La qualité de l'affinement est testée à chaque itération et oriente le choix des paramètres à modifier. L'objectif final étant bien sûr de minimiser les écarts entre les profils mesurés et calculés. Les paramètres de reliabilité ou indices de qualité d'affinement de la méthode de Rietveld sont définis par^[122] :

$$R_p = \sum |I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc}| / \sum I_{2\theta_i}^{obs} \quad (27)$$

$$R_{wp} = \left[\sum W_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc})^2 / \sum W_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs})^2 \right]^{1/2} \quad (28)$$

$$R_{exp} = \left[(N - P) / \sum W_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs})^2 \right]^{1/2} \quad (29)$$

$$GofF = \left[\sum W_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc})^2 / (N - P + C) \right]^{1/2} = R_{wp} / R_{exp} \quad (30)$$

où $I_{2\theta_i}^{obs}$ et $I_{2\theta_i}^{calc}$ sont respectivement les intensités observées et calculées à l'angle θ_i , $W_{2\theta_i}$ est le poids attribué à chaque intensité, en général $W_{2\theta_i} = 1/I_{2\theta_i}$, N le nombre d'observations, P le nombre de variables affiniées et C le nombre de paramètres contraints. Les facteurs R_{wp} et $GofF$ peuvent être considérés comme étant les plus significatifs car ils contiennent au numérateur la quantité minimisée par l'algorithme.

Plus R_{wp} tend vers R_{exp} ou encore $GofF$ tend vers 1, plus l'ajustement est correct. Les largeurs de la contribution de la taille et celle des microdéformations qui nous intéressent sont alors calculables. Dans notre cas, étant donné que nous n'avons aucune raison de supposer des élargissements de raies anisotropes, nous nous plaçons dans le cas le plus simple en ne considérant pas les paramètres d'anisotropie. C'est à dire que les cristallites sont supposées comme étant de géométrie sphérique avec des distorsions sont isotropes, la largeur H_T due à la contribution de la taille et celle H_D due aux microdéformations, en appliquant le polynôme ci-dessus, s'écrivent alors :

$$H_T = \left[(\sqrt{Z})^5 + A(\sqrt{Z})^4 Y + B(\sqrt{Z})^3 Y^2 + C(\sqrt{Z})^2 Y^3 + D(\sqrt{Z}) Y^4 + Y^5 \right]^{0.2} \quad (31)$$

$$H_D = \left[(\sqrt{U})^5 + A(\sqrt{U})^4 X + B(\sqrt{U})^3 X^2 + C(\sqrt{U})^2 X^3 + D(\sqrt{U}) X^4 + X^5 \right]^{0.2} \quad (32)$$

Finalement, la taille des cristallites et les distorsions de réseau sont obtenues à l'aide des relations suivantes :

$$\text{Taille} = 180 \frac{\lambda}{\pi H_T} \text{ dans la même unité que } \lambda \quad (33)$$

$$\text{Distorsions} = \frac{\pi}{1,8} H_D \text{ en } \% \quad (34)$$

2.2.3.2 Modèle microstructural

La simulation globale des diagrammes de diffraction par la méthode de Rietveld donne généralement de très bons résultats. Cependant cette méthode repose sur une hypothèse forte puisqu'il faut choisir a priori le profil des raies de diffraction. Ce qui n'est pas sans conséquence sur la validité de cette méthode. Afin de s'affranchir de cette hypothèse une nouvelle méthode a été mise en œuvre. Celle-ci repose uniquement sur une description physique de l'échantillon en prenant seulement en compte : taille et distribution en taille des particules, les microdéformations et la contribution de l'appareil au signal de diffraction. L'intensité diffractée peut alors être écrite en séries de Fourier :

$$I(q) = \sum_L A_S(L) A_D(L) A_I(L) e^{-iqL} \quad (35)$$

où L est une longueur dans l'espace direct et A_S , A_D et A_I sont les coefficients de Fourier décrivant respectivement les effets de la taille, des microdéformations et de l'instrument. La mise en place de ce modèle nécessite de connaître les valeurs des microdéformations. Etant donné la taille extrêmement faible des particules considérées (quelques nanomètres) il n'est pas possible de les considérer comme négligeable. Nous avons donc décidé de fixer leurs valeurs à celles déterminées par les affinements de Rietveld. De la même façon que pour les simulations réalisées sur les courbes de diffusion centrale des rayons X, nous faisons comme hypothèse que la forme des grains de zirconne tétragonale peut être considérée comme sphérique et que leur distribution en taille suit une loi lognormale. Dans ce cadre une expression de A_S peut être trouvée ici^[123], une description détaillée de A_I est donnée par ailleurs^[124].

La simulation des diagrammes de diffraction se fait pic par pic en utilisant une version spécialement adaptée du logiciel Peakoc développé par O. Masson^[125].

3. Microscopie électronique en transmission

3.1. Appareillage

Les observations de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope de type JEOL 2010 dont les principales caractéristiques sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristiques	Valeurs
Tension d'accélération	200 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251 nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm
Défocalisation de Scherzer	-61,33 nm
Résolution de Scherzer	0,23 nm

Tableau 1 : principales caractéristiques du MET JEOL 2010

La microscopie électronique en transmission est adaptée à l'observation et à la caractérisation d'échantillons très minces, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour l'imagerie conventionnelle. Pour travailler en haute résolution, l'épaisseur des échantillons ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres. La préparation des échantillons est donc un problème complexe qui détermine en partie la qualité des observations. C'est pourquoi nous allons maintenant détailler cette préparation.

3.2. Préparation des échantillons

3.2.1. Cas des poudres

La préparation de poudres pour l'observation au microscope électronique en transmission est sans aucun doute le cas le plus facile. Dans la pratique une suspension de poudre est réalisée dans l'eau, la dispersion de cette poudre étant assurée, comme montré par E. Bernstein^[126], par une agitation ultrasonique.

Les particules ainsi mises en suspension sont relativement fines. Une goutte de cette solution est alors déposée sur une grille porte objet en cuivre revêtue d'un film de carbone à trous. Après évaporation de l'eau, l'observation et la caractérisation des poudres est réalisable directement.

3.2.2. Cas des échantillons massifs et couches minces

Nous ne verrons ici que la préparation d'échantillons pour l'observation en vues planes et pas le cas des sections transverses. Dans le cas des échantillons massifs comme celui des couches minces il est nécessaire de percer un trou dans l'échantillon afin de disposer de bords minces à observer.

Nous allons illustrer cette préparation par le cas des couches minces, la procédure étant analogue pour les échantillons massifs. Cette préparation consiste en plusieurs étapes que nous allons maintenant détailler :

- *Découpe de l'échantillon* : un échantillon carré de 2mm de côté est tout d'abord découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté.
- *Amincissement* : L'épaisseur de cet échantillon est ramenée à un petit peu moins de 100 μm par polissage mécanique. Dans le cas d'une couche mince, cet amincissement est réalisé sur la face opposée à la couche.
- *Réalisation d'une cuvette* : Elle est creusée (cf. figure 12) par abrasion mécanique à l'aide d'un appareillage adapté (GATAN « dimple grinder 656 »). L'épaisseur restante au fond de la cuvette est comprise entre 20 et 30 μm .

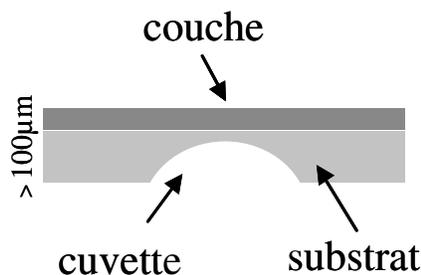


Fig. 12 : réalisation d'une cuvette.

- *Amincissement ionique* : Cette dernière étape permet le perçement d'un trou au fond de la cuvette précédemment réalisée (figure 13a). Ce sont les bords minces de ce trou que nous observerons ensuite par microscopie électronique en transmission. Cet amincissement final est réalisé par bombardement ionique. Des ions argon sont projetés sur la zone la plus mince de l'échantillon. Après l'apparition d'un trou, il est possible d'observer au microscope optique des franges d'interférence au bord de ce trou (figure 13b).

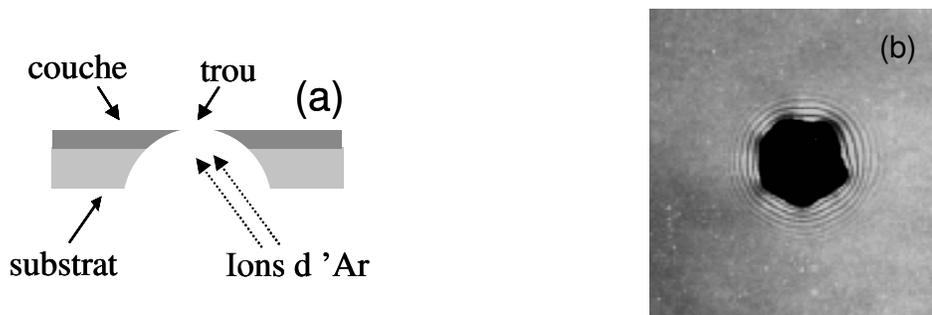


Fig. 13 : (a) amincissement ionique, (b) visualisation du trou formé en microscopie optique.

4. Autres techniques de caractérisation

Nous venons de présenter les trois techniques de caractérisation majeures de cette étude, nous allons maintenant brièvement expliciter les autres techniques utilisées lors de cette étude.

4.1. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle

Les différents précurseurs sol-gel ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle. L'ensemble de ces phénomènes est enregistré au moyen d'un appareil de type Setaram Setsys. Les manipulations sont réalisées avec une vitesse de montée fixée à 10°C par minute et sous balayage d'air sec.

Dans le cadre de l'étude de xérogels, l'analyse thermogravimétrique nous permet de déterminer les températures auxquelles se produisent les départs de radicaux organiques. L'analyse thermodifférentielle, pour sa part, donne des informations sur les différentes températures de cristallisation.

4.2. Réflectométrie des rayons X

Comme cela a été montré pour les couches de zircone pure^[36, 127], la microstructure des couches minces élaborées par voie sol-gel dépend fortement de leur épaisseur initiale. Il est donc important de pouvoir caractériser précisément cette épaisseur et son évolution au cours des différents traitements thermiques.

C'est pourquoi un montage de réflectométrie des rayons X a été développé au sein du laboratoire. Cette technique permet de déterminer les paramètres physiques des couches tel que la densité, la rugosité d'interface ou encore l'épaisseur. Cette méthode a de plus l'avantage d'être totalement non destructive, ce qui nous permet de quantifier les variations d'épaisseur d'un échantillon en fonction des traitements thermiques qu'il a subi.

4.2.1. Principe physique

Le principe est basé sur la réflexion d'un faisceau de rayons X à la surface d'un échantillon. Il s'agit d'un phénomène optique qui, dans le domaine des longueurs d'onde des rayons X ($\lambda \sim 0,1 \text{ nm}$), est observé pour de faibles valeurs de l'angle d'incidence α . Ce dernier étant défini comme l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Pour un rayonnement de longueur d'onde λ , l'indice de réfraction des matériaux est donné par la relation :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (36)$$

La partie réelle de cette relation rend compte des phénomènes de dispersion alors que la partie imaginaire est liée à l'absorption par le matériau. Les paramètres δ et β dépendent de la longueur d'onde λ du rayonnement utilisé et de la composition chimique du matériau^[128]:

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i (Z_i + f_i') = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \rho \frac{\sum_i n_i (Z_i + f_i')}{\sum_i n_i A_i} \quad (37)$$

et

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i f_i'' = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N_a \rho \frac{\sum_i n_i f_i''}{\sum_i n_i A_i} \quad (38)$$

où r_e est le rayon classique de l'électron, $r_e = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$, N_i le nombre d'atomes par unité de volume, Z_i le numéro atomique et f_i' , f_i'' les parties réelles et imaginaires du terme de dispersion anormale de l'espèce i . N_a est le nombre d'Avogadro, ρ la densité du matériau, n_i la fraction atomique et A_i la masse atomique de l'espèce i .

Lorsque f_i'' n'est pas connue, le terme d'absorption β est calculable à partir du coefficient d'absorption linéaire μ du matériau :

$$\beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad (39)$$

Les valeurs numériques des paramètres δ et β sont très faibles devant l'unité, respectivement de l'ordre de 10^{-5} et de 10^{-8} . Par exemple, dans le cas de la silice, SiO_2 , elles valent respectivement $7,13 \cdot 10^{-6}$ et $9,19 \cdot 10^{-8}$ et dans le cas du plomb $2,74 \cdot 10^{-5}$ et $3,13 \cdot 10^{-6}$.

Pour un angle suffisamment faible le faisceau incident est entièrement réfléchi. On définit une valeur critique α_c au dessous de laquelle le phénomène de réflexion totale est observé. Si $\alpha > \alpha_c$ le faisceau est transmis dans le milieu défini par le matériau. γ étant l'angle entre les faisceaux réfractés et la surface de l'échantillon, la valeur de l'angle de réflexion totale peut être obtenue à partir de la relation de Snell – Descartes :

$$\cos \alpha = n \cos \gamma \quad (40)$$

Le phénomène de réflexion totale correspondant à une réfraction nulle ($\gamma = 0$) et dans la mesure où l'absorption du matériau est négligeable, on peut exprimer approximativement l'angle critique selon la relation suivante :

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (41)$$

Dans le cas des matériaux en couche, le système présente deux interfaces, air/couche et couche/substrat (cf. figure 14). Lorsque l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique de réflexion totale α_c , une fraction du faisceau de rayons X subit une réflexion à la surface du film. L'autre partie pénètre dans le cœur du matériau et peut subir une réflexion partielle à l'interface film/substrat.

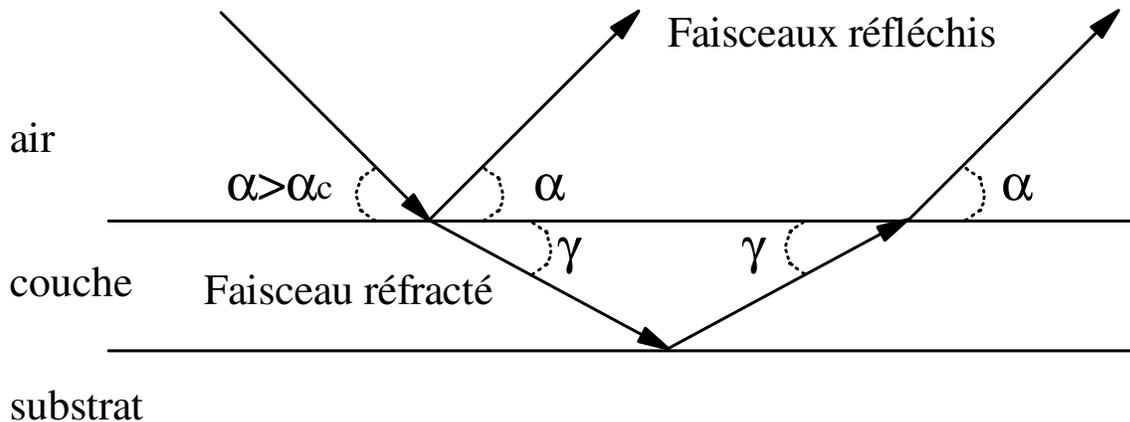


Fig. 14 : principe de la réflectométrie des rayons X sur couche

Des franges, appelées franges de Kiessig, issues des interférences entre les faisceaux réfléchis par les deux interfaces sont observées. La méthode d'analyse consiste à enregistrer et à analyser les variations d'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence sur la surface.

Elle permet de déterminer très précisément les épaisseurs de couches minces comprises entre 2 et 200 nm.

L'amplitude des oscillations dépend de la différence de densité existant entre le film et le substrat, de la rugosité et de la planéité de surface. Par exemple, la rugosité de surface entraînera une décroissance exponentielle de l'intensité moyenne $I(\alpha)$ et une rugosité d'interface atténuera les oscillations de Kiessig ce qui rendra l'analyse plus difficile^[129].

4.2.2. Montage expérimental

Les appareillages utilisés pour la mesure d'épaisseur de films minces sont basés sur la mesure des intensités réfléchies en fonction de l'angle d'incidence. Les plus courants fonctionnent en mode pas à pas. Bien que très précis, ces montages présentent l'inconvénient de nécessiter de longs temps d'acquisition et de dépendre fortement des fluctuations de la source de rayons.

Afin de pallier ce désagrément, A. Naudon^[130] a développé un dispositif en mode angulaire dispersif. C'est ce type de dispositif qui a été réalisé et mis au point par A. Lecomte et P. Lenormand au laboratoire^[37, 131, 132]. Le principe est basé sur la mesure simultanée des franges d'interférences sur un large domaine angulaire. Pour cela on utilise un faisceau incident divergent issu d'une source de rayons X linéaire positionnée perpendiculairement à la surface de l'échantillon comme le montre la figure 15. Seuls les faisceaux sélectionnés par un dispositif de fentes participant à la réflexion sont représentés.

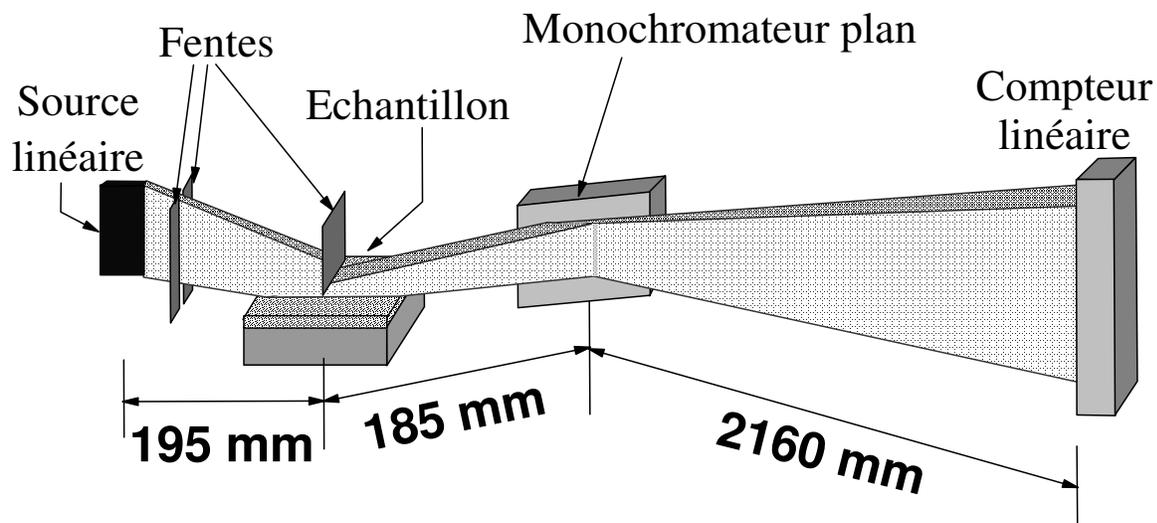


Figure 15 : schéma du montage de réflectométrie des rayons X en mode angulaire dispersif

Un échantillon plan placé sur un support horizontal est éclairé par un faisceau de rayons X polychromatique. Un couteau en tantale positionné près de la surface de la couche permet d'intercepter une partie du faisceau direct. La position verticale de ce dernier fixe la plage angulaire de l'étude (cf. figure 16). On utilise un monochromateur arrière afin de rendre les faisceaux réfléchis monochromatiques. Ces derniers sont détectés 2,1m plus loin par un détecteur à localisation linéaire dont l'amplitude de détection angulaire est, dans cette configuration, de l'ordre du degré. Un tel détecteur permet d'enregistrer simultanément les intensités réfléchies en fonction de l'angle d'incidence ce qui permet de réduire les temps de pose.

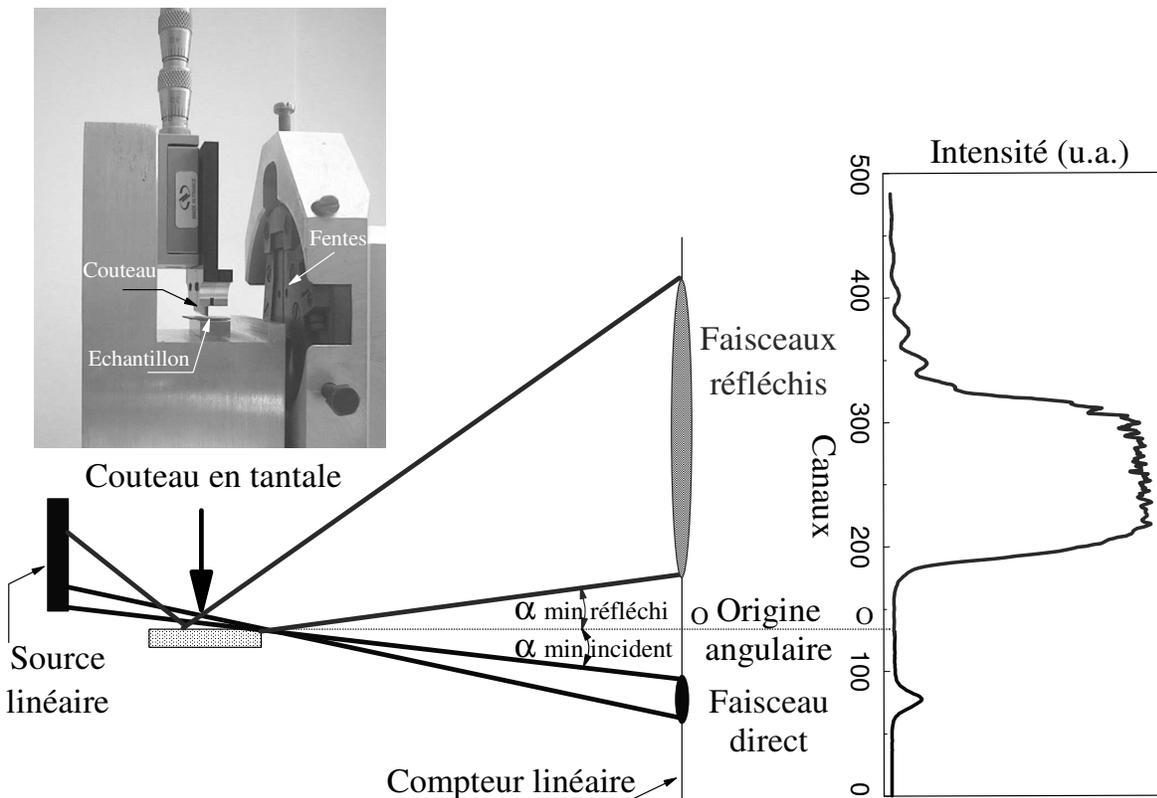


Fig. 16 : schéma de principe du montage de réflectométrie des rayons X.
Détermination de l'origine angulaire.

4.2.3. Traitement des données expérimentales

La figure 17 représente une courbe de réflectométrie caractéristique d'une couche de précurseur de zircon sur un substrat d'alumine. Deux plateaux de réflexion totale sont observés. Le premier est associé à la zircon et le second au substrat d'alumine. Ce phénomène trouve son origine dans la différence de densité électronique existant entre le film précurseur et le substrat^[133, 134].

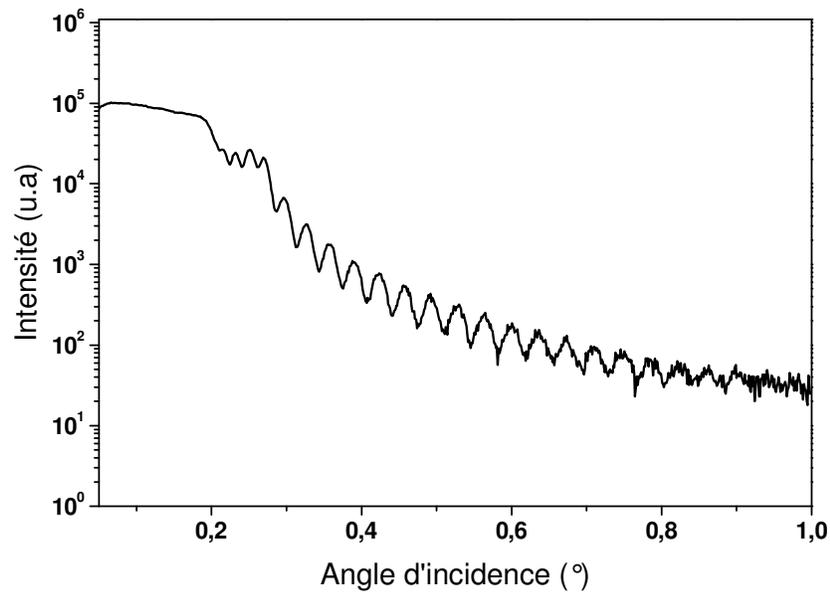


Fig. 17 : exemple de courbe de réflectométrie.

Il existe plusieurs méthodes de traitement des spectres de réflectométrie^[135]. Dans notre cas nous sommes basés sur le travail réalisé par P. Lenormand^[37]. Ce dernier a en effet écrit un logiciel qui calcule les courbes théoriques de réflectométrie à partir des coefficients de réflexion, de transmission de Fresnel et du formalisme de Parratt^[136]. Lors de la simulation des courbes expérimentales, les différents paramètres, nécessaires au calcul de l'intensité réfléchi spéculairement, sont affinés par la méthode des moindres carrés.

Chapitre 3 : Résultats préliminaires

La première partie de ce chapitre détaille le protocole expérimental de synthèse que nous avons utilisé pour la réalisation de gels mixtes précurseurs de silice – zircon. La réalisation de gels homogènes et transparents passe nécessairement par le choix rigoureux des précurseurs chimiques utilisés et des conditions expérimentales de synthèse.

La deuxième concerne l'étude de l'évolution thermique des xérogels ainsi synthétisés. Nous avons tout d'abord étudié le cas du système équimolaire, c'est-à-dire comportant la même quantité en mole de silice que de zircon, avant de nous intéresser à l'influence de la composition chimique, c'est-à-dire du rapport Si/Zr, sur l'évolution du système. Ces premières investigations nous permettent d'avoir une première approche des évolutions microstructurales qui se déroulent au sein de ce matériau et ainsi de préciser les conditions expérimentales les plus judicieuses pour contrôler l'organisation interparticulaire des matériaux nanostructurés réalisés. On sous-entend par là aussi bien les paramètres chimiques que les différentes températures auxquelles il est judicieux de réaliser les traitements thermiques.

1. Préparation des gels et xérogels

1.1. Généralités

Pour élaborer des gels mixtes de silice – zircon nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire^[32, 50, 137] et sur des résultats trouvés dans la bibliographie^[77, 80, 138, 139]. La nature des différents précurseurs utilisés est presque toujours la même, il s'agit de tétraéthyl-orthosilicate (TEOS : $Si(OEt)_4$) pour la silice et de n-propoxyde de zirconium ($Zr(OPr)_4$) pour la zircon. La réalisation de gels, de bonne qualité, à partir de ces précurseurs est cependant rendue difficile à cause de leur très grande différence de stabilité. Ainsi l'alcoxyde de silicium, sans catalyseur, est stable pendant une longue période de temps alors que n-propoxyde de zirconium réagit presque immédiatement. C'est pourquoi la mise en œuvre de ces produits diffère de façon importante en fonction des auteurs. Deux problèmes distincts se posent en effet.

- Il est nécessaire de protéger le précurseur de zirconium pour éviter qu'il précipite dès l'introduction de la première molécule d'eau.

Les solutions retenues varient en fonction des différents auteurs, Nogami^[77] et Aguilar^[139] se bornent à une introduction très lente du précurseur de zirconium (goutte à goutte) au contraire Palladino^[138] et Del Monte^[80] utilisent des agents chélatants (respectivement de l'acétylacétone et du 2-méthoxyéthanol) afin de limiter la réactivité du précurseur. Dans le cadre de ce travail en accord avec les travaux de R. Guinebretière^[32, 50] sur les gels de zirconium et dans un souci de reproductibilité nous avons choisi d'utiliser de l'acétylacétone pour complexer le n-propoxyde de zirconium et ainsi limiter sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse.

- La réactivité des deux produits doit être adaptée pour prévenir une éventuelle ségrégation macroscopique des deux constituants principaux.

Ce problème s'inscrit dans la continuité du précédent, dans ce cas la solution proposée est toujours la même. Il s'agit de réaliser une pré-hydrolyse du tétraéthyl-orthosilicate avec une quantité sous stoechiométrique d'eau. C'est donc également cette solution que nous avons retenue. Nous avons décidé de surcroît de travailler en milieu acide (le pH de l'eau ajoutée est dans notre cas fixée à 1) afin de favoriser l'hydrolyse du TEOS. Le solvant utilisé lors de cette étude est le propanol-1 et l'ensemble des caractéristiques ainsi que la provenance des différents produits chimiques utilisés sont regroupés dans le tableau 1.

Produit	Formule chimique	Origine	Concentration	Densité	Masse molaire
n-propoxyde de zirconium	$\begin{array}{c} \text{OPr} \\ \\ \text{PrO} - \text{Zr} - \text{OPr} \\ \\ \text{OPr} \end{array}$	Alfa Aesar	2,36 mol/L	1,05	327,56 g/mol
Tétraéthyl Orthosilicate	$\begin{array}{c} \text{OEt} \\ \\ \text{EtO} - \text{Si} - \text{OEt} \\ \\ \text{OEt} \end{array}$	Merck	4,48 mol/l	0,933	208,33 g/mol
Acétylacétone	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	Merck	9,7 mol/L	0,97	100,12 g/mol
Propanol-1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	Prolabo	13,3 mol/L	0,784	60,1 g/mol
Eau	H_2O	*	55 mol/L	1	18 g/mol

Tableau 1 : caractéristiques des différents composants des sols.

En accord avec les travaux antérieurs ayant eu lieu au sein du laboratoire^[32, 137] la composition des sols utilisés dans le cadre de cette étude a été fixée aux valeurs suivantes : la concentration totale en éléments métalliques ($C=[Zr]+[Si]$) est toujours de 0,5, le taux de complexation du précurseur de zircon ($R=[acac]/[Zr]$) est de 0,7 et enfin la quantité d'eau ajoutée au mélange ($W=[H_2O]/([Zr]+[Si])$) est de 10. Ces conditions expérimentales permettent l'obtention de gels de bonne qualité (transparents en particulier) et cela dans des délais raisonnables puisque les temps de gels n'excèdent jamais quelques heures.

Les diverses compositions chimiques (rapport Si/Zr) utilisées lors de cette étude sont résumées dans le tableau 2.

Echantillon	Fraction molaire de silice	Fraction molaire de zircon
1	0,9	0,1
2	0,7	0,3
3	0,5	0,5
4	0,3	0,7

Tableau 2 : compositions étudiées.

L'élaboration des gels de silice-zircon est en pratique effectuée en boîte à gants sous balayage d'air sec afin d'éviter une hydrolyse incontrôlée des différents précurseurs, en particulier de celui de zircon. L'organigramme présenté en figure 1 résume de façon schématique les différentes étapes de l'élaboration de ces xérogels mixtes. Celle-ci peut être présentée de la façon suivante. Deux solutions contenant respectivement d'une part le précurseur de silice, du solvant et 1/8 de la quantité finale d'eau et d'autre part le précurseur de zircon, du solvant et l'acétylacétone sont tout d'abord préparées. Après une demi-heure sous agitation mécanique constante ces deux solutions sont mélangées pour former le sol mixte. L'ajout d'eau à ce dernier entraîne la gélification qui intervient en quelques heures à 60°C. Les gels obtenus sont transparents et homogènes (fig. 2a), leur coloration variant légèrement en fonction du rapport silice/zircon.

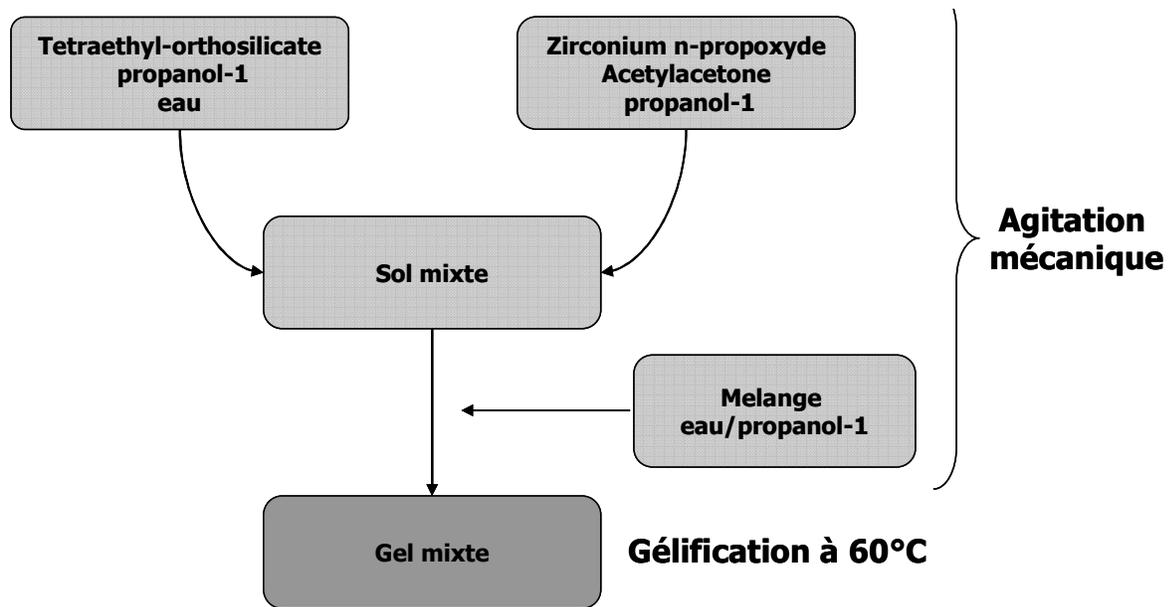


Fig. 1 : préparation d'un gel mixte.

Les gels ainsi préparés sont séchés à 100°C afin de faire évaporer les solvants piégés dans leur structure. La forte variation dimensionnelle qui a lieu au cours du séchage ainsi que les forces capillaires liées à l'élimination des solvants ont pour conséquence la fissuration et l'effondrement de la structure du gel. A l'échelle macroscopique le séchage d'un gel suit généralement la séquence d'événements suivante^[55] :

- (a) prise de retrait progressive et durcissement
- (b) accumulation de contraintes
- (c) fragmentation

L'ensemble de ce processus de séchage est relativement rapide (moins de 24h) et permet l'obtention de petits fragments de xérogel sec. Ces derniers sont ensuite broyés afin d'obtenir une poudre. Ce broyage est toujours réalisé avant tout traitement thermique afin de ne pas risquer de modifier le produit. En effet l'apport d'énergie induit par cette opération peut être suffisant, dans certains cas, pour induire des transformations au sein de l'échantillon, par exemple un changement de phase. Ainsi une poudre de zircone sous forme tétragonale métastable peut se transformer en variété monoclinique par un simple broyage. D'où la nécessité de prendre certaines précautions, le plus simple étant de réaliser cette opération avant tout traitement thermique.

2. Résultats préliminaires

Cette partie détaille les premiers résultats obtenus sur des xérogels mixtes de silice – zircon. Ce travail exploratoire nous a en particulier permis de fixer les conditions expérimentales (c'est-à-dire la composition chimique et les conditions de traitement thermique) de l'étude complète de ce système qui sera présentée au chapitre suivant.

2.1. Cas du mélange équimolaire : 50 mol% SiO₂ - 50 mol% ZrO₂

Nous avons commencé cette étude par le mélange équimolaire de précurseurs. Le comportement thermique de ce xérogel a été étudié par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle et thermogravimétrique. Pour compléter cette étude de la cristallisation et de l'évolution des phases cristallines du xérogel mixte, nous avons ajouté des données concernant l'évolution des précurseurs de zircon et de silice pris séparément.

2.1.1. Cristallisation du xérogel

La synthèse des gels a été réalisée suivant la méthode décrite au paragraphe 1.1, la préparation des gels de silice pure et de zircon pure n'est pas détaillée ici mais elle est analogue. La composition chimique de ces gels a été choisie en accord avec celle des gels mixtes. Ainsi la concentration élément métallique ($C=[Zr]$ ou $[Si]$) est fixée à 0,25 (c'est dire identique à la concentration partielle en chacun de ces deux éléments du gel mixte), le taux de complexation du précurseur de zircon ($R=[acac]/[Zr]$) est de 0,7 et enfin la quantité d'eau ajoutée au mélange ($W=[H_2O]/([Zr]$ ou $[Si])$) est de 10.

2.1.1.1 Etude par diffraction des rayons X

Les figures 2 et 3 montrent l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température dans les cas respectifs d'un gel de silice et d'un gel de zircon. Ces deux matériaux ont des évolutions thermiques très différentes.

La silice reste amorphe jusqu'à très haute température où elle se transforme alors en cristobalite. Au contraire la zircon cristallise à basse température sous forme de grains nanométriques de variété tétragonale métastable. Le grossissement des grains de zircon, associé à des traitements thermiques à plus haute température, entraîne la transformation progressive en phase monoclinique. Cette transformation T vers M débute vers 700°C et à lieu quand les grains de zircon tétragonale dépassent une certaine taille critique comme montré par R. Garvie^[57-59].

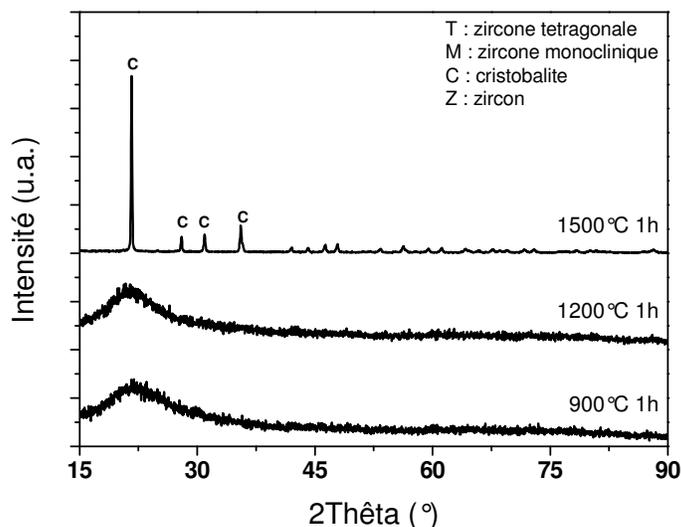


Fig. 2 : cristallisation d'un xérogel précurseur de silice.

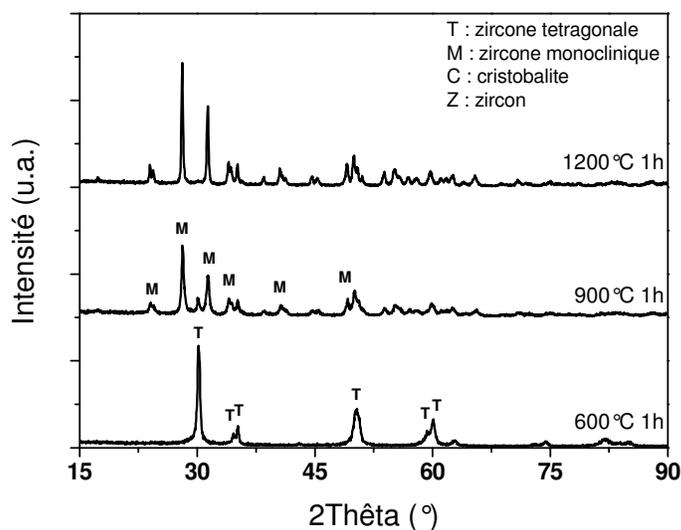


Fig. 3 : cristallisation d'un xérogel précurseur de zirconne.

L'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température dans le cas d'un xérogel mixte est présentée en figure 4a et 4b. Celle-ci diffère singulièrement à la fois du cas silice pure et du cas zirconne pure. Après une heure de traitement thermique à 1000°C, le diagramme de diffraction correspondant ne présente en effet que les raies caractéristiques de la zirconne tétragonale. Ces pics ont la caractéristique d'être extrêmement larges (entre 2 et 3° de largeur à mi-hauteur) ce qui reflète le caractère nanométrique des cristaux de zirconne tétragonale. Afin de déterminer précisément la taille de ces cristaux nous avons simulé ce diagramme par la méthode de Rietveld (cf. chapitre 2). La taille moyenne observée est de 3,7 nm. Compte tenu de la température de traitement thermique, cette valeur est extrêmement faible.

Ces résultats, même si ils sont conformes à ceux que l'on peut trouver dans la bibliographie^[77, 80, 138, 139], restent néanmoins étonnants. En particulier malgré une préparation qui fait appel à un mélange intime des précurseurs, le composé défini zircon ($ZrSiO_4$) n'est jamais obtenu dans des xérogels mixtes.

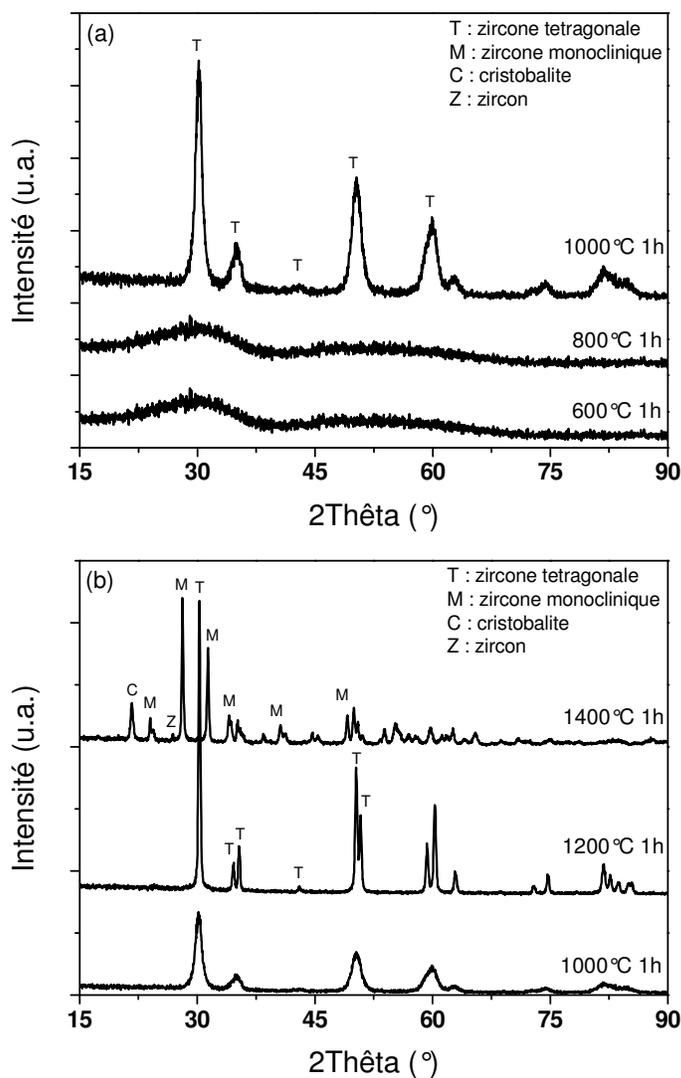


Fig. 4 : cristallisation d'un gel mixte.
(a) basse température, (b) haute température

De plus, dans ce système binaire la cristallisation de la zircone est retardée de plusieurs centaines de degrés. La présence simultanée de grains de zircone tétragonale de taille nanométrique et d'une phase amorphe est également un résultat important, cela correspond en effet une microstructure originale constituée d'une dispersion de nanocristaux au sein d'un verre.

Jusqu'à un traitement thermique de 1300°C pendant une heure, la zircone tétragonale est la seule phase cristalline en présence. Une augmentation de la température de calcination de

1000 à 1200°C est responsable d'un affinement des pics de diffraction correspondant à la zirconite tétragonale ce qui met en évidence un important grossissement des grains. Enfin, après un traitement thermique d'une heure à 1400°C la zirconite s'est transformée en variété monoclinique et les phases cristobalite et zircon sont apparues.

2.1.1.2 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

Pour compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons réalisé des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sur les xérogels précurseurs de silice, de zirconite et mixtes. Les manipulations ont été réalisées avec une vitesse de montée fixée à 10°C par minute entre 0 et 1400°C et sous balayage d'air sec. La figure 5 présente les courbes d'ATD/TG réalisées sur un xérogel précurseur de silice.

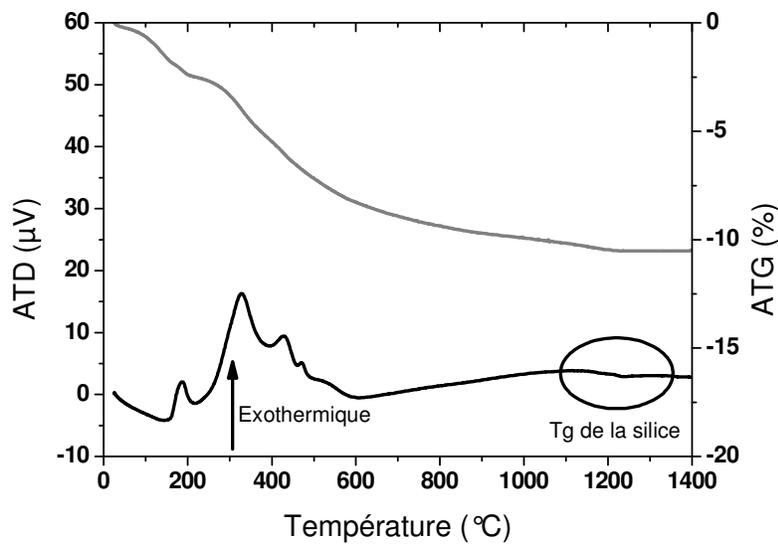


Fig. 5 : courbes ATD et TG d'un xérogel précurseur de silice.

Entre 0 et 150°C on observe un pic endothermique ainsi qu'une perte de masse, ces phénomènes peuvent être reliés à la perte de l'eau adsorbée en surface du xérogel. Entre 150 et 600°C on enregistre un ensemble de pics exothermiques accompagnés d'une perte de masse, ces pics sont associés au départ des radicaux organiques. Au dessus de 600°C aucun pic n'est observé et une légère perte de masse se produit jusqu'à 1200°C. Autour de 1200°C une légère cassure dans le signal ATD est enregistrée, celle-ci est reliée à la température de transition vitreuse de la silice.

Le xérogel précurseur de zirconite présente un comportement en analyse thermique qui peut sembler au premier abord assez voisin (cf. figure 6). On retrouve ainsi un premier pic endothermique vers 150°C et une succession de pics exothermiques entre 150 et 600°C, le

tout accompagné d'une perte de masse conséquente. La forme des pics exothermiques d'ATD varie également, ce qui est logique puisqu'elle dépend étroitement de la nature des radicaux organiques à éliminer. Les deux phénomènes évoqués précédemment pour le xérogel précurseur de silice, à savoir désorption de l'eau liée et départ des radicaux organiques, restent donc valables.

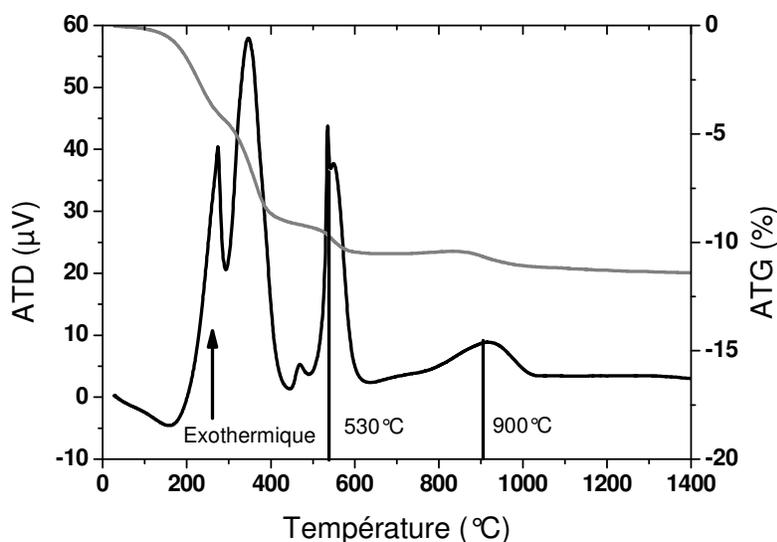


Fig. 6 : courbes ATD et TG d'un xérogel précurseur de zircone.

Mais si l'on regarde plus en détail le signal ATD, l'on peut constater la présence à 530°C d'un pic exothermique fin, celui-ci est attribué par de nombreux auteurs à la cristallisation explosive de la zircone^[50]. Ce résultat est en bon accord avec les données de diffraction des rayons X (à 600°C la zircone est bien cristallisée) et est observé aussi bien lorsque le précurseur est un sel métallique^[61, 140] que lorsque qu'il est un alcoxyde^[141].

Ces résultats illustrent le comportement totalement différent des xérogels précurseurs de silice et de zircone. Le premier forme un verre qui subsiste à haute température, le second cristallise à basse température dès que suffisamment de radicaux organiques sont pyrolysés.

On observe également un pic ATD large et exothermique autour de 900°C. Celui-ci s'accompagne d'une perte de masse et est relié au départ du carbone résiduel. Ce départ est d'ailleurs accompagné d'un changement de couleur du xérogel, la poudre devient blanche après des traitements thermiques à des températures supérieures à cette valeur.

Les courbes d'ATD/TG correspondant au xérogel mixte sont représentées sur la figure 7 suivante.

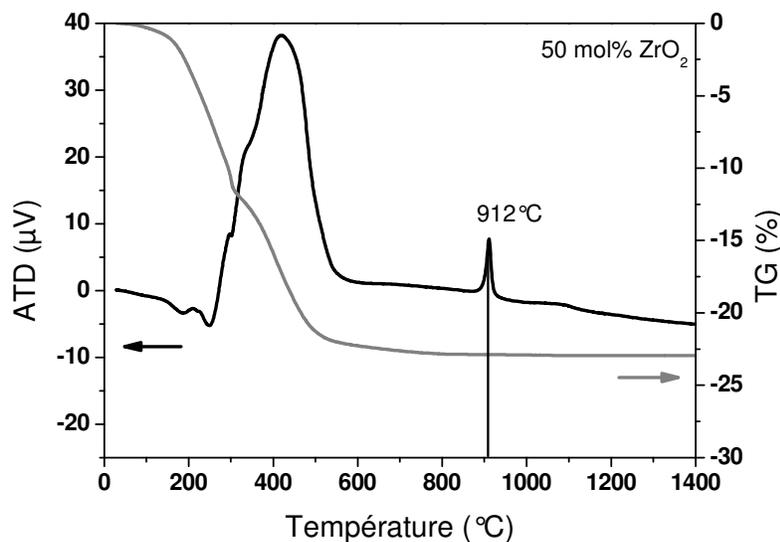


Fig. 7 : courbes ATD et TG d'un xérogel mixte.

A basse température le comportement de ce xérogel mixte est similaire à celui du précurseur de silice. On observe tout d'abord le départ de l'eau liée puis la pyrolyse des radicaux organiques.

Un pic exothermique étroit est détecté à 912°C dans le signal ATD. Celui-ci ne s'accompagne d'aucune perte de masse et peut être attribué, en s'appuyant sur les données de diffraction des rayons X, à la cristallisation de la zircone tétragonale. Par rapport au xérogel de zircone pure, la température de cristallisation de la zircone tétragonale est donc augmentée de presque 400°C !

Il est également important de noter que dès 600°C la majeure partie des résidus organiques a été éliminée. En effet au delà de cette température le système évolue à masse quasi constante. A partir de 600°C le xérogel mixte peut donc être considéré comme ne contenant que les éléments zirconium, silicium et oxygène.

2.1.2. Croissance des particules de zircone.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X l'évolution structurale et microstructurale des cristaux de zircone lors d'un traitement thermique isotherme à 1000°C. Les diagrammes correspondants sont représentés en figure 8.

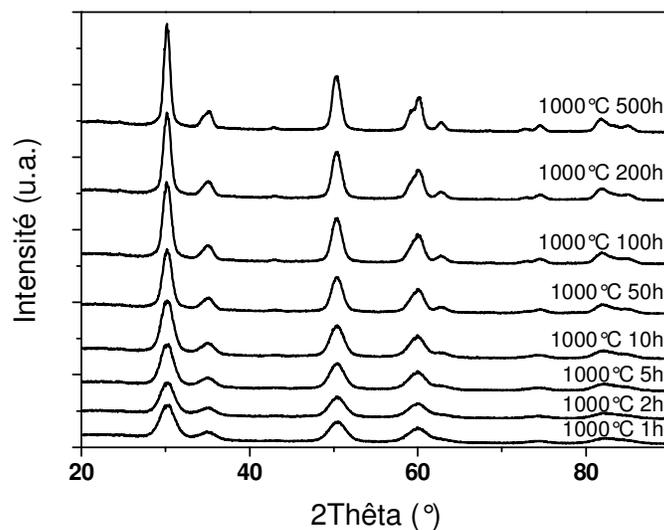


Fig. 8 : évolution d'un xérogel mixte lors de recuits isothermes à 1000°C.

On observe lors de recuits isothermes à 1000°C la croissance des cristaux de zircon. Cela se traduit par une diminution progressive de la largeur des raies de diffraction correspondantes. L'évolution en fonction de la durée de traitement thermique reste cependant d'assez faible ampleur, en particulier la phase tétragonale est toujours la seule observée même après 500h de traitement thermique à 1000°C.

La taille nanométrique des particules diffractantes entraîne une superposition importante des raies de diffraction. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 la simulation globale de ces diagrammes est une solution efficace pour résoudre ce problème. Cette technique permet d'extraire la taille et le taux de microdéformations des grains de zircon ainsi que les paramètres structuraux de cette phase.

Les diagrammes de diffraction sont simulés de façon globale selon la technique de Rietveld^[119] présentée au chapitre 2. Pour réaliser ces simulations nous nous sommes également basés sur les travaux antérieurs de O. Masson^[112] dans le cas d'un xérogel de zircon. La figure 9 montre la superposition des diagrammes calculés et expérimentaux réalisés sur un xérogel mixte cuit durant 1h à 1000°C. L'écart entre profil mesuré et calculé est également reporté sur le graphique. Le modèle structural utilisé simule correctement les diagrammes de diffraction. Les valeurs des facteurs de reliabilité sont reportées dans le tableau 3.

	Durée de traitement thermique à 1000°C							
	1h	2h	5h	10h	50h	100h	200h	500h
GofF	1,19	1,18	1,23	1,26	1,28	1,36	1,39	1,31
Rwp	3,57	3,68	3,62	3,53	3,80	3,83	4,15	4,19

Tableau 3 : facteurs de reliabilité des simulations réalisées.

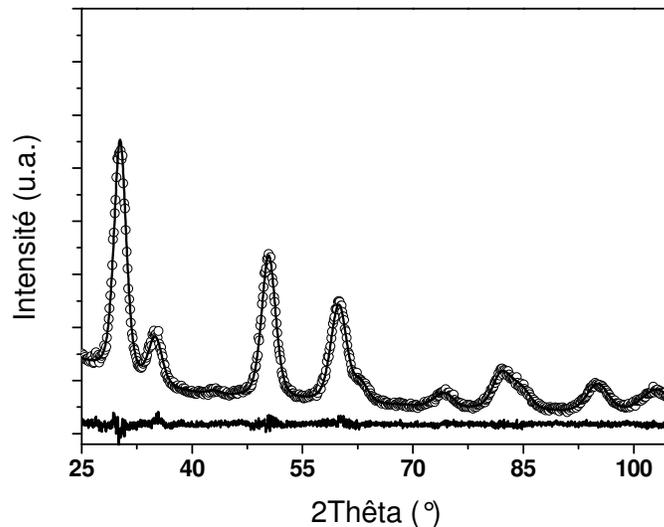


Fig. 9 : ajustement global du diagramme pour le xérogel calciné 1h à 1000°C. Intensité observée (symbole), calculée (trait continu) et leur différence.

La qualité générale de ces affinements étant bonne (cf. tableau 4 et figure 9) nous avons été en mesure de calculer la taille des cristaux et les micro-déformations associées. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 4 et sur la figure 10, elles sont exprimées en fonction de la durée de calcination des poudres. Nous sommes en présence de très petits cristaux (≈ 4 nm après une heure de traitement thermique à 1000°C) dont le réseau cristallin est fortement déformé. La dimension moyenne des cristallites augmente, comme attendu, avec la durée de traitement thermique. A l'inverse, les déformations diminuent.

	Durée de traitement thermique à 1000°C							
	1h	2h	5h	10h	50h	100h	200h	500h
Micro-déformations	0,74%	0,64%	0,41%	0,34%	0,20%	0,20%	0,18%	0,15%
Taille (nm)	3,7	3,8	4,3	4,8	5,9	6,6	7,4	9,0

Tableau 4 : facteurs de reliabilité des simulations réalisées.

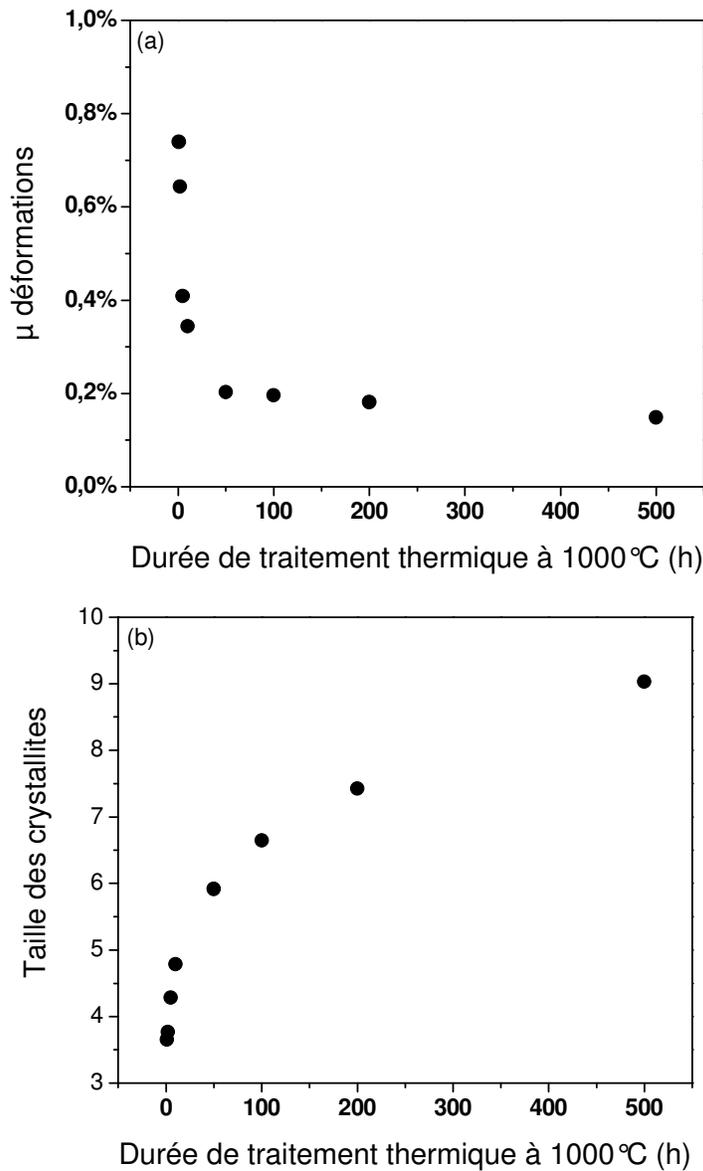


Fig. 10 : évolution des microdéformations (10a) et de la taille des cristallites (10b) en fonction de la durée des traitements thermiques à 1000°C.

Si l'on excepte les faibles durées de traitement thermique (dans notre cas nous excluons le premier point car le système n'évolue alors pas à masse constante) la croissance des cristaux de zirconie peut être attribuée à un mécanisme de coalescence. Dans ce cas la taille des particules doit suivre la loi classique énoncée par M. Hillert^[142] :

$$r^n - r_0^n = k \times t \quad (42)$$

La vérification de cette loi et la mesure de l'exposant cinétique associé nécessite la détermination de la taille initiale des cristaux (notée r_0 dans l'équation 42). Pour obtenir une approximation de cette valeur nous avons traité thermiquement une fraction de xérogel mixte pendant quelques instants à 1000°C. En pratique l'échantillon est introduit dans le four

préalablement porté à 1000°C et est maintenu à cette température pendant 5 min afin que l'équilibre thermique puisse avoir lieu. Le diagramme de diffraction du xérogel mixte ayant subi un tel traitement thermique est présenté sur la figure 11.

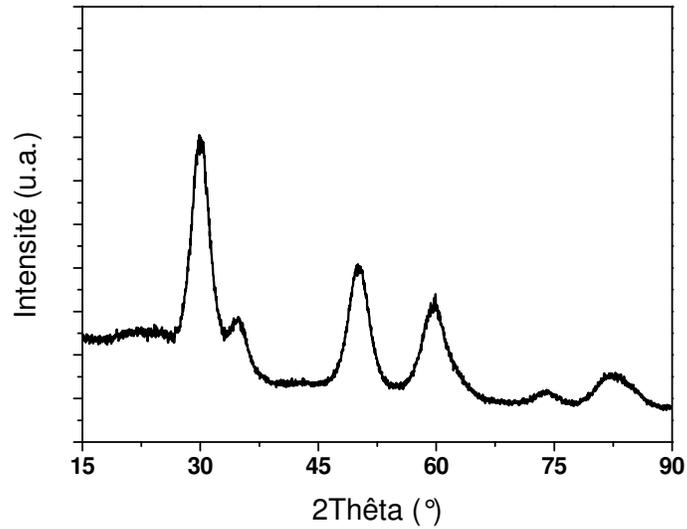


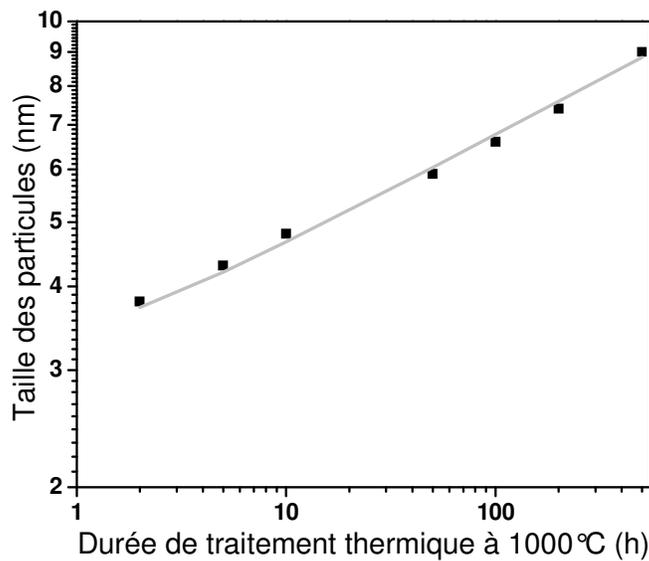
Fig. 11 : diagramme de diffraction des rayons X d'un xérogel mixte après un traitement thermique de 5 min à 1000°C.

Même après un traitement thermique très rapide à 1000°C la zirconite tétragonale est bien cristallisée. La simulation de ce diagramme par la méthode de Rietveld nous permet de dire que les cristaux ainsi formés ont en moyenne 3 nm, c'est cette valeur que nous allons utiliser pour r_0 .

Il est alors possible de décrire l'évolution de la taille des cristaux de zirconite en fonction du temps de traitement thermique en utilisant l'équation 42. On obtient un très bon accord avec les données expérimentales lorsque l'on fixe $k=16,65$ et $n=6,02$. Les valeurs expérimentales et calculées des cristaux sont présentées dans le tableau 5 suivant et sur la figure 12.

Durée de traitement thermique	Taille expérimentale	Taille calculée
2	3,8	3,7
5	4,3	4,2
10	4,8	4,7
50	5,9	6,0
100	6,6	6,8
200	7,4	7,6
500	9,0	8,8

Tableau 5 : application de la loi de Hillert
Les paramètres déterminés sont $k=16,65$ et $n=6,02$



*Fig. 12 : application de la loi de Hillert
Les paramètres déterminés sont $k=16,65$ et $n=6,02$*

Comme on peut le constater sur la figure 12, les données expérimentales et calculées sont en bon accord, validant ainsi l'hypothèse selon laquelle la croissance des cristaux de zircon se fait par un mécanisme de coalescence pure. Cependant l'exposant cinétique calculé, très proche de 6 pose problème car cette valeur n'a pas d'interprétation physique si l'on se réfère à la théorie classique qui ne prévoit pas de valeurs supérieures à 4. Des cinétiques plus lentes sont cependant proposées par plusieurs auteurs. En particulier K. Binder^[143, 144] et H. Furukawa^[145-147] qui obtiennent par calcul des exposants cinétiques, dans le cas tridimensionnel, de 5 et de 6 pour respectivement une croissance par diffusion en surface et par diffusion en volume. Ils se placent en particulier dans le cadre des dernières étapes d'une séparation de phases. Dans notre cas la croissance des cristaux de zircon semble donc se faire par diffusion en volume.

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X nous a donc permis, d'obtenir un ensemble de données sur la microstructure du xérogels ainsi que sur l'évolution de cette microstructure lors de recuits isothermes à 1000°C. Mais les apports de la méthode de Rietveld ne se limitent pas à cela. En effet, nous pouvons également obtenir par le biais de cette technique un ensemble d'informations structurales, en particulier l'évolution des paramètres de maille de la zircon tétragonale en fonction de la dimension des grains. Avant de s'intéresser aux résultats qui ont pu être établis de cette façon, il est important de rappeler que la zircon tétragonale s'inscrit théoriquement dans un réseau tétragonal primitif et que c'est en utilisant cette indexation que la méthode de Rietveld donne ses résultats. Il est cependant courant de l'indexer dans un réseau de type pseudo-cubique de type tétragonal à

faces centrées qui présente l'avantage de faciliter la description des transformations cubique \longleftrightarrow tétragonale et tétragonale \longleftrightarrow monoclinique. Afin de se placer dans ce système, nous ne considérerons donc le produit $a\sqrt{2}$ à la place du paramètre a .

Les résultats sont présentés sur la figure 13. On constate une très nette diminution du paramètre c avec la diminution de taille moyenne des cristallites alors que dans le même temps le paramètre $a\sqrt{2}$ ne varie pas de façon significative. La tétragonalité de la zircon, qui se définit comme le rapport $c/(a\sqrt{2})$, diminue donc avec la dimension des cristallites. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de O. Masson^[112] dans le cas d'un xérogel de zircon pur et ce comportement selon lequel le caractère tétragonal augmente avec la taille des particules est bien connu. Les valeurs limites obtenues pour a et c (comportement asymptotique) à savoir respectivement 5,09 et 5,19 sont conformes à ce que l'on trouve dans la littérature^[148] pour la zircon tétragonale.

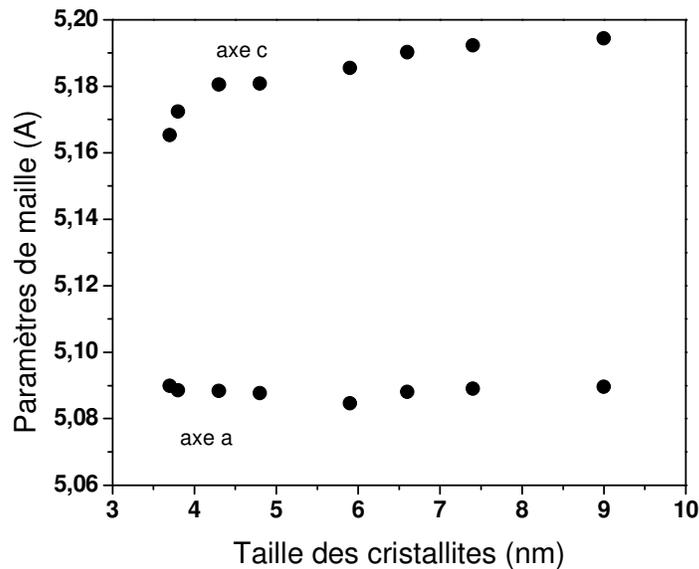


Fig. 13 : évolution des paramètres de maille avec la taille des grains de zircon tétragonale

2.2. Evolution en fonction de la composition chimique

Dans cette partie nous allons étudier la cristallisation de xérogels mixtes en fonction de leur composition chimique. Les xérogels étudiés ont été élaborés par la méthode présentée au début de ce chapitre et contiennent respectivement 10, 30, 50 et 70 mol% de zircon. Ces échantillons ont été caractérisés en utilisant à la fois la diffraction des rayons X et l'analyse thermique (thermogravimétrie et thermodynamique).

Les courbes de diffraction réalisées sur ces échantillons sont présentées sur les figures 14 et 16, elles correspondent respectivement à des traitements thermiques d'une heure à 600°C et à 1000°C. Le choix de ces deux températures pour l'étude par diffraction des rayons X provient de l'expérience acquise lors du mélange équimolaire des précurseurs de silice et de zircon. En effet, après une heure à 600°C le xérogel est amorphe et a atteint sa composition chimique finale (les résidus organiques sont alors presque éliminés) alors qu'après traitement à 1000°C le xérogel contient des cristaux nanométriques de zircon tétragonale.

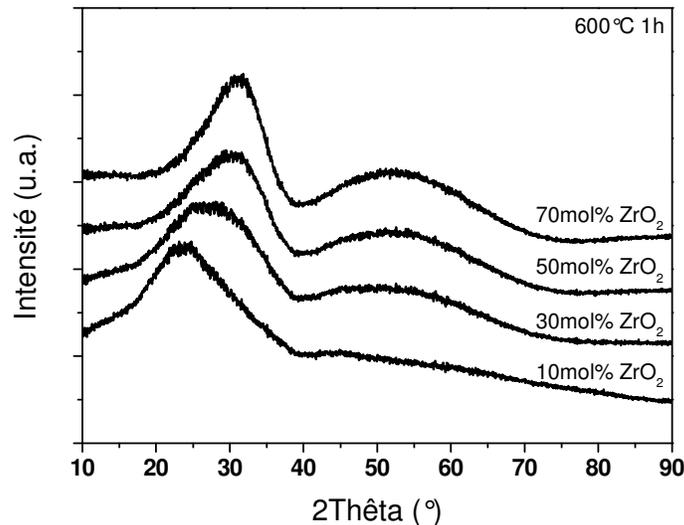


Fig. 14 : diagrammes de diffraction des rayons X réalisées sur des xérogels mixtes contenant entre 10 et 70 mol% de zircon et traités thermiquement pendant une heure à 600°C.

Cette étude par diffraction des rayons X montre que la composition chimique des différents xérogels (c'est-à-dire le rapport silice/zircon) n'a qu'une influence limitée sur leur comportement. A 600°C tous les échantillons sont encore amorphes. Les diagrammes correspondants sont constitués de maxima de diffusion dont les positions sont représentatives des distances caractéristiques présentes au sein de l'échantillon. Au sein d'un verre les maxima de diffusion observés sont souvent caractéristiques des phases qui apparaîtront en premier lors de la cristallisation. Par exemple dans le cas d'un verre de silice (cf. figure 15), le dôme de diffusion est centré autour de la raie principale de la cristobalite.

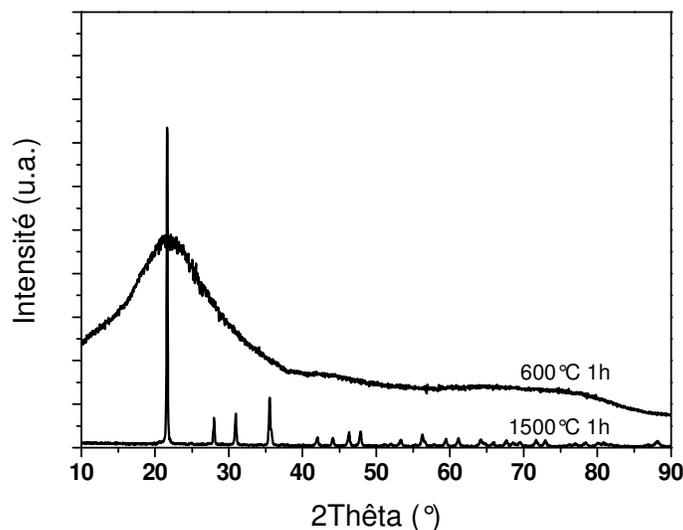


Fig. 15 : diagrammes de diffraction des rayons X réalisées sur des xérogels de silice.

Dans le cas du xérogel mixte, la position du premier dôme de diffusion évolue de façon continue en fonction de la teneur en zirconium des échantillons. Pour de faibles teneurs en ce composé (10 mol%), il est centré autour des valeurs caractéristiques de la cristobalite (~21-22°) alors que pour de fortes valeurs (70 mol%) on retrouve les distances caractéristiques de la zircone tétragonale. Dans le même temps le deuxième maxima de diffusion, qui est lui centré sur des distances caractéristiques de la zircone tétragonale, voit son intensité augmenter progressivement avec l'enrichissement en ce composé.

A 1000°C on observe, quelque soit la composition chimique du xérogel, la formation de zircone tétragonale (figure 16).

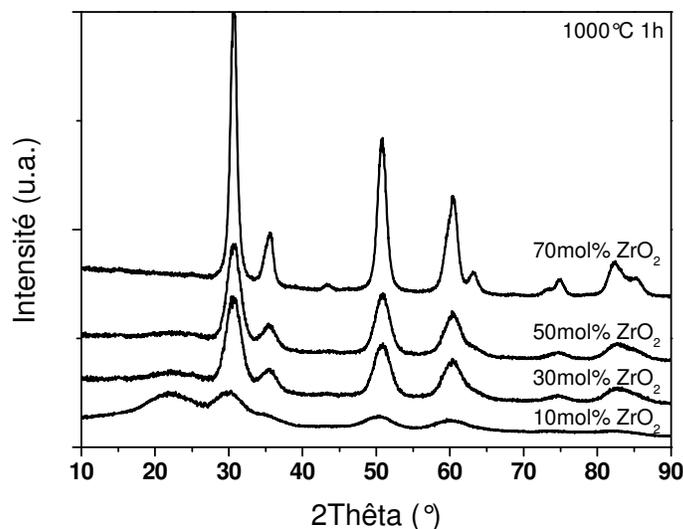


Fig. 16 : diagrammes de diffraction des rayons X réalisées sur des xérogels mixtes contenant entre 10 et 70 mol% de zircone et traités thermiquement pendant une heure à 1000°C.

On note cependant deux différences mineures. Tout d'abord le dôme de diffusion attribué à la silice amorphe disparaît de façon logique lorsque l'on diminue la proportion de ce composé. Ensuite la largeur des raies de diffraction, et donc la taille des grains de zircon, évoluent de façon notable en fonction de la composition chimique. Nous avons simulé chacun de ces diagrammes en utilisant la méthode de Rietveld (cf. chapitre 2), les tailles de grain calculées sont reportées dans le tableau ci-dessous. On constate effectivement une variation importante de la taille des cristaux de zircon en fonction de la proportion silice/zircon. Plus on ajoute de ce dernier composé, plus la taille des cristaux formés après une heure de traitement à 1000°C est élevée.

%mol de zircon	10	30	50	70
Taille des cristallites	1,7	3,4	3,7	7,6

Tableau 6 : tailles des cristallites en fonction de la composition chimique après une heure de traitement thermique à 1000°C.

Afin de préciser le comportement thermique de ces différents xérogels nous avons réalisé sur chacun d'entre eux une analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle. Les différentes courbes obtenues sont présentées sur la figure 17.

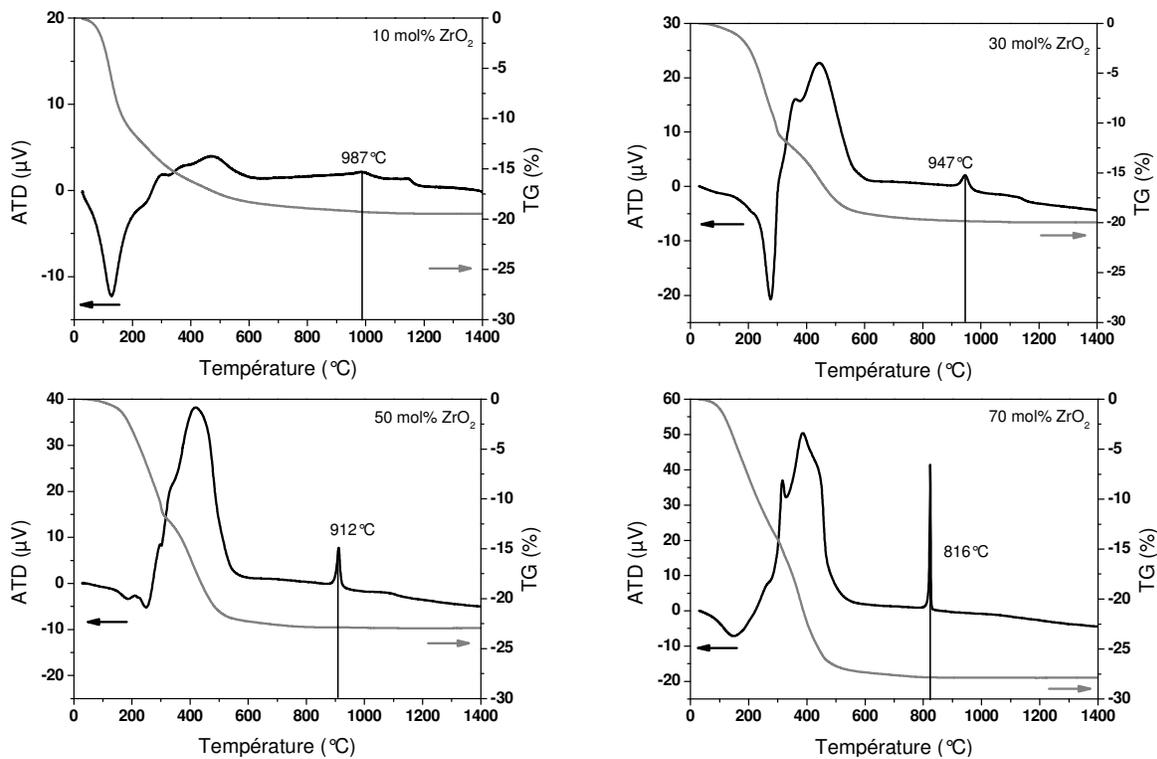


Fig. 17 : courbes d'ATD/TG réalisées sur des xérogels mixtes contenant respectivement 10, 30, 50 et 70 mol% de zircon.

La perte totale de masse enregistrée varie entre 19 et 28% en fonction de la composition chimique, plus l'échantillon contient de zirconium plus la perte de masse totale est importante. La plus grande partie des départs a lieu avant 600°C, si bien que l'on peut considérer qu'au dessus de cette température le système évolue à masse et à composition chimique constante.

Les courbes d'ATD sont constituées entre 0 et 300°C d'une première partie endothermique qui correspond au départ de l'eau adsorbée. La pyrolyse des résidus organiques a lieu entre 300 et 600°C et se traduit par d'importants pics exothermiques ainsi qu'une perte de masse importante. Il semble que l'augmentation de la proportion de zirconium au sein du xérogel conduise à une augmentation notable de l'ampleur des phénomènes exothermiques.

Au-delà de 600°C on observe sur toutes ces courbes un pic exothermique qui est toujours associé à la cristallisation de la zirconium tétragonal. La température de cristallisation est largement affectée par la composition chimique du système puisqu'elle passe de 987 à 816°C pour des échantillons contenant respectivement 10 et 70 mol% de zirconium. L'augmentation de la teneur en cet élément tend donc à abaisser la température de cristallisation. Celle-ci reste cependant très largement supérieure à celle mesurée dans un xérogel de zirconium pure obtenu par un procédé analogue (c'est-à-dire de type sol-gel et en utilisant un protocole expérimental similaire).

Une étude approfondie de ces courbes nous permet également d'observer une légère inflexion de la courbe ATD vers le domaine endothermique autour de 1100°C. Ce phénomène, dont la température ne semble pas varier avec la teneur en zirconium, traduit la température de transition vitreuse de la silice et est logiquement d'autant plus important que la proportion de silice augmente.

3. Conclusion

Le protocole de synthèse décrit au début de ce chapitre nous a permis de réaliser des gels monolithiques transparents de silice – zirconium sur une large gamme de compositions chimiques. L'utilisation combinée d'un agent chélatant pour le précurseur de zirconium et d'une pré-hydrolyse pour le précurseur de silice permet d'adapter leur réactivité et conduit à l'obtention de gels de bonne qualité.

Malgré le mélange intime réalisé entre les deux précurseurs, le composé défini $ZrSiO_4$ n'est jamais obtenu pour des températures de traitement inférieures à 1300°C . Le comportement par rapport à la cristallisation des poudres obtenues par séchage classique de ces gels, diffère fortement de celui des xérogels de silice et de zircon. En effet la cristallisation de zircon tétragonale n'est observée qu'à haute température (entre 800 et 1000°C) et cette zircon ne se transforme en zircon monoclinique qu'à très haute température (entre 1300 et 1400°C).

La composition chimique du xérogel initial (rapport silice/zircon) influence de façon importante la température de cristallisation de la zircon tétragonale qui varie de façon continue en fonction de ce rapport. Le comportement de ces différents xérogels mixtes reste cependant analogue, ils évoluent tous de façon comparable. En particulier, la cristallisation de la zircon tétragonale intervient à beaucoup plus haute température que dans le xérogel de zircon pure et cette phase reste la seule présente jusqu'à des températures très élevées (entre 1200 et 1300°C).

La microstructure obtenue après des traitements thermiques à 1000°C est remarquable puisque constituée par une dispersion de nanocristaux de zircon tétragonale au sein d'une matrice de verre de silice. Pour des traitements thermiques plus longs ou à plus haute température on observe la croissance par coalescence de ces nanocristaux.

Après cette première étude l'on peut se demander quels sont les phénomènes à l'origine de cette microstructure originale. Une piste est avancée par quelques auteurs^[64, 69, 149-152], il s'agit de mécanismes de séparation de phases au sein du système binaire. Pour vérifier cette hypothèse une étude du gel et du xérogel plus approfondie est nécessaire.

Pour réaliser une étude plus complète nous avons décidé de travailler avec la composition chimique suivante : $30 \text{ mol}\% \text{ SiO}_2 - 70 \text{ mol}\% \text{ ZrO}_2$ car elle correspond au centre de la lacune de miscibilité comme on peut le constater sur les diagrammes de phase de ce système qui sont rappelés en figure 18.

Les résultats obtenus ici nous permettent également de choisir les températures les mieux adaptées à cette étude : il s'agit de 600 et 1000°C , pour la première le système est amorphe et débarrassé presque intégralement des résidus organiques, pour la seconde on observe la cristallisation de nanoparticules de zircon tétragonale.

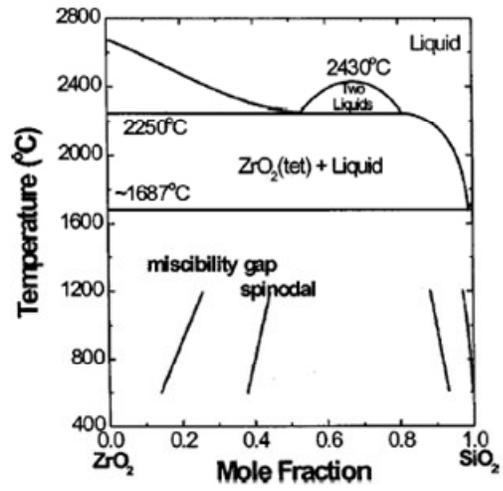
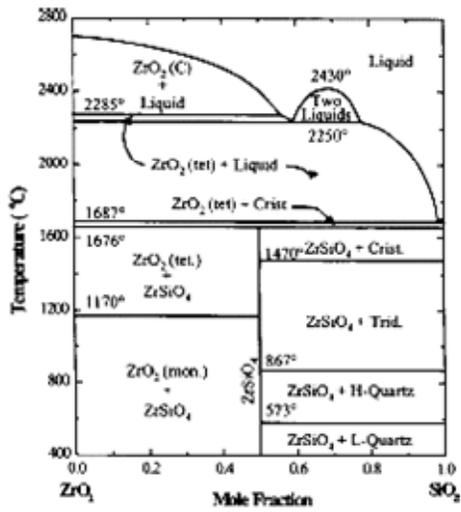


Fig. 18 : diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ^[63] et diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ calculé^[64] avec une extension de la lacune de miscibilité au domaine solide.

Chapitre 4 : Génération de nanostructures par séparation de phases

Ce chapitre est dédié à l'étude d'un mélange de précurseurs de silice et de zircon de composition chimique 30 mol% ZrO_2 – 70 mol% SiO_2 . Le choix de cette composition a été fait, en accord avec les résultats préliminaires présentés au chapitre précédent, car cela permet de se placer au centre de la lacune de miscibilité du diagramme binaire silice – zircon. On espère ainsi être dans de bonnes conditions pour mettre en évidence l'existence d'une séparation de phases dans ce système et étudier précisément son influence sur la microstructure de ces matériaux.

Cette étude a été réalisée principalement par diffusion centrale des rayons X. Les données obtenues par cette technique ont été complétées, le cas échéant, par des observations en microscopie électronique en transmission et par de la diffraction des rayons X. Pour s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation en DCRX d'échantillons pulvérulents et améliorer la qualité des observations, l'ensemble de cette étude a été réalisé sur des échantillons massifs. La première partie de ce chapitre détaille cette problématique et présente la procédure développée au laboratoire pour obtenir, par voie sol-gel, des échantillons massifs de silice – zircon.

Nous mettrons ensuite en évidence l'existence, dans ce système, d'une séparation de phases préalable à la cristallisation et nous nous intéresserons à ses conséquences sur la microstructure finale des matériaux. Nous verrons comment l'utilisation conjointe de méthodes sol-gel et de mécanismes de séparation de phases permet de contrôler précisément la microstructure de tels matériaux à l'échelle nanométrique.

Dans une troisième partie nous avons cherché à savoir si ces résultats étaient valables pour une large plage de compositions chimiques. Nous avons donc étudié, en nous basant sur les résultats précédents, un ensemble d'échantillons massifs contenant entre 10 et 70 % en mole de zircon.

1. Préparation des xérogels massifs

La préparation de matériaux massifs par voie sol-gel est présentée dans cette partie. L'élaboration des gels correspondants a déjà été décrite au chapitre 3.

1.1. Problématique

L'utilisation d'échantillons massifs permet d'améliorer très fortement la qualité des mesures effectuées par diffusion centrale des rayons X par rapport à une étude réalisée sur poudre. L'utilisation d'échantillons pulvérulents induit en effet un fort signal parasite aux faibles valeurs du vecteur de diffusion qui, même si il décroît rapidement (il est proportionnel à q^{-3}), risque de masquer au moins partiellement le signal diffusé de façon intrinsèque par l'échantillon. Dans le cadre de l'étude des séparations de phases par diffusion centrale des rayons X ce problème est vraiment critique.

Pour illustrer les gains apportés par la mise en œuvre d'échantillons massifs, nous avons réalisé des courbes de diffusion centrale des rayons X sur des xérogels mixtes précurseurs de silice – zircon, sous forme respectivement de poudre et de massif. Ces courbes ont été réalisées après des traitements thermiques de une heure à 600 et 1000°C et sont présentées respectivement sur les figures 1 et 2.

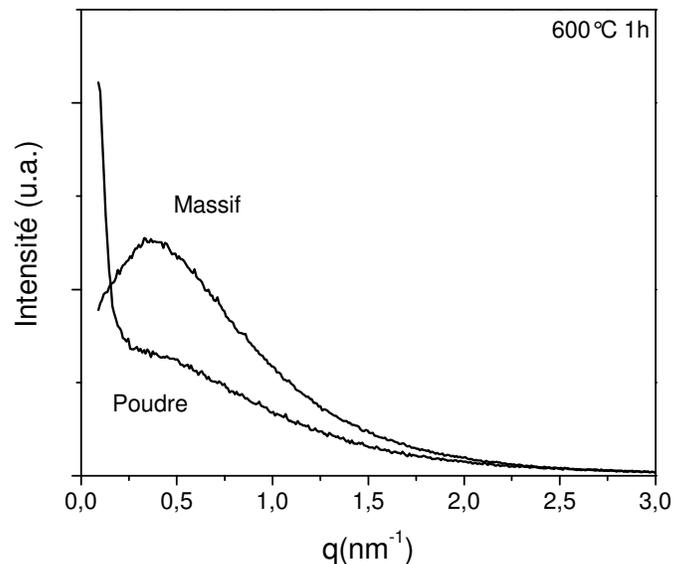


Fig. 1 : signal diffusé respectivement par une poudre et par un massif de silice-zircon après un traitement thermique d'une heure à 600°C.

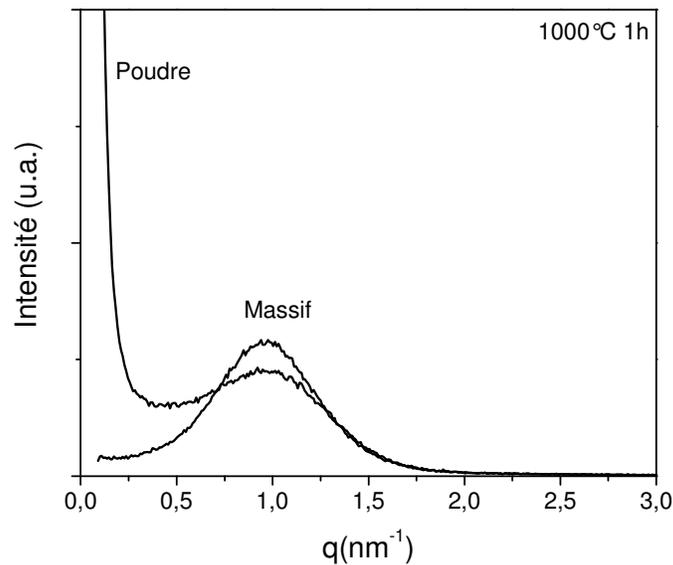


Fig. 2 : signal diffusé respectivement par une poudre et par un massif de silice-zircone après un traitement thermique d'une heure à 1000°C.

1.2. Réalisation pratique

La réalisation d'échantillons massifs par voie sol-gel n'est cependant pas un problème simple. On trouve à ce sujet trois pistes principales dans la bibliographie :

- Le séchage dans des conditions supercritiques^[54], cette technique permet d'éliminer complètement les tensions superficielles en plaçant le système dans des conditions thermodynamiques telles que les trois phases (liquide, solide et vapeur) soient à l'équilibre. On se trouve alors au point critique du diagramme de phases, il n'y a plus d'interface entre les phases liquide et vapeur. Cette technique est largement utilisée pour supprimer les contraintes de séchage et conduit à la formation d'aérogels.
- L'ajout d'adjuvants chimiques^[153, 154], qui permettent d'obtenir une porosité monodisperse et donc de réduire fortement les contraintes lors du départ du solvant. Au final, cela permet de préserver le caractère monolithique des échantillons.
- Enfin, une autre solution repose sur un séchage lent du gel dans une atmosphère saturée en humidité. De cette façon d'une part les cinétiques d'évaporation des solvants piégés dans la structure du gel sont diminuées, ce qui tend à préserver son caractère monolithique. Et d'autre part le nombre de radicaux OR non hydrolysés est fortement réduit, ce qui augmente le taux de condensation. Ce

dernier point améliore la résistance mécanique du gel, il est ainsi capable de supporter des contraintes plus importantes lors du séchage sans qu'une fissuration intervienne.

Les deux premières techniques influent fortement sur la microstructure du produit final. C'est pourquoi nous nous avons préféré utiliser cette dernière approche. Nous nous sommes en particulier inspirés des travaux antérieurs de M. Nogami^[77]. Le séchage des gels a été réalisé à l'aide d'un dispositif dont la figure 3 présente une vue schématique.

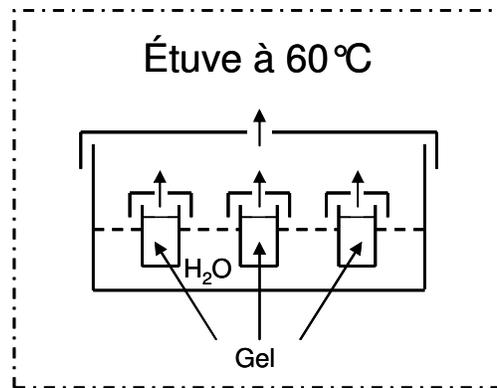


Fig. 3 : séchage contrôlé des gels.

Ce montage, une fois placé dans une étuve dont la température est fixée à 60°C, permet un séchage lent et contrôlé des gels. La vitesse de séchage est réglée par les diamètres respectifs des ouvertures pratiquées à la fois dans les couvercles des récipients qui contiennent les gels et dans le couvercle principal. En pratique nous n'avons pas réalisé une étude systématique de l'influence des diamètres de ces ouvertures. Ces derniers ont été fixés de façon empirique à des valeurs qui permettent l'obtention de gels monolithiques. Nous avons pour cela choisi des diamètres faibles : environ 1 mm dans les couvercles des récipients qui contiennent les gels et environ 5 mm dans le couvercle principal, dans chacun de ces éléments 4 ouvertures, réparties de façon homogène sur leur surface, sont réalisées.

Dans ces conditions le séchage des gels est extrêmement long, il faut en effet au moins deux mois pour obtenir le séchage complet du gel présenté en figure 4a, on obtient alors l'échantillon montré en figure 4b. Ce point constitue certainement la plus importante limite de la méthode mais il est susceptible d'être largement amélioré. Soit en optimisant le petit dispositif présenté précédemment soit en utilisant d'une étuve régulée en humidité et en température afin d'adapter les conditions de séchage en fonction du degré d'avancement. Tout cela pourrait permettre de raccourcir considérablement le temps de séchage.

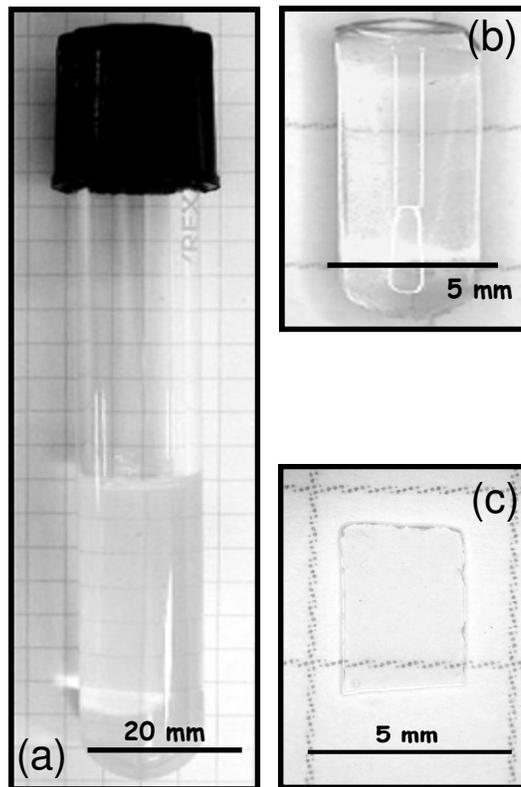


Fig. 4 : gel et xérogel (a) gel humide, (b) gel sec (c) xérogel calciné à 600°C.

Les morceaux de xérogels ainsi obtenus (figure 4b) ont une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulés sans précaution particulière. A ce stade le matériau comporte encore une grande proportion (de l'ordre de 20 % en masse d'après les ATG réalisées au chapitre 3) de composés organiques et de groupements OH. Il est donc nécessaire de procéder à un traitement thermique afin de permettre leur évacuation, cette phase est également critique pour l'obtention d'échantillons monolithiques. En effet le départ des radicaux organiques risque de provoquer la fissuration du matériau^[56, 155]. Pour limiter ce problème nous utilisons une géométrie particulière pour les échantillons. Ceux-ci sont, préalablement à tout traitement thermique, découpés et amincis afin de leur donner la forme de lames minces. La très petite épaisseur des échantillons ainsi préparés permet en pratique de s'affranchir complètement du problème de départ des radicaux organiques.

Nous avons montré au chapitre 3, par analyse thermogravimétrique, qu'une calcination à 600°C permettait l'évacuation quasi-totale des composés organiques présents dans le matériau. C'est pour cela que nous avons choisi cette température comme point de départ de cette étude. Ce traitement thermique est suivi d'un dernier amincissement et d'un polissage rigoureux des deux faces des échantillons. Les lames minces ont alors leur forme définitive et

sont transparentes comme on peut le constater sur la figure 4c. Nous présentons en figure 5 un résumé de ce processus de préparation des échantillons monolithiques.

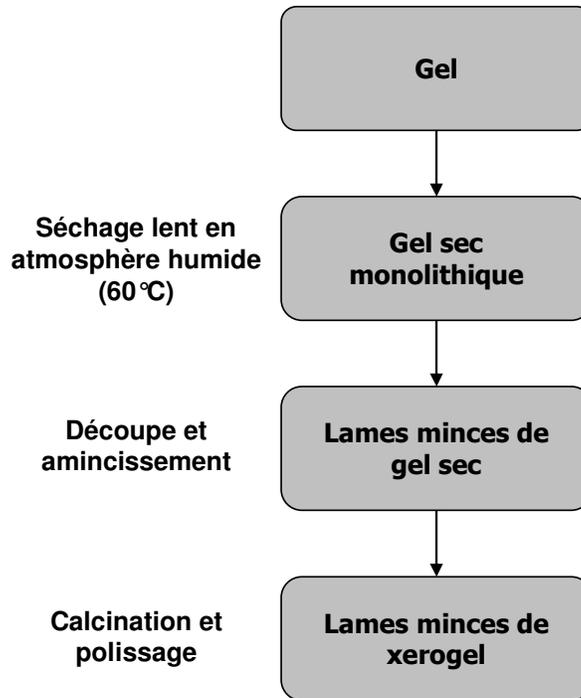


Fig. 5 : obtention de xérogels monolithiques.

1.3. Conclusion

En définitive nous sommes parvenus à réaliser des échantillons massifs par voie sol-gel en utilisant à la fois une procédure de séchage et une géométrie des échantillons adaptées. Il est important de noter que celle-ci n'a pas été choisie uniquement pour s'affranchir, comme indiqué précédemment, des problèmes liés à l'élimination des radicaux organiques. Elle est en effet celle requise pour pouvoir procéder aux mesures de diffusion centrale des rayons X et aux observations en microscopie électronique en transmission dans de bonnes conditions. Nous allons préciser ici les caractéristiques que doivent présenter les lames minces pour chacune de ces deux techniques :

- DCRX : l'échantillon doit être d'une épaisseur assez faible pour qu'une partie du faisceau de rayons X puisse traverser l'échantillon. Dans le même temps, celui-ci doit également être suffisamment épais pour que le volume de matière irradié soit assez important pour obtenir une statistique d'échantillon convenable et un bon rapport signal sur bruit. L'épaisseur idéale varie en fonction de la

composition chimique de l'échantillon, dans la pratique une valeur comprise entre 100 et 120 μm est adaptée à l'ensemble des cas que nous avons étudié.

- MET : la préparation d'échantillons pour les observations en microscopie électronique en transmission est détaillée au chapitre 2. Avant cette préparation les échantillons doivent être amincis pour atteindre une épaisseur comprise entre 80 et 100 μm .

Après amincissement, les différents échantillons sont calcinés à la température souhaitée avant de procéder à leur caractérisation microstructurale. La figure 6 présente les diagrammes de diffraction réalisés sur deux échantillons issus du même sol précurseur mais ayant subi respectivement un séchage rapide et un séchage contrôlé. Dans les deux cas il s'agit de xérogels mixtes ayant subi un traitement thermique d'une heure à 1000°C et de composition chimique 70 mol% SiO_2 – 30 mol% ZrO_2 . Ces diagrammes sont rigoureusement identiques, la microstructure du matériau ne semble donc pas affectée par la méthode de séchage employée.

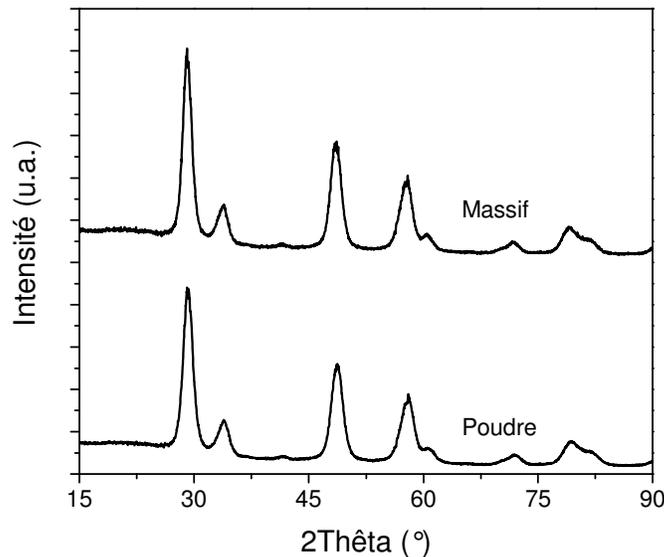


Fig. 6 : comparaison microstructurale de xérogels en fonction du type de séchage. Diagrammes réalisés sur des échantillons de composition chimique 0.7 SiO_2 - 0.3 ZrO_2 traités 1h à 1000°C.

2. Génération de nanostructures par séparation de phases

Dans cette partie nous allons nous intéresser à l'évolution microstructurale de ce matériau depuis le xérogel amorphe jusqu'au nanocomposite final.

2.1. Le matériau amorphe

Cette partie est consacrée à l'étude de la microstructure du xérogel massif mixte après un traitement thermique à basse température. Nous allons décrire précisément la microstructure de ce que nous appelons le xérogel mixte amorphe, c'est-à-dire un xérogel massif ayant subi un traitement thermique à basse température (typiquement 600°C) destiné à éliminer les radicaux organiques.

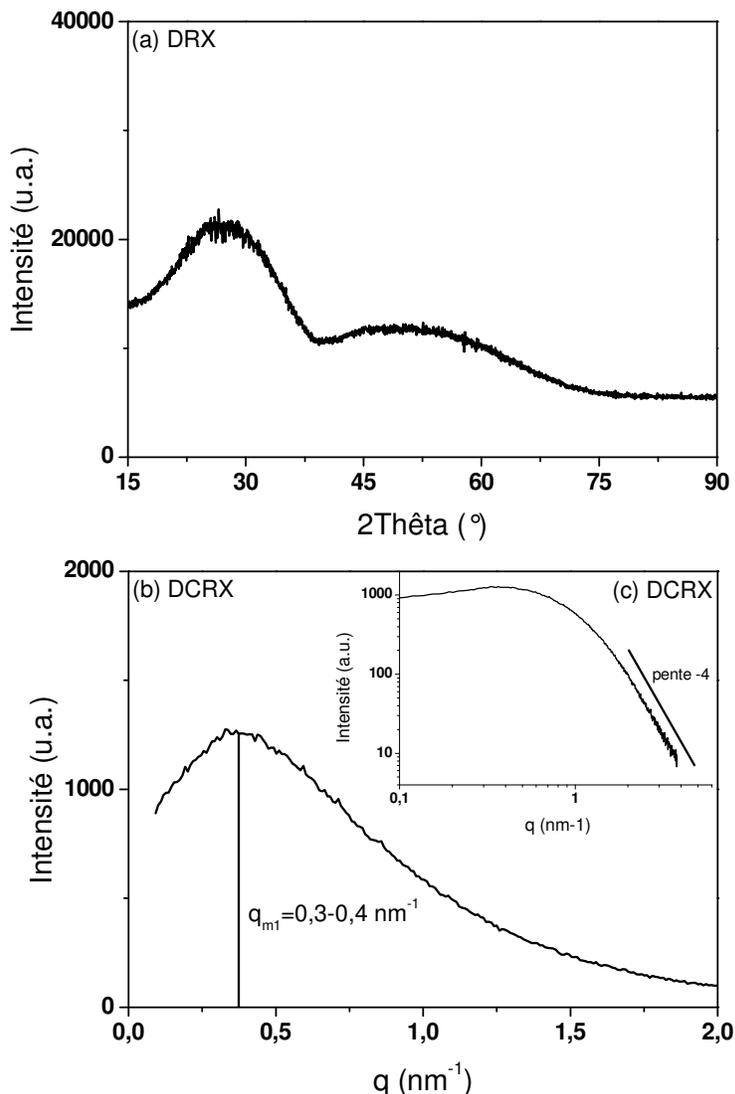


Fig. 7 : xérogel $0,7\text{SiO}_2-0,3\text{ZrO}_2$ traité thermiquement pendant 1h à 600°C
(a) DRX (b) DCRX tracé linéaire (c) DCRX tracé logarithmique.

La microstructure de ce matériau après un premier traitement thermique à 600°C est un point important car elle conditionne son évolution ultérieure. Après ce traitement thermique un xérogel mixte est amorphe et la majeure partie des radicaux organiques a été éliminée. Le diagramme de diffraction des rayons X correspondant (figure 7a) ne laisse apparaître que des dômes de diffusion. La courbe de diffusion centrale associée (figure 7b) présente un

maximum d'intensité diffusée pour un vecteur de diffusion q_{m1} compris entre $0,3$ et $0,4\text{nm}^{-1}$, il existe donc une longueur de corrélation d'environ 18 nm au sein de l'échantillon.

A 600°C le xérogel de silice – zirconium de composition chimique $0,7\text{SiO}_2 - 0,3\text{ ZrO}_2$ est donc amorphe mais sa microstructure n'est pas homogène à l'échelle nanométrique. L'intensité diffusée par le xérogel dans le domaine de Porod suit une loi de puissance dont l'exposant est très proche de -4 (figure 7c). Ce qui traduit le fait que le système est polyphasé avec des densités uniformes pour chacune des phases et que les interfaces entre les deux phases en présence sont nettes. Deux explications peuvent être proposées pour expliquer ces fluctuations de densité électronique : la présence d'une porosité de taille nanométrique ou l'existence de deux phases chimiquement différentes. Les observations réalisées au microscope électronique en transmission (figure 8) laissent penser que ce sont des fluctuations de composition chimique qui sont à l'origine de l'intensité diffusée.

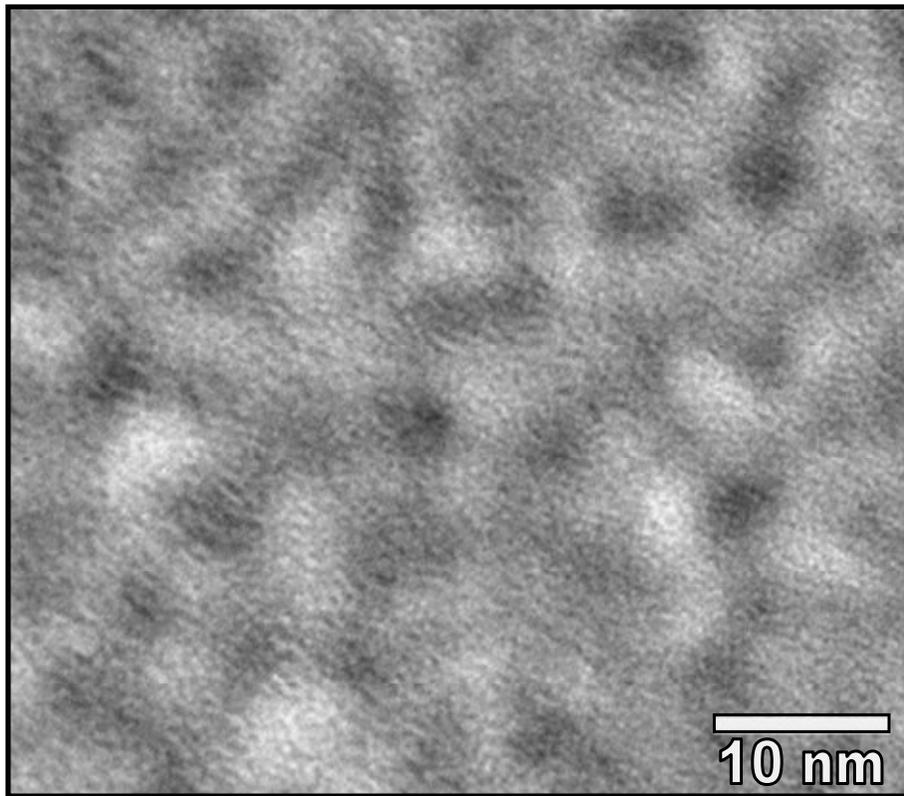


Fig. 8 : image MET obtenu sur un xérogel massif calciné 1h à 600°C .

Après 1 h de traitement thermique à 600°C le matériau est amorphe et sa microstructure est constituée par un entrelacement de deux domaines interconnectés et bi-continus, respectivement riches en silicium et en zirconium. Cette microstructure est très similaire à celles obtenues par un mécanisme de décomposition spinodale, dont une illustration est

présentée en figure 9. Cette image est le fruit de calculs effectués par D.J. Seol^[156] dans le cas de films minces subissant les effets d'une décomposition spinodale. Ceci nous amène à faire l'hypothèse selon laquelle un tel mécanisme est à l'origine de la microstructure observée dans les xérogels mixtes après un traitement thermique d'une heure à 600°C.

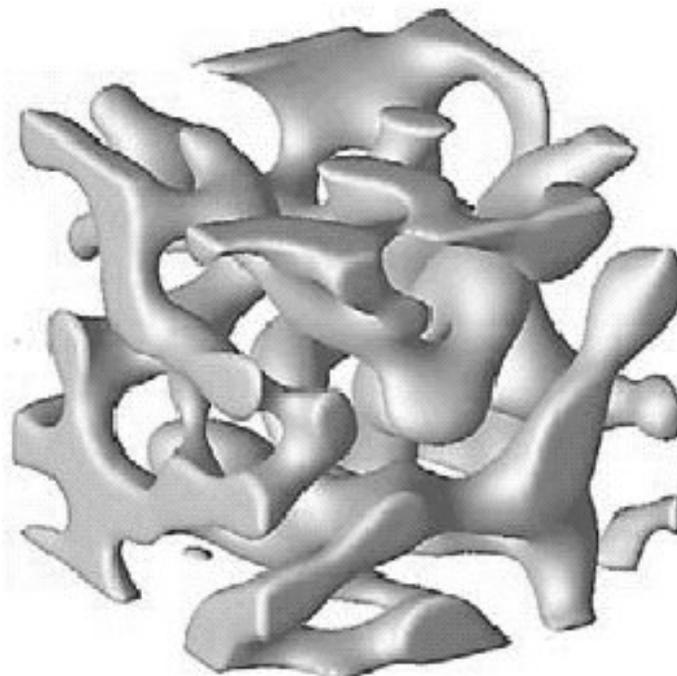


Fig. 9 : exemple de structure bi-continue tridimensionnelle d'après [156].

2.2. Cristallisation de la zirconite

Un traitement thermique de 15 min à 1000°C entraîne l'apparition de nanocristaux de zirconite (figure 10a) dont la taille est estimée à 3 nm par simulation du diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld (cf. chapitre 2).

La courbe de diffusion centrale (figure 10b) présente une distribution d'intensité inhabituelle avec la coexistence de deux pics. Le premier semble être le même que celui qui était attribué à la structure bi-continue formée après un traitement thermique à 600°C. Le deuxième pic de diffusion est lui plus difficile à expliquer. Pour visualiser la microstructure de ces xérogels nous avons réalisé des observations au microscope électronique en transmission (figure 11). Elles montrent que les textures interconnectées précédemment formées constituent la matrice à partir de laquelle la cristallisation apparaît.

Le deuxième maximum de diffusion semble pouvoir être attribué aux corrélations à courte distance entre les nanocristaux de zirconite. La distance inter-particules moyenne, environ 6 nm, est en parfait accord avec les observations réalisées au microscope électronique

en transmission. L'intensité diffusée par le xérogel dans le domaine de Porod suit toujours une loi de puissance dont l'exposant est très proche de -4 (figure 10c). Ce qui traduit le fait que ce système présente des interfaces nettes entre les deux phases en présence.

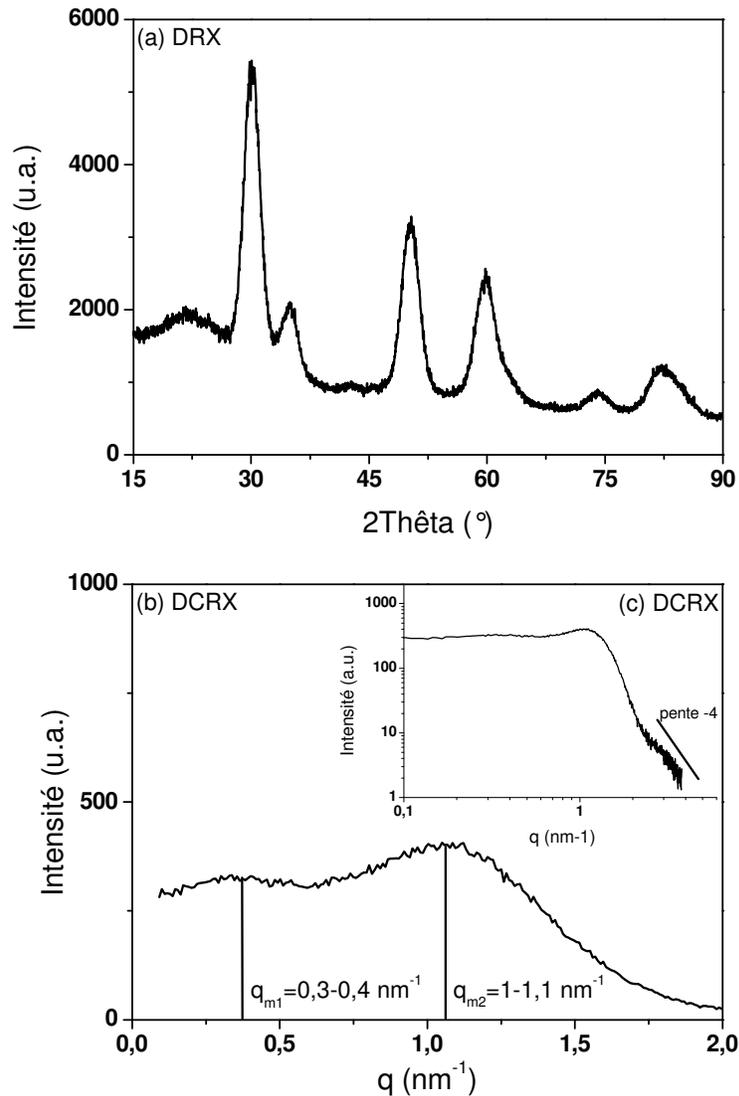


Fig. 10 : xérogel $0,7\text{SiO}_2-0,3\text{ZrO}_2$ traité thermiquement pendant 15min à 1000°C
 (a) DRX (b) DCRX tracé linéaire (c) DCRX tracé logarithmique.

Les particules de zircon qui cristallisent présentent, comme illustré en figure 11, plusieurs caractéristiques non triviales. Elles sont ainsi d'une taille extrêmement faible et leur distribution en taille semble très resserrée. De surcroît leur répartition spatiale est non aléatoire car les textures interconnectées précédemment formées par séparation de phases constituent la matrice à partir de laquelle elles apparaissent. Ce qui nous amène à penser qu'elles sont toutes apparues en même temps contrairement à ce qui se passe dans le cas d'un mécanisme de type « germination-croissance ». Nous pouvons donc proposer, pour leur cristallisation, le mécanisme suivant. Lors du traitement thermique, en fonction de la

température, la composition des phases respectivement riches en silicium et en zirconium évolue de façon continue. Ces zones devenant, chacune prise à part, de plus en plus riches. Lorsque la phase contenant majoritairement du zirconium est suffisamment enrichie en cet élément, on assiste à la cristallisation de la zircone.

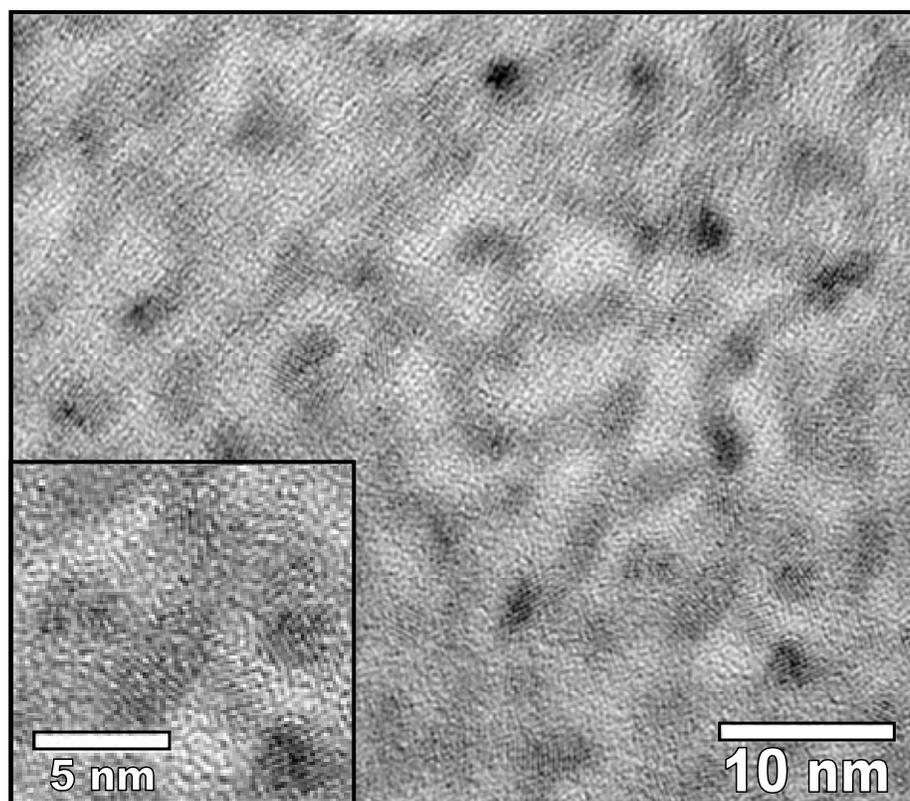


Fig. 11 : image MET obtenu sur un xérogel mixte après un traitement thermique de 15min à 1000°C.

2.3. Evolution de la nanostructure

L'évolution de la nanostructure des xérogels peut être suivie par diffusion centrale des rayons X (figure 12).

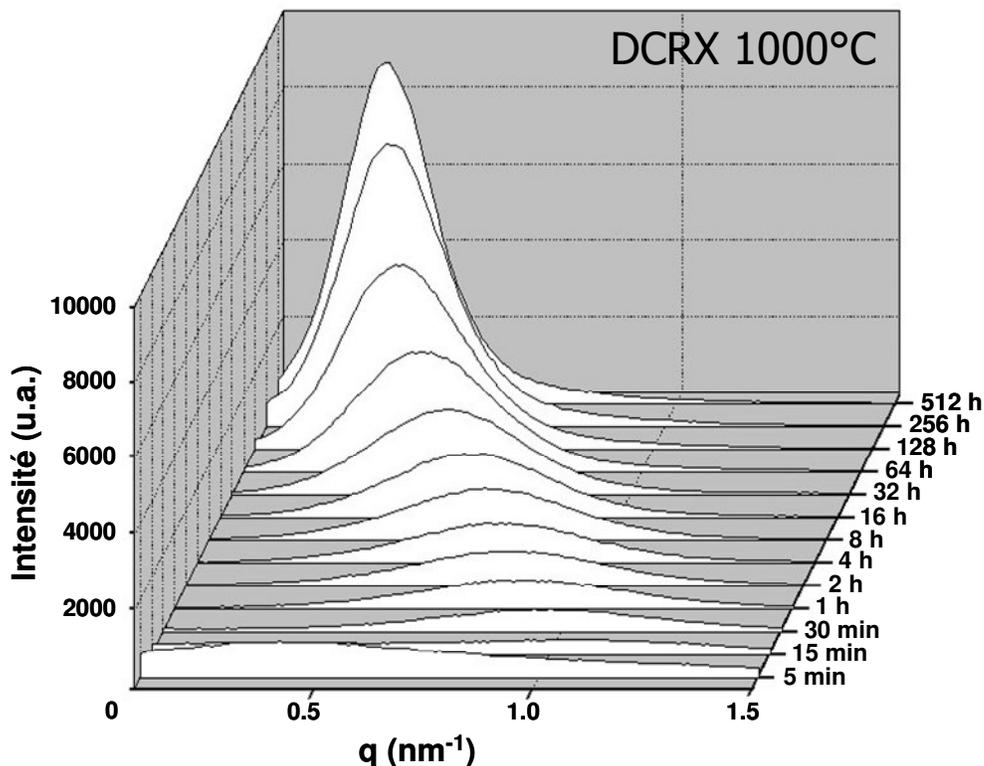


Fig. 12 : suivi en DCRX de la croissance des particules de zirconie tétragonale.

Après 5 min de traitement thermique (figure 13a) la distribution d'intensité diffusée est presque la même que celle observée à 600°C. L'existence d'une deuxième longueur de corrélation (liée à la distance entre les particules de zirconie) est cependant responsable de l'apparition d'un deuxième maximum d'intensité diffusée situé pour une valeur de q voisine de 1,5 nm⁻¹ (cf. figure 13).

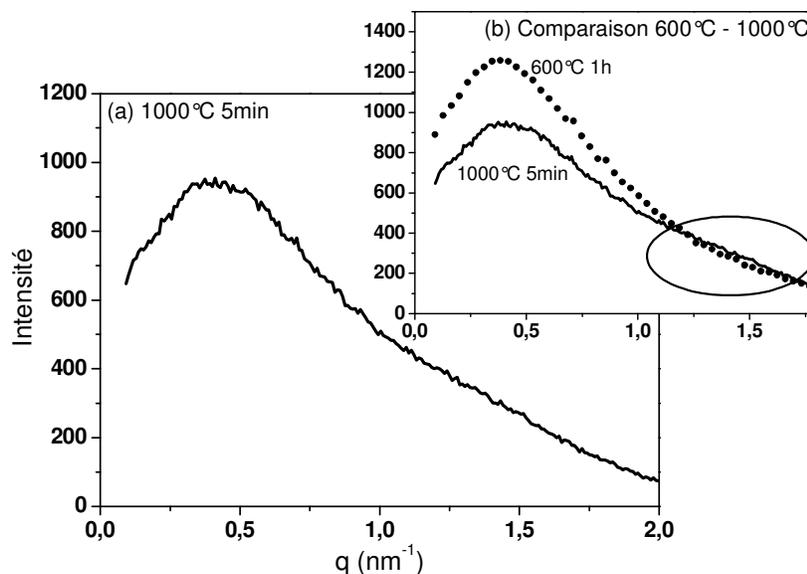


Fig. 13 : courbe de DCRX du xérogel mixte (a) après un traitement thermique de 5 min à 1000°C (b) effet de l'apparition des nanoparticules de zirconie tétragonale.

Après 15 min de calcination à 1000°C on obtient une distribution d'intensité diffusée (figure 14) assez inhabituelle et présentant deux maximums distincts. Le premier, est attribué à la séparation de phases à l'état amorphe, disparaît rapidement lors de la croissance des particules de zircon (figure 15).

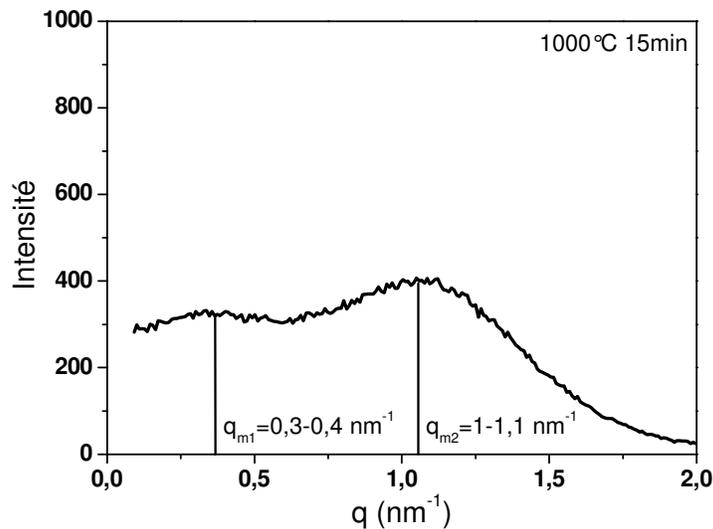


Fig. 14 : courbe de DCRX du xérogel mixte après un traitement thermique de 15 min à 1000°C.

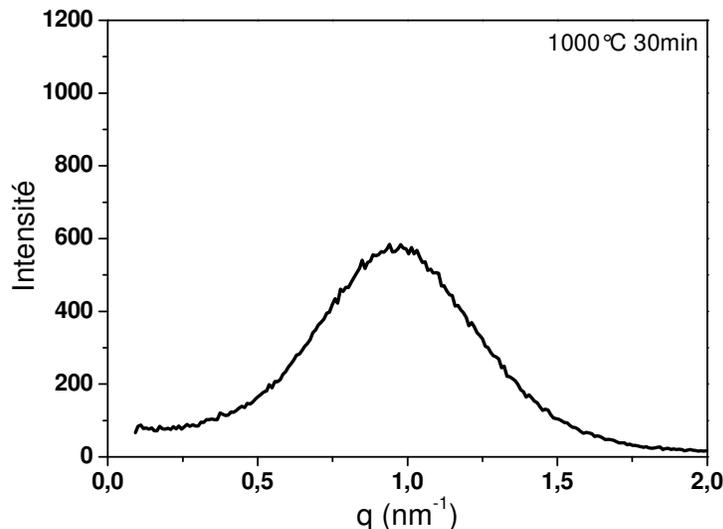


Fig. 15 : courbe DCRX du xérogel mixte après un traitement thermique de 30 min à 1000°C.

Dans le même temps, comme on peut le constater sur la figure 12, le deuxième maximum d'intensité diffusée croit fortement alors que sa position se décale lentement vers les petits angles de diffusion, accompagnant la croissance des cristaux de zircon tétragonale.

2.4. Croissance des cristaux de zircon

Lors de recuits isothermes à 1000°C on observe la croissance des cristaux de zircon tétragonale. Celle-ci se traduit à la fois par une diminution de la largeur des raies de

diffraction (figure 16) et par une forte croissance du maximum de diffusion centrale des rayons X qui se décale en même temps vers les petites valeurs du vecteur de diffusion (figure 17). Nous avons donc utilisé ces deux techniques pour suivre cette croissance et déterminer les mécanismes mis en jeu. La simulation de ces données expérimentales nous permet également de préciser l'évolution de la taille et de la distribution en taille des nanoparticules.

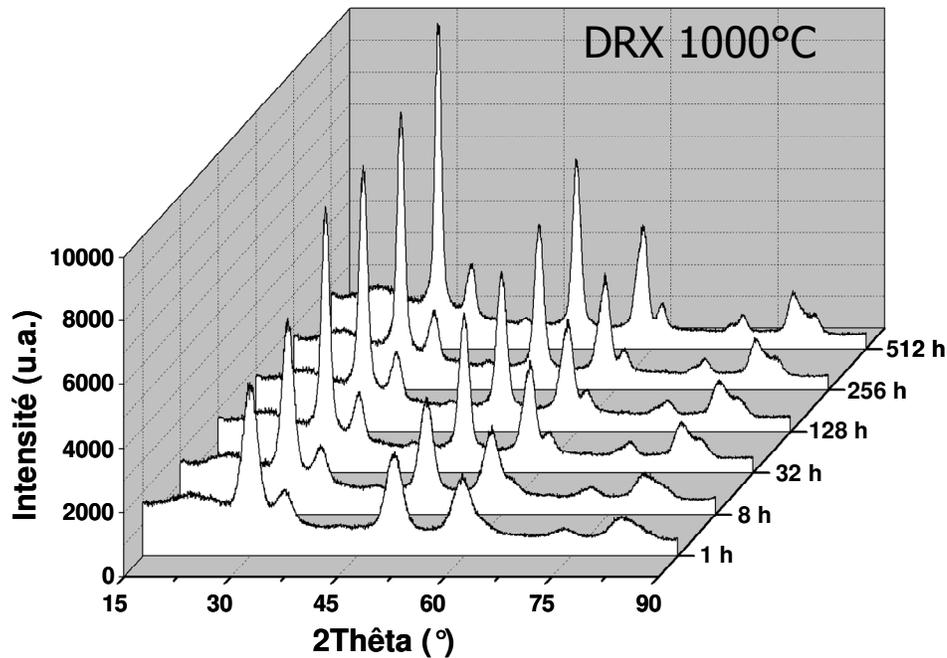


Fig. 16 : suivi en DRX de la croissance des grains de zirconce après des traitements thermiques à 1000°C.

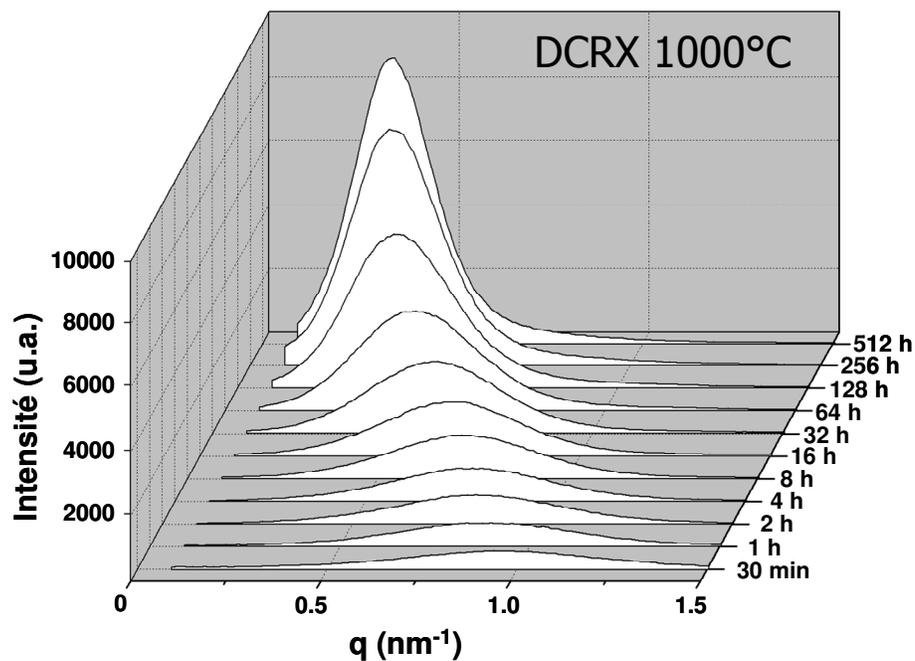


Fig. 17 : suivi en DCRX de la croissance des grains de zirconce après des traitements thermiques à 1000°C.

2.4.1. Autosimilarité

Un système présente une évolution autosimilaire lorsque son facteur de structure $S(q/q_m, t)$, et donc l'intensité qu'il diffuse $I(q/q_m, t)$ vérifie la relation suivante définie par H. Furukawa^[145] :

$$I(q/q_m, t) = q_m^d(t) \cdot F(q/q_m) \quad (43)$$

où q_m est la position du maximum d'intensité diffusée, $F(q/q_m)$ est une fonction d'échelle indépendante du temps et d est la dimension spatiale dans laquelle le système évolue. Dans notre cas $d=3$ car on travaille sur un système en trois dimensions. On trace en pratique l'intensité en fonction de q/q_m multiplié par q_m au cube.

Les courbes de diffusion réalisées sur le xérogel, recuit à 1000°C pendant différentes durées, se superposent alors parfaitement comme présenté sur la figure 18.

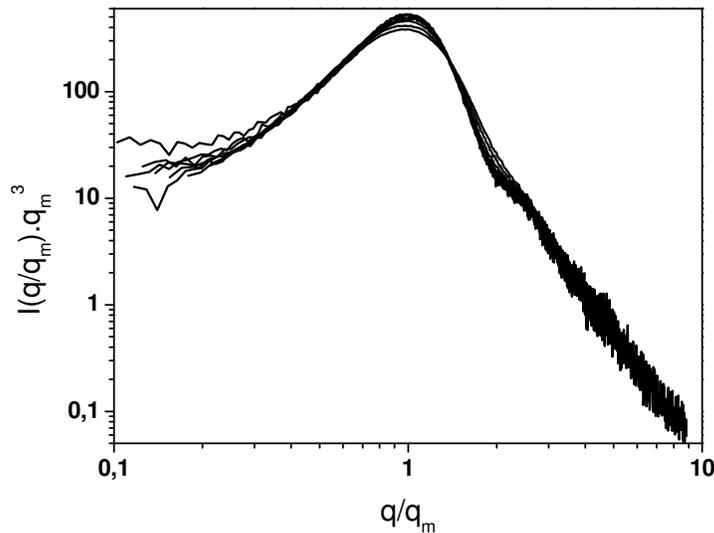


Fig. 18 : normalisation des courbes de diffusion par rapport à la taille et à la quantité de matière pendant un recuit isotherme à 1000°C.

Cette propriété de mise à l'échelle est connue pour être respectée lors des dernières étapes d'une séparation de phases. Cela montre que les zones respectivement riches en silice et en zircone évoluent durant cette période avec des compositions et des fractions volumiques constantes. L'évolution microstructurale du matériau est autosimilaire et une seule longueur caractéristique est suffisante pour le décrire, toutes les autres quantités physiques en étant dépendantes. Le seul paramètre qui varie dans ce système est donc la taille des particules de zircone, leur croissance se faisant par un mécanisme de coalescence pure.

2.4.2. Suivi par diffusion centrale des rayons X

Pour suivre la croissance des particules de zircone, nous avons simulé les données de diffusion centrale des rayons X par un modèle de type « sphères dures » comme défini au chapitre 2. Les résultats de ces simulations pour l'ensemble des données sont présentés en figure 19.

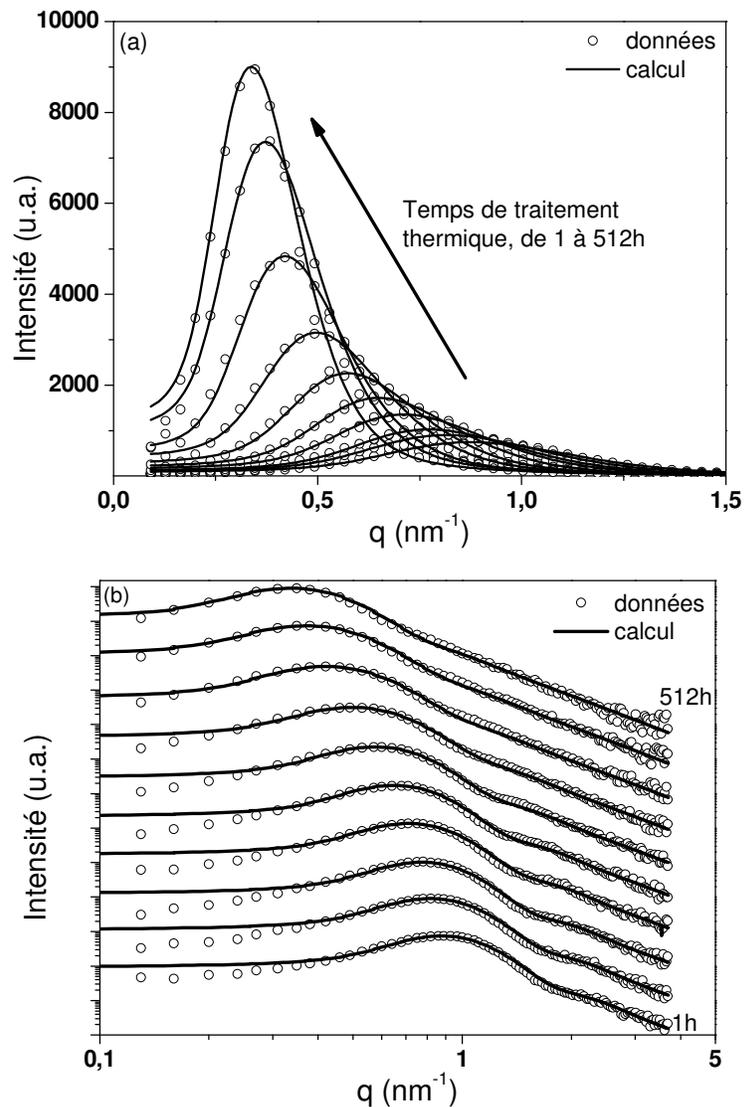


Fig. 19 : courbes de diffusion centrale des rayons X expérimentales et simulées d'un xérogel mixte après des traitements thermiques à 1000°C (a) tracé linéaire (b) tracé logarithmique : les courbes sont décalées d'un facteur 10 pour faciliter la lecture.

La simulation est globalement en bon accord avec les données expérimentales même si on note un léger écart pour les faibles valeurs du vecteur de diffusion. Cela nous permet en particulier de déterminer les évolutions de la taille et de la distribution en taille des particules de zircone, ces évolutions sont reportées sur la figure 20 et dans le tableau 3.

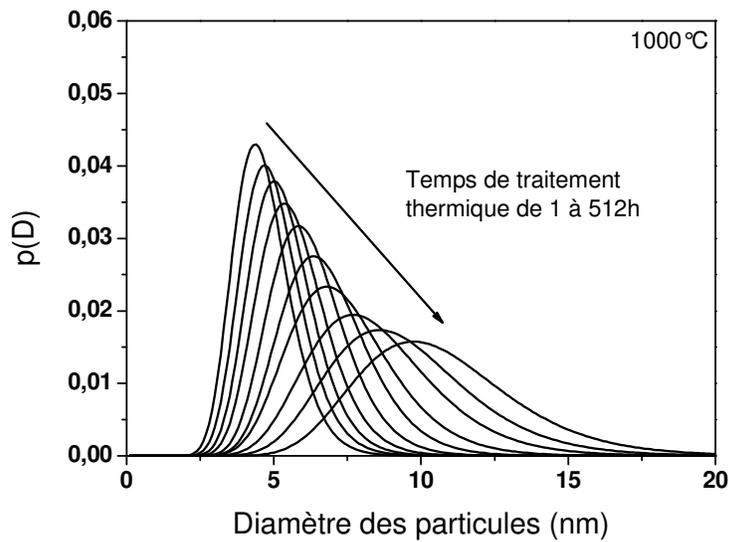


Fig. 20 : distributions en taille des particules de zircone calculées à partir des données de DCRX.

Durée en heures	Diamètre (D : nm)	Ecart type (σ : nm)	σ/D
1	4,7	1,0	21%
2	5,0	1,1	21%
4	5,3	1,1	21%
8	5,7	1,2	21%
16	6,2	1,3	21%
32	6,8	1,5	23%
64	7,4	1,8	25%
128	8,5	2,2	26%
256	9,5	2,5	26%
512	10,7	2,7	26%

Tableau 3 : évolution de la taille des particules de zircone calculées à partir des données de DCRX.

Après une heure de traitement thermique la taille moyenne des particules de zircone est d'environ 5 nm et, comme nous l'avons annoncé au paragraphe 2.2, la distribution en taille est très resserrée avec un écart type de seulement 1 nm. Les nanoparticules issues de ce mode de croissance (à partir d'une séparation de phases amorphe préalable) ont donc pratiquement toutes la même taille.

On remarque ensuite une évolution régulière des distributions en taille. La taille de nanoparticules de zircone tétragonale peut donc être facilement contrôlée par la durée du traitement thermique. La coalescence des particules a pour effet d'augmenter progressivement la largeur de leur distribution en taille. Même pour des traitements thermiques très longs à

1000°C ces particules restent extrêmement petites. Ainsi après 512 h de traitement thermique les particules de zircones sont encore de variété tétragonale et leur diamètre moyen est de seulement 11 nm.

2.4.3. Suivi par diffraction des rayons X

Lors de cette étude nous avons mis en œuvre une nouvelle méthode de simulation des diagrammes de diffraction^[123, 124] qui est sensiblement différente de la technique de Rietveld utilisée en particulier au chapitre 3. Cela permet en particulier de s'affranchir de l'hypothèse générale concernant le profil des raies de diffraction. En effet alors qu'avec la technique de Rietveld il est nécessaire de faire une hypothèse concernant le profil des raies de diffraction (nous utilisons précédemment une fonction de Thomson-Cox-Hasting^[121]), la nouvelle méthode repose uniquement sur des hypothèses microstructurales : la taille, la forme de la distribution en taille et les microdéformations.

Trois hypothèses sont alors faites : la forme des grains est considérée comme sphérique, leur distribution en taille suit une loi lognormale identique à celle utilisée pour les simulations de diffusion centrale (cf. chapitre 2) et les microdéformations sont fixées aux valeurs obtenues par affinement de Rietveld. La simulation des diagrammes de diffraction se fait pic par pic et nous présentons en figure 21 un exemple d'un tel affinement.

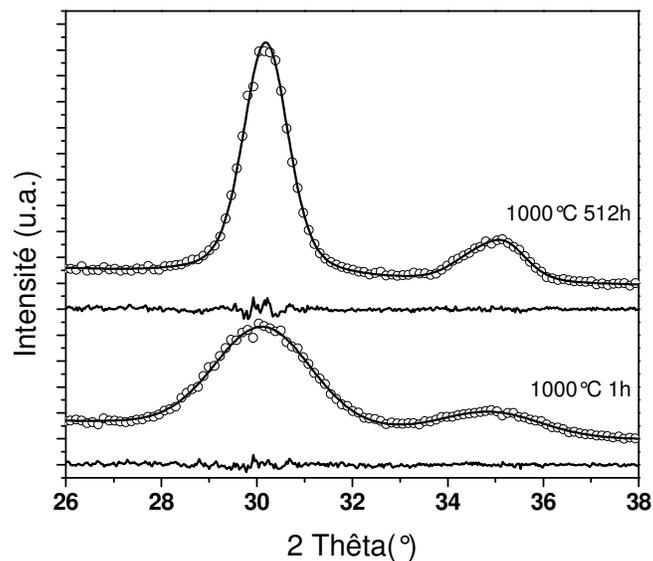


Fig. 21 : simulation des diagrammes de DRX du xérogel mixte après des traitements thermiques de 1 à 512h à la température de 1000°C.

Les évolutions de la taille et de la distribution en taille des particules de zirconium qui ont été calculées de cette façon sont présentées sur la figure 22 et dans le tableau 4. Celles-ci sont très similaires à celles obtenues à partir des données de diffusion centrale.

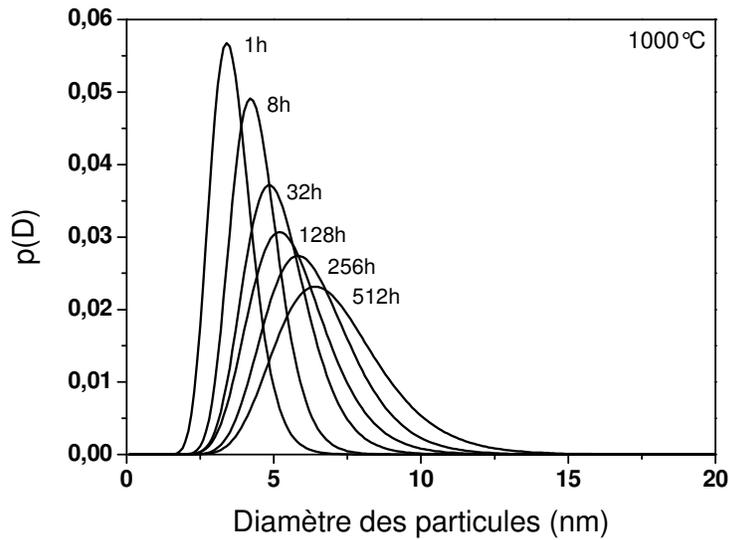


Fig. 22 : distributions en taille des particules de zirconium calculées à partir des données de DRX.

Temps en heures	Diamètre moyen (D : nm)	Ecart type (σ : nm)	σ/D
1	3,6	0,7	20%
8	4,4	0,9	20%
32	5,2	1,1	22%
128	5,7	1,4	25%
256	6,4	1,6	25%
512	7,1	1,9	26%

Tableau 4 : évolution de la taille des particules de zirconium calculées à partir des données de DRX.

2.4.4. Discussion

Nous avons obtenu par simulation des courbes de DCRX et de DRX l'évolution de la taille et de la distribution en taille des nanoparticules de zirconium tétragonal lors de recuits isothermes à 1000°C. Les résultats obtenus à partir des deux techniques sont très similaires, même si il existe tout de même un écart systématique entre les deux méthodes. Les tailles déterminées à partir des données de diffraction des rayons X sont en effet toujours inférieures à celles obtenues par diffusion centrale des rayons X.

Cet écart, assez classique dans ce genre de mesures, provient de la nature même des techniques employées. La diffraction des rayons X est sensible aux réseaux cristallins alors

que la diffusion centrale des rayons X détecte des variations locales de densité électronique. Par exemple l'existence de particules de zircon non monocristallines peut perturber la mesure faite par diffraction des rayons X de telle sorte que cette technique minimise la taille réelle des particules.

Nous avons reporté sur la figure 23 une représentation bi-logarithmique de l'évolution de la taille des particules déterminée respectivement par DRX et par DCRX. Outre l'écart systématique dont nous avons déjà parlé, on remarque que les deux droites ainsi obtenues sont parallèles explicitant la validité des mesures effectuées avec ces deux techniques.

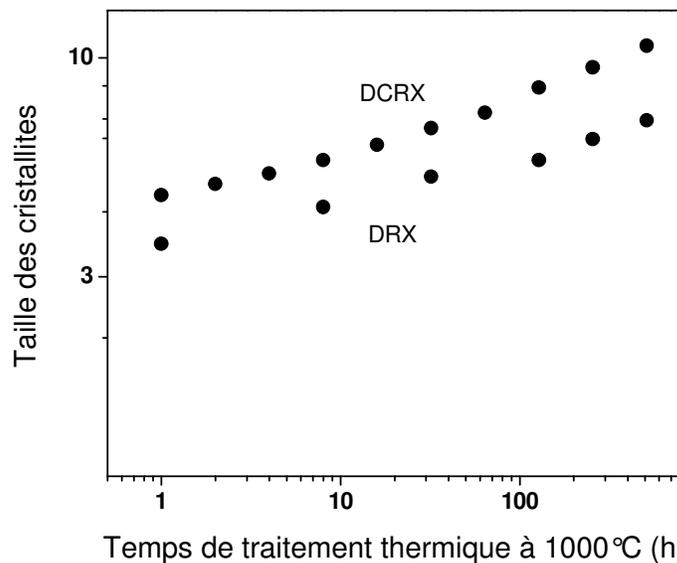


Fig. 23 : évolution de la taille des particules de zircon calculées à partir des données de DCRX et de DRX.

La pente de ces droites est d'environ 0,17, elle est donc similaire à celle observée au chapitre 3 paragraphe 2.1.2 dans le cas d'un recuit dans les mêmes conditions expérimentales d'un xérogel mixte dans le cas équimolaire. Ce type d'exposant, très proche de 6, est proposé par K. Binder^[143, 144] et H. Furukawa^[145-147] dans le cas tridimensionnel pour respectivement une croissance par diffusion en volume et par diffusion en surface, leur travail s'applique aux dernières étapes d'une séparation de phases.

2.5. Microstructure finale

Afin de caractériser la microstructure obtenue après des traitements thermiques à haute température nous avons observé par microscopie électronique en transmission et par diffraction et diffusion des rayons X un échantillon ayant subi un traitement thermique de 5h à 1100°C. Après ce traitement thermique l'échantillon demeure parfaitement transparent.

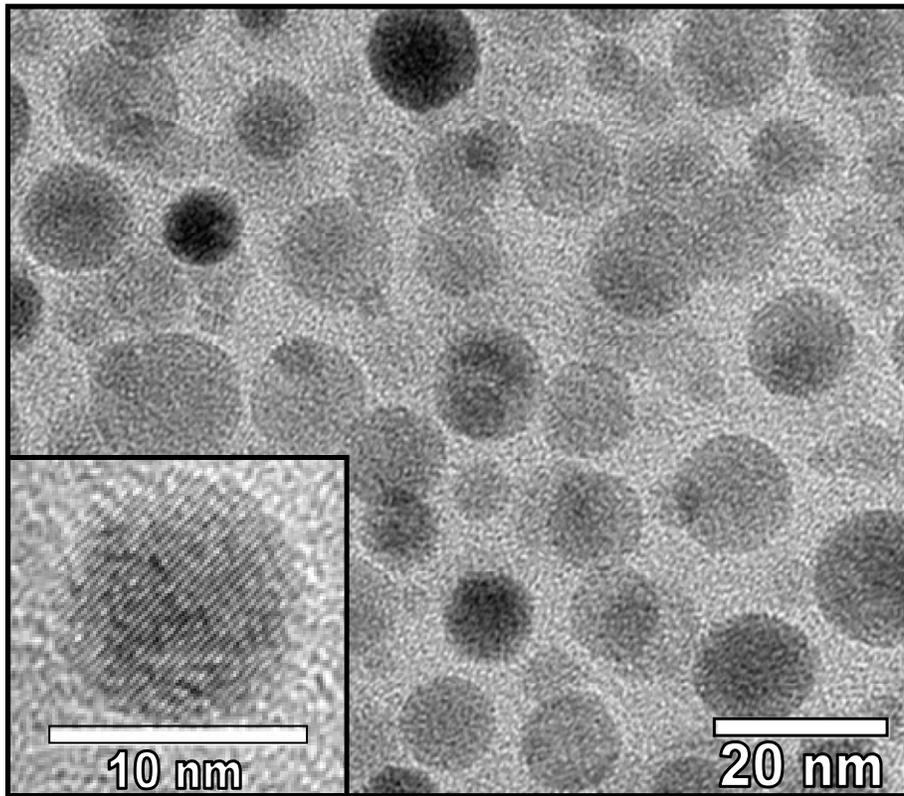


Fig. 24 : image MET obtenu sur un xérogel massif calciné 5h à 1100°C.

Les observations au MET (figure 24) montrent que sa microstructure est constituée par une dispersion de particules cristallisées sphériques au sein d'une matrice amorphe. Cette morphologie particulière est étonnante pour des particules cristallisées pour lesquelles on aurait pu s'attendre à des formes facettées. On peut cependant supposer que, étant donné la très petite taille des grains de zircone et donc leur importante surface spécifique, cette forme particulière permet de minimiser l'énergie de surface. La diffraction des rayons X (figure 25a) nous permet de vérifier que ce sont des particules de zircone tétragonale qui sont dispersées au sein d'une matrice de verre de silice.

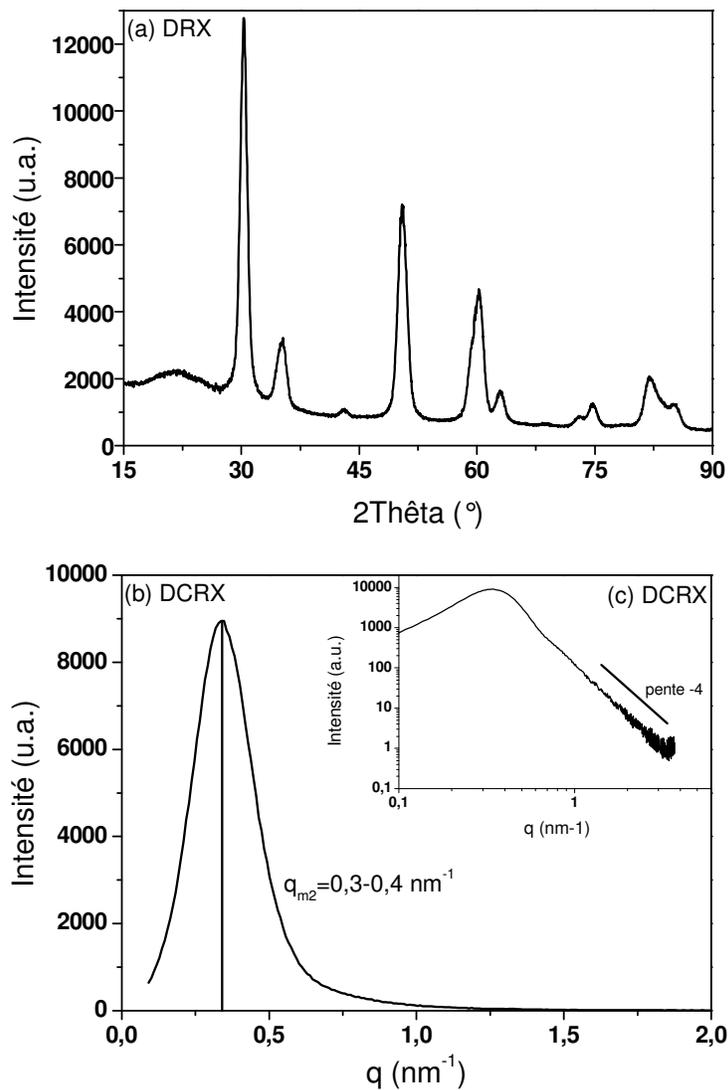


Fig. 25 : xérogel $0,7\text{SiO}_2-0,3\text{ZrO}_2$ traité thermiquement pendant 5h à 1100°C
 (a) DRX (b) DCRX tracé linéaire (c) DCRX tracé logarithmique.

La dispersion de ces nanoparticules n'est pas aléatoire puisque la courbe de diffusion centrale correspondante présente un maximum d'intensité diffusée très marqué (figure 25b). Nous avons simulé cette courbe de DCRX, de la même façon qu'au paragraphe 2.4.2, afin de déterminer la distribution en taille des particules. Celle-ci est présentée sur la figure 26 et est centrée autour de 10 nm ce qui est en bon accord avec les observations réalisées au microscope électronique en transmission.

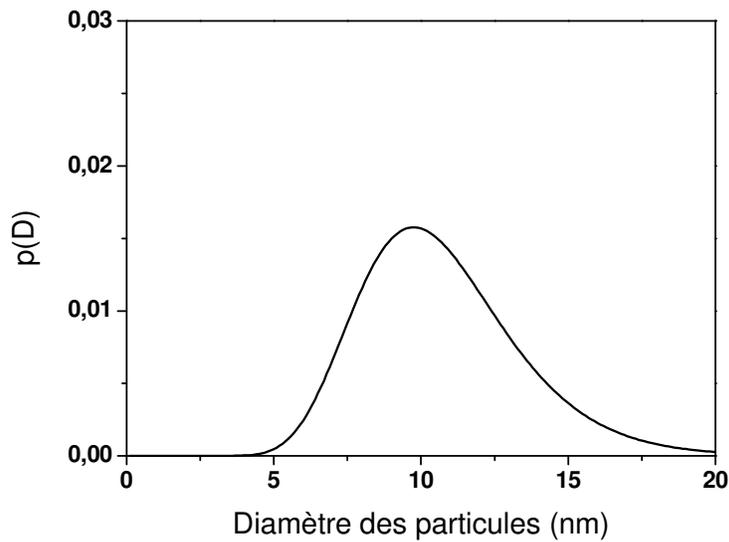


Fig. 26 : distribution en taille des particules de zirconie calculée à partir des données de DCRX.

Après 5h de traitement thermique à 1100°C la microstructure de ces matériaux est donc constituée par une dispersion non aléatoire de nanoparticules sphériques et monocristallines de zirconie tétragonale au sein d'une matrice amorphe de verre de silice.

3. Evolution en fonction de la composition chimique

Nous avons montré précédemment que la microstructure des matériaux de silice – zirconie élaborés par voie sol-gel était très fortement influencée par l'existence d'une séparation de phases préalable à la cristallisation. La composition chimique de ces matériaux est également un paramètre qui risque d'influencer fortement leur microstructure. Pour illustrer cet effet nous avons étudié quatre échantillons de compositions chimiques différentes (détaillées dans le tableau suivant) et ayant subi un traitement thermique de 5h à 1100°C. Ces compositions ont été choisies en accord avec le diagramme binaire de ce système de telle sorte qu'elles soient toutes situées dans la lacune de miscibilité.

Composition n°	mol% SiO ₂	mol% ZrO ₂
1	90	10
2	70	30
3	50	50
4	30	70

Tableau 5 : compositions chimiques étudiées.

Ces matériaux ont tous été préparés par voie sol-gel (cf. chapitre 3) et ont ensuite subi un séchage contrôlé ce qui permet l'obtention d'échantillons monolithiques.

3.1. Résultats expérimentaux

Les diagrammes de diffraction présentés en figure 27 montrent que, quel que soit la composition chimique, la seule phase cristalline est de la zirconite sous forme tétragonale. L'évolution de la largeur des raies de diffraction prouve que, comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 3, pour un traitement thermique donné, la taille des grains de zirconite est fortement influencée par la composition chimique. Plus la teneur en zirconite est importante plus la taille des particules est grande.

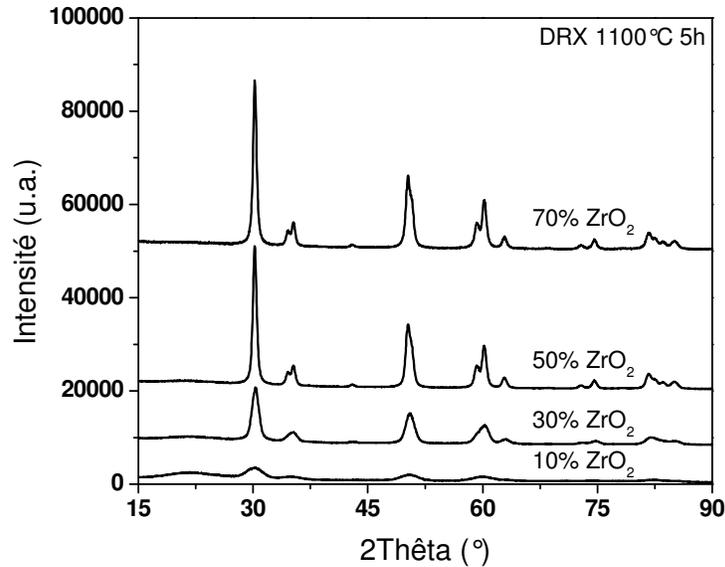


Fig. 27 : évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la composition chimique des xérogels mixtes après une heure de traitement thermique à 1000°C.

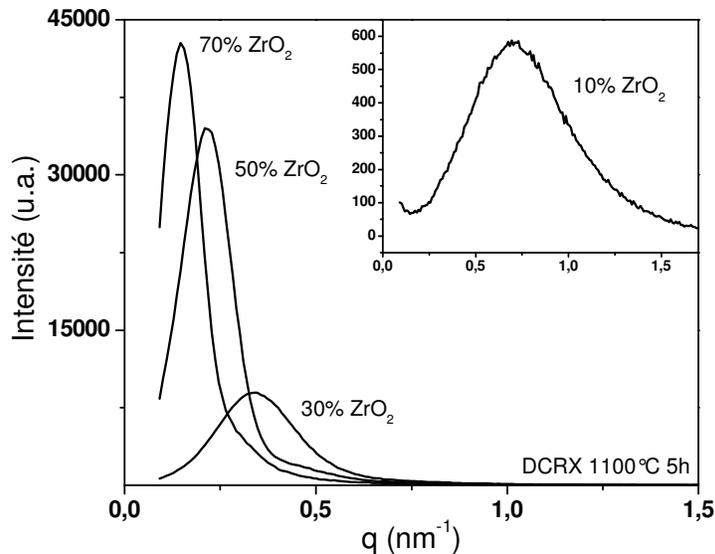


Fig. 28 : évolution des courbes de DCRX en fonction de la composition chimique des xérogels mixtes après une heure de traitement thermique à 1000°C.

On retrouve la même évolution en diffusion centrale des rayons X. Toutes les courbes correspondantes, présentées en figure 28, présentent un maximum d'intensité diffusée pour une valeur non nulle du vecteur de diffusion. La position de ce pic se décale vers les petites valeurs du vecteur de diffusion et l'intensité diffusée totale augmente à mesure que le taux de zircone augmente. Ce qui trahit à la fois l'augmentation de la taille des particules de zircone et de leur fraction volumique.

Pour illustrer la microstructure de ces différents échantillons nous avons réalisé des images de microscopie électronique en transmission. Celles-ci sont présentées en figure 29. Dans tous les cas le système peut être décrit comme particulaire : des grains de zircone sont dispersés dans une matrice amorphe de verre de silice.

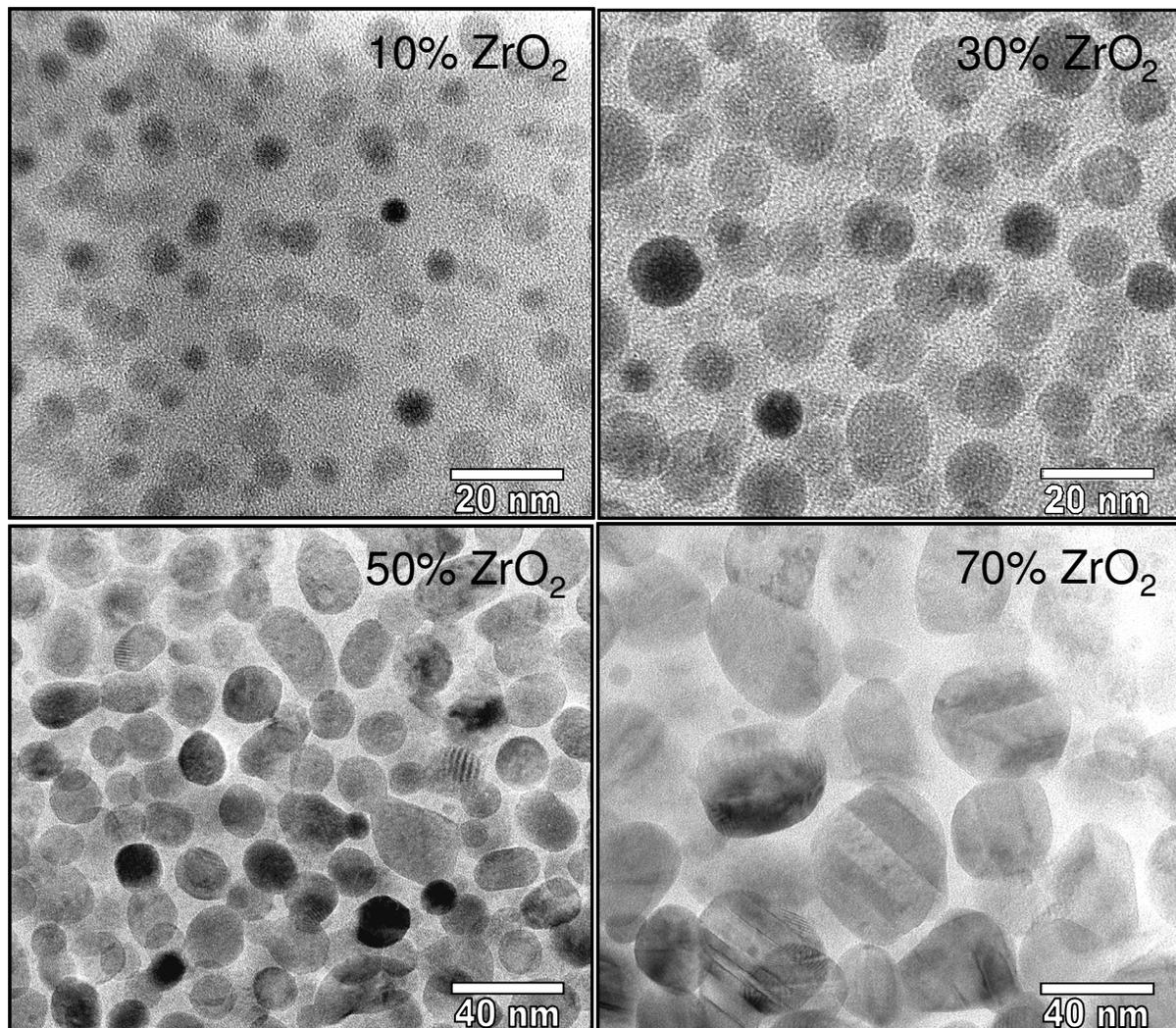


Fig. 29 : images MET obtenues sur des xérogels massifs calcinés 5h à 1100°C.

On remarque que conformément aux observations réalisées en diffraction et diffusion centrale des rayons X la taille moyenne des particules de zircone augmente lorsque la

proportion en zirconium augmente. La croissance de ces particules a pour conséquence la perte progressive de leur caractère sphérique. Pour des teneurs de 50 et 70 % en mole de zircon, les grains ne sont en effet plus sphériques mais ovoïdes.

Enfin il est intéressant de noter que la préparation des échantillons pour leur observation au MET n'est pas sans conséquence. En effet, dans le cas du xérogel mixte contenant 70 % en mole de zircon, contrairement aux données obtenues par diffraction des rayons X, le cliché de diffraction électronique révèle qu'une partie de la zircon s'est transformée en variété monoclinique. Cette transformation a donc eu lieu lors de la préparation de l'échantillon (très certainement lors de l'aminçissement ionique) et elle a pour conséquence la transformation d'un grain tétragonal en plusieurs domaines monocliniques. Ces derniers sont séparés par des macles comme on peut le voir sur la figure 30.

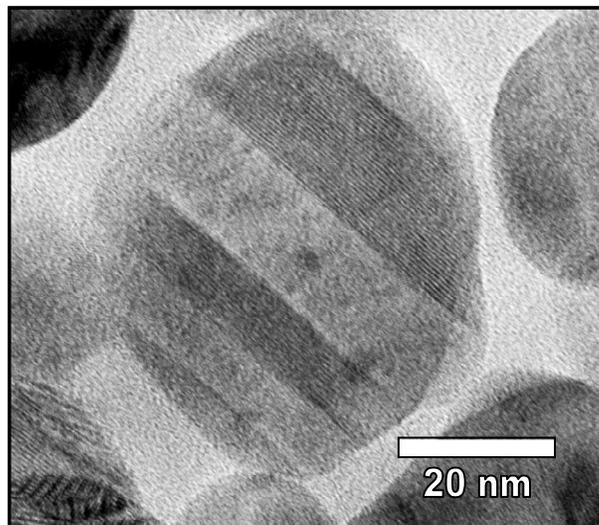


Fig. 30 : maillage d'un grain de zircon.

3.2. Discussion

La microstructure de ces matériaux pour diverses compositions chimiques semble donc très semblable à un facteur d'échelle et de dispersion près. La position dans la lacune de miscibilité semble donc avoir une influence faible sur leur microstructure. Ce qui permet de choisir leur composition chimique sans avoir à se soucier de ce point.

4. Conclusion et perspectives

Nous sommes parvenus, par voie sol-gel et en utilisant une procédure de séchage adaptée, à obtenir des échantillons massifs de silice – zircon. Ce procédé a pu être mis en

œuvre pour une large gamme de compositions chimiques puisque les échantillons synthétisés contiennent entre 10 et 70 % en mole de zircon.

Ces échantillons nous ont permis d'étudier en détail l'évolution de la microstructure d'un xérogel mixte de composition chimique 70 mol% SiO₂ – 30 mol% ZrO₂. Nous avons en particulier mis en évidence l'existence d'une séparation de phases préalable à toute cristallisation. Une microstructure interconnectée, probablement formée par décomposition spinodale, apparaît ainsi dans les échantillons monolithiques traités à basse température (typiquement 600°C). La figure 31 suivante présente schématiquement une telle microstructure, celle-ci est constituée par des domaines respectivement riches en silicium et en zirconium.

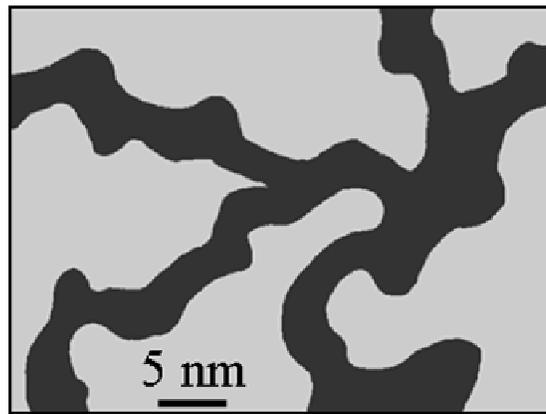


Fig. 31 : représentation schématique de la séparation de phases préalable à toute cristallisation

Cette étude ne traite cependant que des xérogels ayant subi au minimum un traitement thermique à 600°C destiné à éliminer les radicaux organiques présents dans le matériau. L'étude de la gélification des sols mixtes constitue une perspective intéressante pour ce travail car une question reste en suspens, il s'agit d'établir si cette microstructure originale est formée pendant le séchage du gel humide ou si elle préexiste en son sein.

La mise en évidence de cette séparation de phases initiale est le point central de l'étude car cela permet de mieux comprendre l'évolution microstructurale ultérieure du matériau. Une conséquence immédiate de cette séparation de phases est de retarder la cristallisation de la zircon qui se produit alors entre 900 et 1000°C soit à une température supérieure de près 400°C par rapport à celle observée dans le xérogel de zircon^[32]. Comme présenté schématiquement sur la figure 32, autour de 1000°C des nanoparticules de zircon tétragonale cristallisent dans la zone enrichie en cet élément précédemment formée par séparation de

phases. Ce mécanisme de cristallisation original a pour conséquence une très grande homogénéité en taille pour les particules ainsi formées.

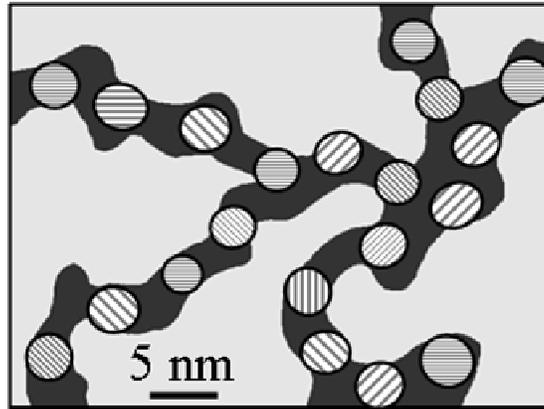


Fig. 32 : cristallisation de nanoparticules de zircone tétragonale dans la zone riche en zircone précédemment formée par séparation de phases.

Il en résulte une microstructure constituée par une dispersion non aléatoire et très homogène de nanoparticules sphériques de zircone, de variété tétragonale, dans une matrice amorphe riche en silice. Pour des recuits ultérieurs à plus haute température on assiste à la croissance de ces nanoparticules par un mécanisme de coalescence pure. La zircone tétragonale restant la seule phase cristalline présente et cela jusqu'à très haute température (typiquement 1400°C). La microstructure finale de ces matériaux est représentée de façon schématique sur la figure 33.

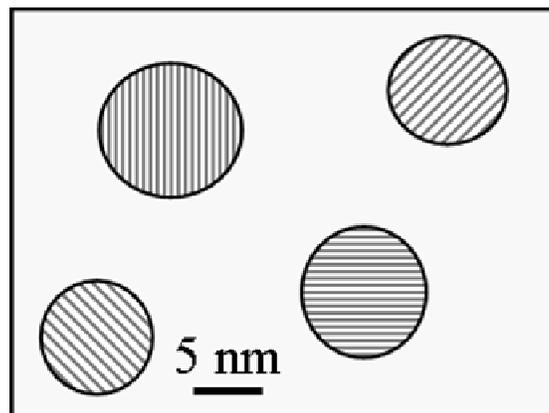


Fig. 33 : matériau composite nanostructuré.

Un tel mécanisme, pour lequel la taille et la distribution spatiale de particules cristallines sont contrôlées à la fois par les textures formées par séparation de phases et par le traitement thermique, constitue une très intéressante méthode pour contrôler la microstructure de matériaux nanostructurés.

Nous avons ensuite étendu le cadre de cette étude à une gamme de matériaux dont la teneur en zirconium variait entre 10 et 70% en mole. Ces compositions restent cependant à l'intérieur de la lacune de miscibilité existant au sein du diagramme binaire silice – zircon afin qu'une séparation de phases puisse s'y produire. La microstructure de ces matériaux a été comparée après un traitement thermique à haute température, en l'occurrence 1100°C pendant 5h. Dans tous les cas on retrouve des grains de zircon dispersés dans une matrice amorphe de verre de silice. L'augmentation du taux de zircon étant simplement responsable de la croissance de ces particules. La microstructure des différents xérogels mixtes est au final très semblable, à un facteur d'échelle et de dispersion près. La position dans la lacune de miscibilité semble donc avoir seulement une influence faible sur la microstructure des matériaux. Ce qui permet de choisir leur composition chimique sans avoir à se soucier de ce point et valide la reproductibilité de la méthode basée sur les séparations de phases comme moyen de contrôler la nanostructure des matériaux élaborés par voie sol-gel.

Chapitre 5 : Applications et perspectives

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent la possibilité de synthétiser, par voie sol-gel et en exploitant des mécanismes de séparation de phases, des nanocomposites dans le système mixte silice – zircon. Nous sommes ainsi parvenus à contrôler la taille, la distribution en taille et la dispersion de nanoparticules de zircon tétragonale au sein d'une matrice dense de verre de silice.

Nous allons dans ce chapitre essayer d'élargir le champ d'application de cette technique en l'appliquant dans plusieurs cas particuliers avec comme idée directrice l'application à des matériaux pour l'optique. Dans ce contexte, nous sommes tout d'abord intéressés au cas des couches minces de silice – zircon afin de déterminer si les résultats précédents restaient valables dans ce cas particulier. Nous nous sommes ensuite concentrés sur la fonctionnalisation de ces matériaux à travers l'étude des systèmes $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$ et $ZnO - SiO_2$.

1. Application aux couches minces

1.1. Introduction

La réalisation de couches minces de matériaux oxydes représente un enjeu industriel majeur car leurs applications potentielles couvrent un domaine très large : de la microélectronique aux barrières thermiques en passant par des dépôts protecteurs. Les matériaux optiquement actifs ne font pas exception à la règle et c'est également de cette façon qu'ils sont la plupart du temps intégrés aux dispositifs.

La voie sol-gel est une technique à la fois simple et peu onéreuse pour réaliser des couches minces. Il est donc légitime de s'intéresser à la question de la réalisation de couches minces dans le système binaire silice – zircon par cette technique. L'objectif de cette étude est double, il s'agit d'une part d'en démontrer la faisabilité et d'autre part de savoir si la microstructure des dépôts ainsi réalisés est similaire à celle des matériaux massifs.

1.2. Réalisation des couches minces

La réalisation de films minces à partir de précurseurs en solution se fait à travers le dépôt sur un substrat d'une solution stable. Cette dernière est ensuite transformée en gel par hydrolyse de surface et variation brutale de la concentration. Deux techniques de dépôt existent. La première, dite par « centrifugation » ou « spin-coating » consiste à déposer une goutte de sol précurseur au centre d'un substrat préalablement mis en rotation à grande vitesse. Le liquide est réparti sur la surface du substrat par le biais de la force centrifuge et l'excédent de liquide est évacué par le même mécanisme. L'épaisseur des couches obtenues est liée à la viscosité du sol et à la vitesse de rotation du substrat.

La deuxième technique est le « trempé » ou « dip-coating ». En accord avec des travaux antérieurs, réalisés au sein du laboratoire, sur les couches minces de zircone^[34, 36, 37] par voie sol-gel, c'est cette technique que nous avons utilisée pour la réalisation de films minces de silice – zircone. Le principe de base de cette technique est extrêmement simple : le substrat est trempé dans le sol, selon la direction verticale, puis retiré à vitesse constante (U). Ce mouvement entraîne une couche de liquide. L'évaporation provoque alors une augmentation locale de la concentration en alcoxydes et la formation d'un réseau par agrégation, le schéma présenté en figure 1 illustre la réalisation d'une couche mince par cette technique. L'épaisseur du dépôt dépend essentiellement de la viscosité et de la concentration du sol ainsi que de la vitesse de tirage U .

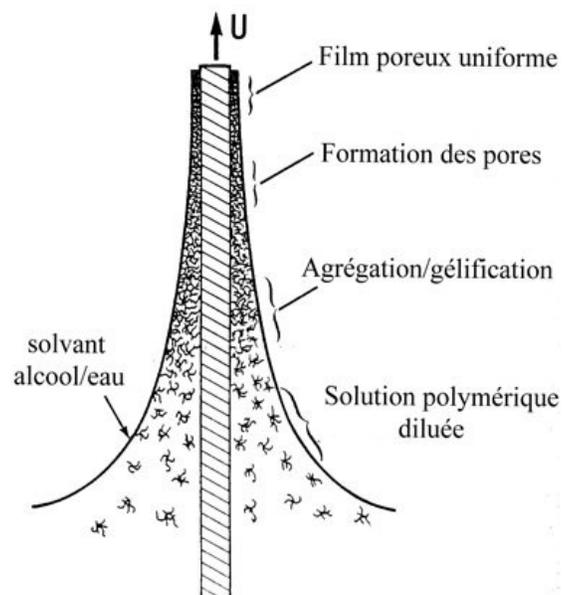


Fig. 1 : schéma du processus de dépôt par trempé d'après^[157].

1.3. Couches minces de silice – zircone sur substrat de saphir

Le sol précurseur est, de la même façon que lors de la réalisation de matériaux massifs, constitué de tétraéthyl-orthosilicate, de n-propoxyde de zirconium et d'acétylacétone. Pour simplifier cette étude nous nous sommes, tout comme pour les échantillons massifs, intéressés plus particulièrement au système binaire de composition chimique 70 mol% SiO₂ – 30 mol% ZrO₂. La réalisation pratique des couches minces suit la procédure présentée sur la figure 2.

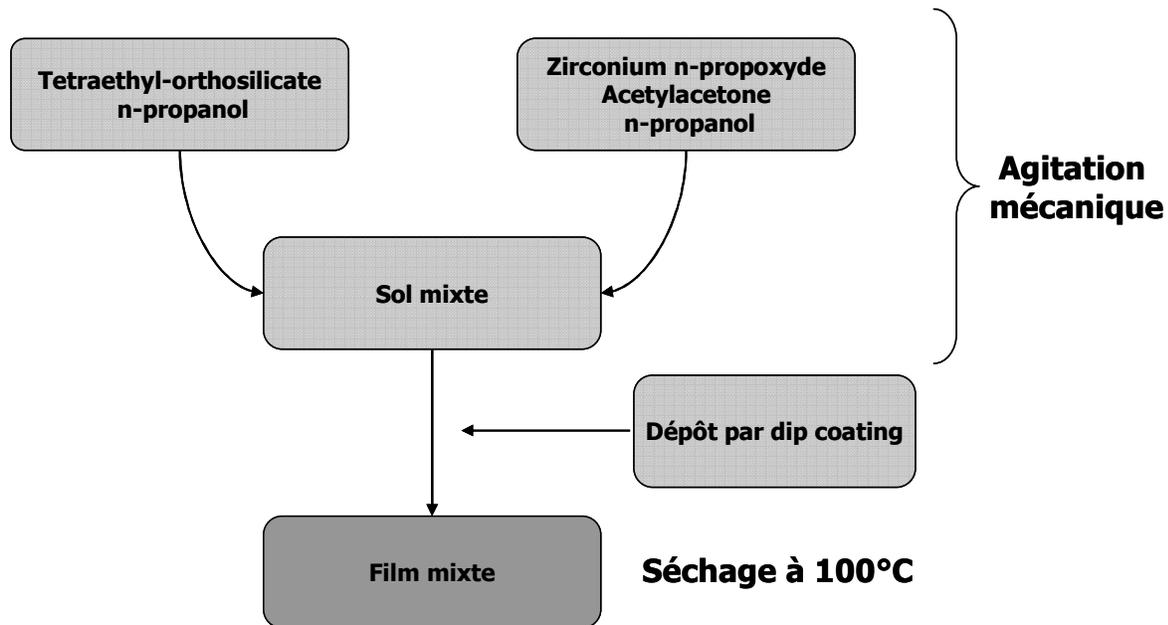


Fig. 2 : réalisation de films minces mixtes par trempé.

Afin de pouvoir aisément comparer les résultats obtenus sur les couches minces avec ceux présentés précédemment sur les xérogels massifs nous avons choisi d'utiliser, pour la réalisation de nos dépôts, un sol précurseur de même concentration que précédemment. A savoir une concentration totale en alcoxydes de 0,5 mol/L.

Les substrats utilisés lors de cette étude sont des monocristaux d'alumine de dimensions 1x1x0,5 cm³ et taillés parallèlement aux plans (11 $\bar{2}$ 0). Ces substrats sont, préalablement au dépôt, nettoyés par des immersions successives dans des solutions d'acétone, d'alcool et d'eau osmosée, le tout sous agitation ultrasonore.

Le dépôt se fait par trempé et retrait dans le sol précurseur à la vitesse de 100 mm/min. On arrête la remontée du substrat à environ 1cm au-dessus de la surface du sol, afin que le début du séchage se fasse dans l'atmosphère du sol. Après un séchage en étuve à 100°C les dépôts ainsi réalisés sont continus et non fissurés. Les échantillons ainsi élaborés sont ensuite

caractérisés par réflectométrie des rayons X afin de déterminer leur épaisseur. La figure 3 présente l'une de ces courbes.

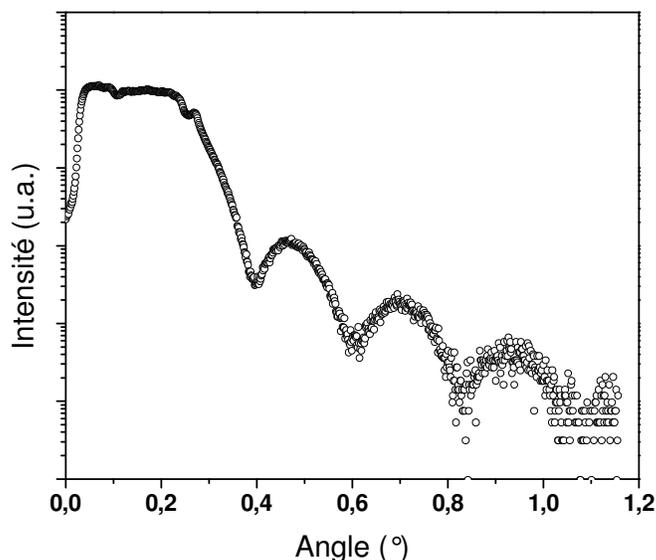


Fig. 3 : courbe de réflectométrie d'une couche de silice-zircone réalisée sur un substrat en alumine avec un sol de concentration 0.5 mol/L.

Les couches ainsi obtenues ont une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres en cru. Nous allons maintenant nous intéresser au comportement thermique de cette couche. En accord avec les résultats précédents concernant le xérogel massif, l'évolution microstructurale de cette couche a été étudiée après des traitements thermiques successifs à 600 et 1000°C.

1.3.1. Résultats expérimentaux à basse température : 600°C

Après un recuit de 1 heure à 600°C, la couche conserve un très bon aspect de surface et demeure continue. A l'aide de la réflectométrie des rayons X nous avons établi que l'épaisseur de la couche est alors d'environ 10 nm. Le départ des radicaux organiques est donc responsable d'une réduction assez importante de l'épaisseur de la couche puisque celle-ci est divisée par deux.

La diffraction des rayons X indique que la couche demeure amorphe après un traitement thermique d'une heure à 600°C. Ce résultat est identique à celui mis en évidence pour les xérogels massifs de même composition chimique. L'étude de cet échantillon par diffusion centrale des rayons X en incidence centrale ne nous a pas apporté d'informations supplémentaires. En particulier nous n'avons pas pu mettre en évidence, contrairement au cas des xérogels massifs, l'existence d'un maximum d'intensité diffusée pour une valeur non nulle du vecteur de diffusion. Il est donc difficile de conclure quant à la microstructure de la

couche dans cet état. En effet, l'absence de ce pic ne signifie pas nécessairement que le matériau est homogène à une échelle nanométrique car des aléas expérimentaux peuvent nous empêcher de le détecter. Cela peut avoir deux origines distinctes :

- Dans le xérogel massif ce maximum était déjà assez faible, dans le cas d'une couche mince, malgré la géométrie employée, la quantité de matière diffusante est considérablement réduite d'où un très mauvais rapport signal sur bruit.
- La géométrie du montage empêche l'observation des petites valeurs du vecteur de diffusion par un phénomène d'ombrage.

En définitive après une heure de traitement thermique à 600°C la couche mince est amorphe et continue. Sa microstructure reste cependant assez incertaine même si l'on peut supposer qu'elle est identique à celle du xérogel massif.

1.3.2. Microstructure des couches minces après un traitement thermique à 1000°C

Après 1h de traitement thermique à 1000°C la couche mince mixte est continue et son épaisseur est estimée à 8 nm par réflectométrie des rayons X. Nous avons ensuite étudié cet échantillon par diffraction des rayons X. Pour cela nous avons tout d'abord réalisé un diagramme sous incidence rasante ($\omega=0,5^\circ$). Le diagramme ainsi obtenu est présenté sur la figure 4. Il présente un ensemble de pics qui correspondent à ceux de la zircone tétragonale. La faible intensité des pics de diffraction est liée à la faible quantité de matière diffractante.

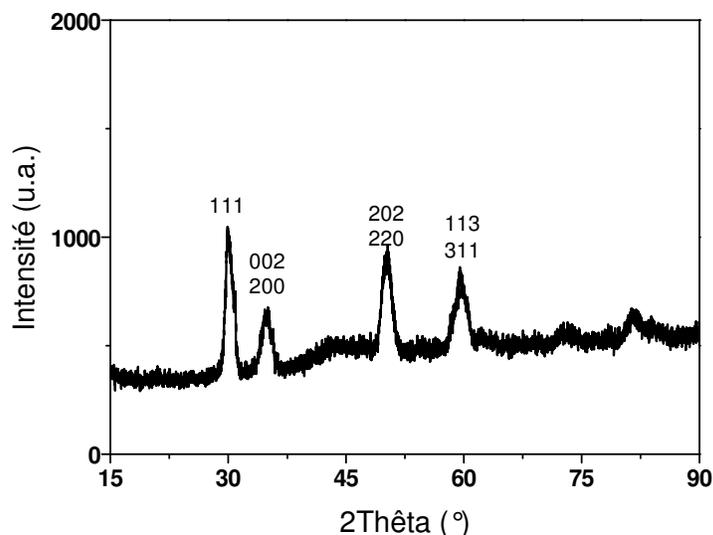


Fig. 4 : diagramme de diffraction réalisé en incidence rasante sur une couche mince mixte déposée sur un substrat en alumine et traitée thermiquement pendant 1h à 1000°C.

On remarque également sur ce diagramme que les intensités relatives des différentes raies de la zirconne ne sont pas en accord avec celles reportées dans la fiche JCPDS (17 – 923) de la zirconne tétragonale. Un tel phénomène se produit notamment lorsqu'il existe des orientations préférentielles au sein de l'échantillon. En accord avec des travaux antérieurs sur les couches minces de zirconne^[34, 36, 37], on peut se demander si une partie de la zirconne n'est pas orientée par rapport au substrat. Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des diagrammes de diffraction sous des angles d'incidence égaux aux angles de Bragg de certaines familles de plans denses de la zirconne, en se basant sur les résultats obtenus au sein du laboratoire sur les couches minces de zirconne nous avons choisi les familles (111) et (200). Les pics mesurés sont alors dus aux seuls cristaux ayant ces familles de plans parallèles à l'interface. Ces différents diagrammes sont reportés en figure 5.

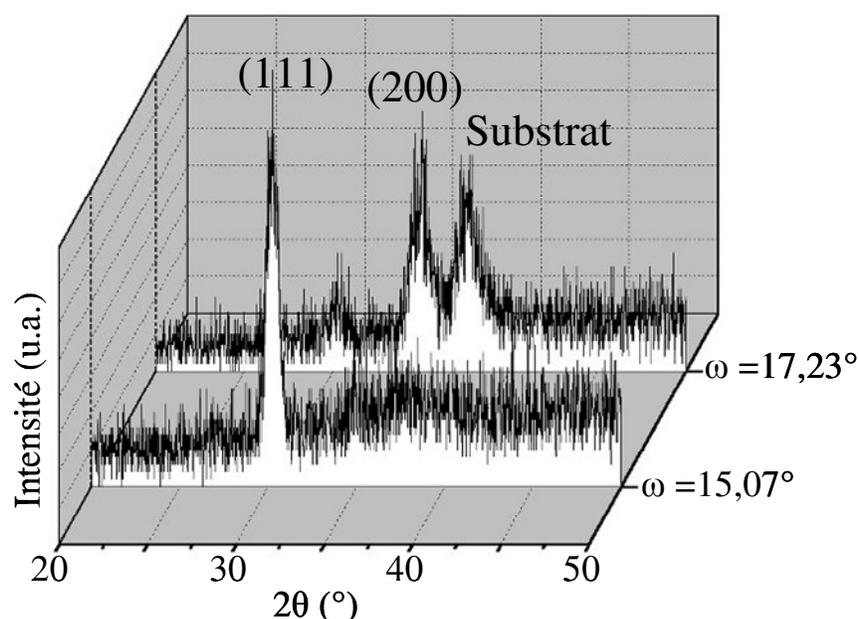


Fig. 5 : diagramme de diffraction réalisé à diverses incidences sur une couche mince mixte déposée sur un substrat en alumine et traitée thermiquement pendant 1h à 1000°C .

En éclairant l'échantillon sous l'angle de Bragg théorique de la famille (111) de la zirconne tétragonale ($\theta=15,07^\circ$), un pic apparaît à $2\theta=30,14^\circ$. De même, en se plaçant autour de 17° il apparaît un pic correspondant à la famille de plan (200). Le pic qui apparaît dans ce cas à $37,68^\circ$ est caractéristique du substrat monocristallin.

En définitive après un traitement thermique de 1h à 1000°C , il existe au sein de la couche continue des grains nanométriques de zirconne tétragonale. A partir des données de diffraction des rayons X en incidence rasante, il est possible d'évaluer la taille de ces particules. Il apparaît que les particules de zirconne font une dizaine de nanomètre direction

soit environ l'épaisseur de la couche. Les grains sont en partie orientés par rapport au substrat, leurs familles de plans (111) et (002) sont alors parallèles à la surface du substrat, donnant lieu à un début de texture.

Nous avons réalisé des observations au microscope électronique en transmission d'un morceau de cet échantillon en vue plane. Les images correspondantes sont présentées sur la figure 6.

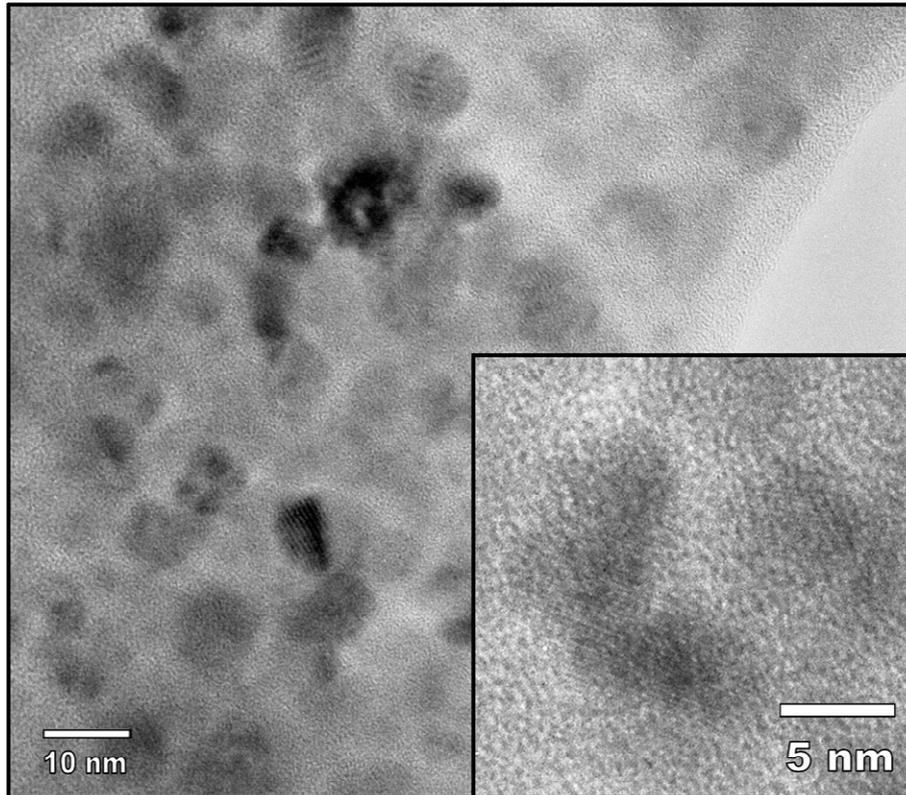


Fig. 6 : observation au MET en vue plane d'une couche mixte déposée sur un substrat en alumine et traitée thermiquement pendant 1h à 1000°C.

Ces clichés mettent en évidence la dispersion au sein de la couche de cristaux de zirconite tétragonale mesurant environ une dizaine de nanomètres de diamètre dans le plan de la couche.

Nous avons enfin caractérisé cette couche par diffusion centrale des rayons X en incidence rasante. La courbe présentée en figure 7 a été réalisée avec un angle d'incidence de $0,3^\circ$. Cette courbe présente un maximum d'intensité pour un vecteur de diffusion non nul $q_m=0,3 \text{ nm}^{-1}$. Un tel pic est caractéristique de la présence d'une longueur de corrélation au sein de l'échantillon. Dans ce cas, il est attribué à la distance moyenne entre les particules de zirconite tétragonale. La valeur trouvée, $D_m=2\pi/q_m=21 \text{ nm}$, est en bon accord à la fois avec les

mesures effectuées par diffraction des rayons X et avec les observations réalisées au MET. Cette courbe est tout à fait similaire à celle obtenue sur un xérogel massif de même composition et ayant subi le même traitement thermique. Validant ainsi l'hypothèse faite précédemment et selon laquelle la microstructure des couches minces serait analogue à celle des échantillons massifs.

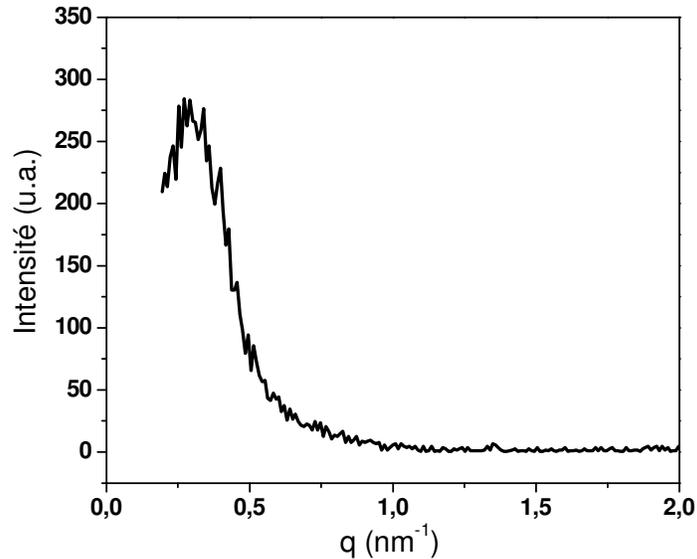


Fig. 7 : courbe de DCRXIR d'une couche mixte déposée sur un substrat en alumine et traitée thermiquement pendant 1h à 1000°C.

1.4. Discussion et conclusion

En définitive nous sommes parvenus à élaborer, par voie sol-gel, des couches minces mixtes de bonne qualité dans le système binaire silice – zircone. L'évolution de la microstructure de ces dépôts, en fonction des conditions de traitement thermique, semble très similaire à celle des matériaux massifs de même composition chimique. La mise en évidence directe de l'existence d'une séparation de phases amorphe préalable à la cristallisation n'a pas pu être réalisée pour des raisons expérimentales.

La présence du substrat induit un certain nombre de particularités. Ainsi les particules sont à la fois d'une taille plus importante et plus espacées les unes des autres dans le film mince qu'elles ne l'étaient dans le massif. Ce qui se traduit en pratique par des raies de diffraction des rayons X moins larges et par un décalage de la position du maximum de diffusion vers les petites valeurs du vecteur de diffusion. De surcroît la présence du substrat entraîne une orientation progressive des grains de zircone selon les familles de plans (111) et (200) et cela parallèlement à la surface du substrat. Ce phénomène est bien connu au

laboratoire dans le cas des couches minces de zirconium^[34, 36, 37]. On peut penser que cette texturation va augmenter avec la croissance des particules de zirconium pour que, au final, tous les grains soient épitaxiés sur le substrat.

2. Le système ternaire $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$

La zirconium pure est un matériau qui n'est pas optiquement actif, il est cependant bien connu^[15-19] que son dopage par une terre rare lui confère des propriétés de photoluminescence. Partant de ce principe nous nous sommes interrogés sur la possibilité de réaliser ce dopage dans le cadre des matériaux mixtes que nous avons développés. Il s'agit en particulier d'établir si ce dopage modifie la microstructure de ces matériaux.

Pour réaliser ce dopage nous avons choisi l'oxyde d'euporium parce qu'il forme une solution solide avec la zirconium^[81, 82] et parce qu'il constitue un dopant classique dans le cadre de matériaux luminescents^[19, 20, 24, 28, 29, 158].

Dans cette étude nous nous sommes tout d'abord intéressés à la synthèse, par voie sol-gel, de zirconium dopée à l'euporium, puis nous avons étudié la microstructure de xérogels dans le système ternaire $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$.

2.1. Solution solide zirconium – oxyde d'euporium

2.1.1. Synthèse

La synthèse de poudres de zirconium dopée à l'oxyde d'euporium a été réalisée par voie sol-gel en utilisant respectivement du n-propoxyde de zirconium et du chlorure d'euporium comme précurseurs. Elle a été réalisée dans des conditions analogues à celles décrites au chapitre 3 pour des composés mixtes précurseurs de silice – zirconium. La composition des sols utilisés dans le cadre de cette étude est la suivante : la concentration totale en éléments métalliques ($C=[Zr]$ dans ce cas) est fixée à 0,5, le taux de complexation du précurseur de zirconium ($R=[acac]/[Zr]$) est de 0,7, la quantité d'eau ajoutée au mélange ($W=[H_2O]/[Zr]$) est de 10 et enfin le taux de dopage de la zirconium est fixé à 4% molaire en ions Eu^{3+} soit 3% molaire en oxyde Eu_2O_3 . L'organigramme présenté en figure 8 résume les différentes étapes de l'élaboration de ces xérogels.

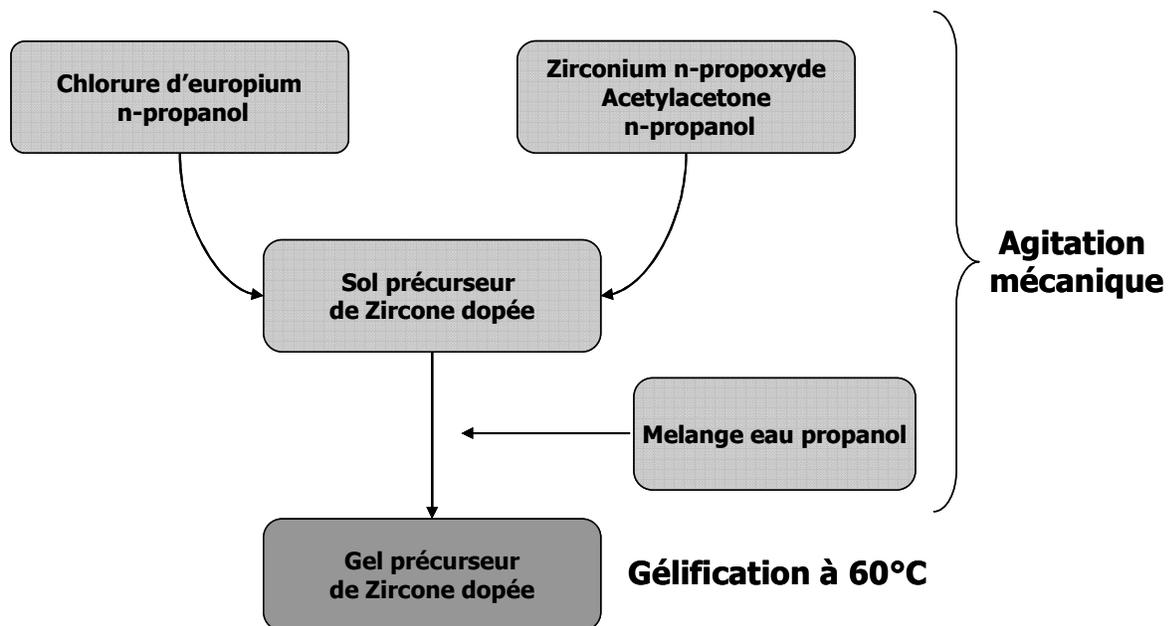


Fig. 8 : préparation de xérogels précurseurs de zirconium dopé à l'oxyde d'euporium.

2.1.2. Formation d'une solution solide zirconium – oxyde d'euporium

Les figures 9 et 10 présentent respectivement l'évolution des diagrammes de diffraction d'un xérogel de zirconium dopé et non dopé en fonction de sa température de calcination.

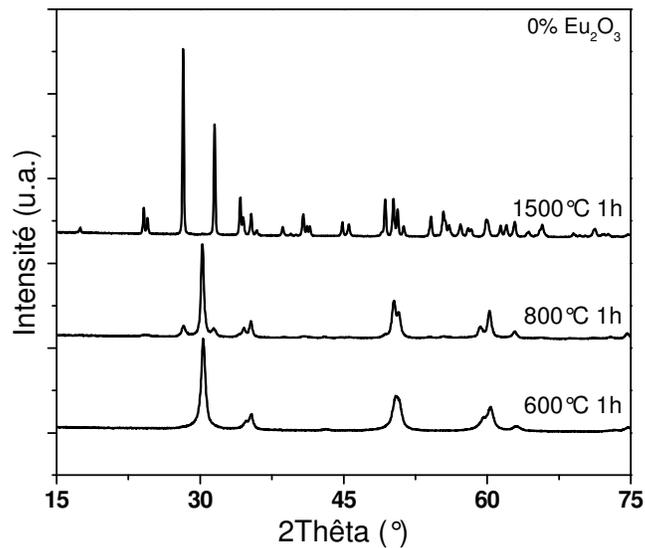


Fig. 9 : évolution des diagrammes de diffraction d'un xérogel précurseur de zirconium en fonction de la température de calcination.

Dans le cas de la zirconium pure, conformément à la bibliographie^[32] c'est des grains de zirconium tétragonale qui apparaissent en premier. Lorsque la température de calcination augmente la croissance des particules de zirconium est à l'origine de leur transformation progressive en phase monoclinique stable. Après un traitement d'une heure à 1500°C cette phase est la seule présente.

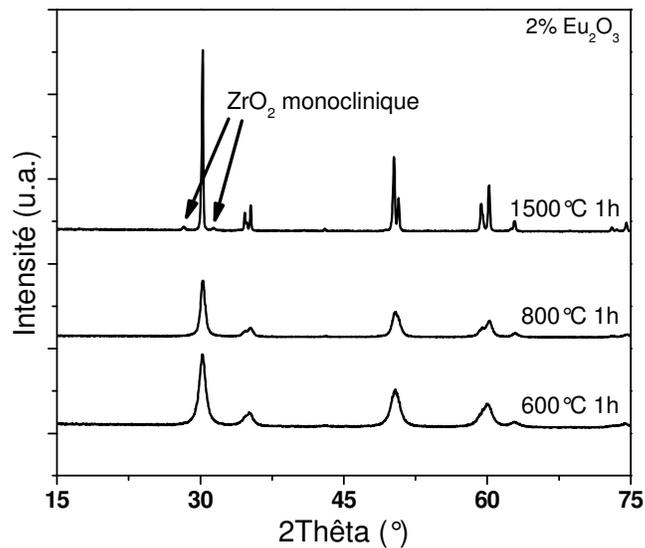


Fig. 10 : évolution des diagrammes de diffraction d'un xérogel précurseur de zircone dopée en fonction de la température de calcination.

L'incorporation d'oxyde d'euporium au gel de zircone n'entraîne pas l'apparition de phases secondaires. Ainsi après un traitement thermique d'une heure à 600°C la seule phase en présence est, comme dans le cas non dopé, la zircone sous forme tétragonale métastable. Cette phase reste stable jusqu'à haute température et un traitement thermique d'une heure à 1500°C ne provoque l'apparition que de quelques traces de zircone monoclinique (figure 10).

Nous avons donc réussi, par voie sol-gel à créer une solution solide zircone – oxyde d'euporium. Il résulte de cette mise en solution solide une stabilisation de la zircone sous sa forme tétragonale jusqu'à haute température. On retrouve ici un résultat analogue à celui déjà largement observé avec l'oxyde d'yttrium dont la structure est voisine de celle de l'oxyde d'euporium. En définitive la voie sol-gel nous a permis de réaliser facilement le dopage de la zircone par l'oxyde d'euporium.

2.2. Le système ternaire $ZrO_2 - Eu_2O_3 - SiO_2$.

2.2.1. Synthèse

Les gels ternaires précurseurs de zircone, oxyde d'euporium et silice ont été obtenus de façon analogue à ceux précurseurs de zircone – silice et comme présenté au chapitre 3. L'organigramme présenté en figure 11 résume les différentes étapes de l'élaboration de ces xérogels.

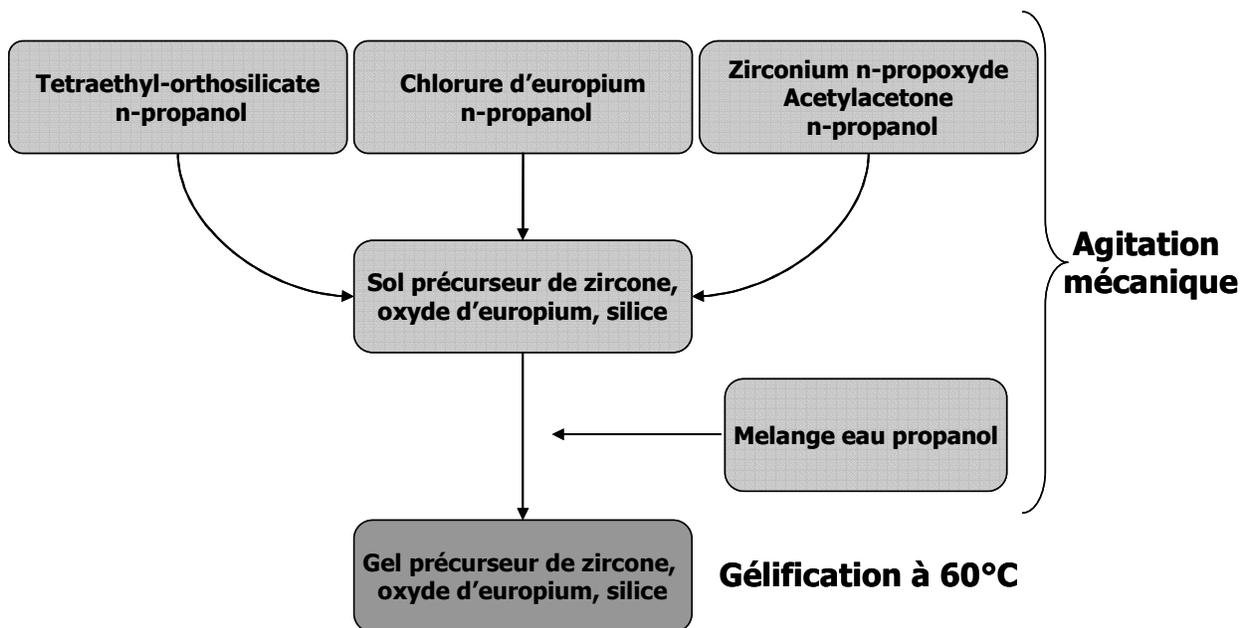


Fig. 11 : préparation de xérogels précurseurs de zirconie, oxyde d'euporium, silice.

Dans cette partie nous nous sommes basés sur la composition chimique étudiée en détail lors du chapitre 4. A savoir le mélange de composition 70 mol% SiO_2 – 30 mol% ZrO_2 . Le dopage est réalisé par ajout de 4% molaire de chlorure d'euporium (soit 2% en oxyde Eu_2O_3) par rapport à la quantité de zirconium présente dans le mélange. Les paramètres du sol sont la concentration totale en alcoxydes, $C=[\text{Zr}(\text{OPr})_4]+[\text{Si}(\text{OEt})_4]=0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, le taux d'hydrolyse $W=[\text{eau}]/[\text{alcoxydes}]=10$, le taux de complexation $R=[\text{acac}]/[\text{Zr}(\text{OPr})_4]=0,7$ et le ratio molaire de dopage $x=[\text{Eu}_2\text{O}_3]/[\text{ZrO}_2]=0$ ou 2 mol%.

2.2.2. Microstructure des xérogels mixtes dopés.

La microstructure des xérogels mixtes dopés a été caractérisée par diffraction des rayons X, diffusion centrale des rayons X et microscopie électronique en transmission. Dans tous les cas le xérogel mixte non dopé nous sert de référence.

Comme on peut le constater sur les figures 12 et 13, après un traitement thermique d'une heure à 600°C la microstructure des xérogels dopés ou non est très similaire. Dans les deux cas le xérogel est amorphe et sa microstructure n'est pas homogène à une échelle nanométrique.

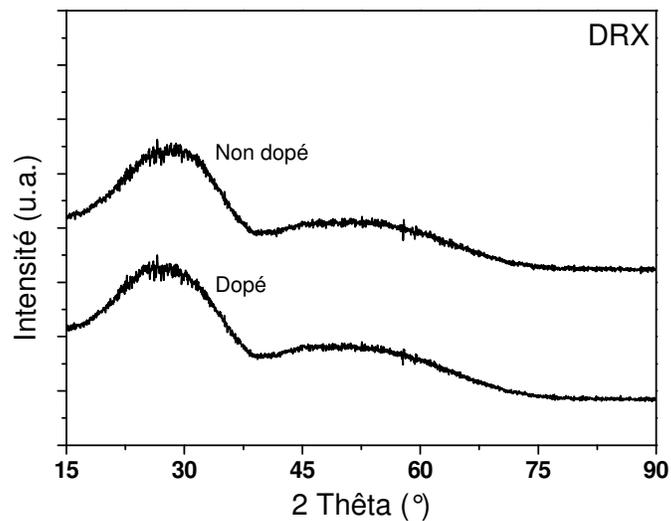


Fig. 12 : diagrammes de diffraction des rayons X de xérogels mixtes dopés ou non et ayant subi un traitement thermique d'une heure à 600°C. Les diagrammes sont décalés pour faciliter la lecture.

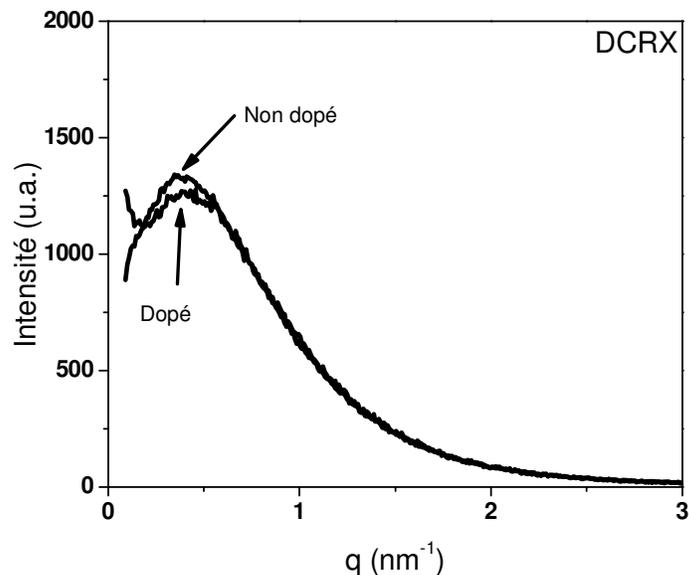


Fig. 13 : courbes de DCRX de xérogels mixtes dopés ou non et ayant subi un traitement thermique d'une heure à 600°C.

La figure 14 présente les diagrammes de diffraction obtenus sur des xérogels mixtes dopés ou non après des traitements thermiques dont la température varie entre 600 et 1300°C. Pour toute cette gamme de traitements thermiques aucun effet du dopage n'a pu être observé. Dans les deux cas la cristallisation n'intervient qu'entre 900 et 1000°C et c'est de la zirconite tétragonale qui se forme. Cette phase restant stable jusqu'à haute température (typiquement au-delà de 1300°C). Il en résulte une microstructure originale constituée par une dispersion de nanoparticules de zirconite au sein d'une matrice de silice amorphe.

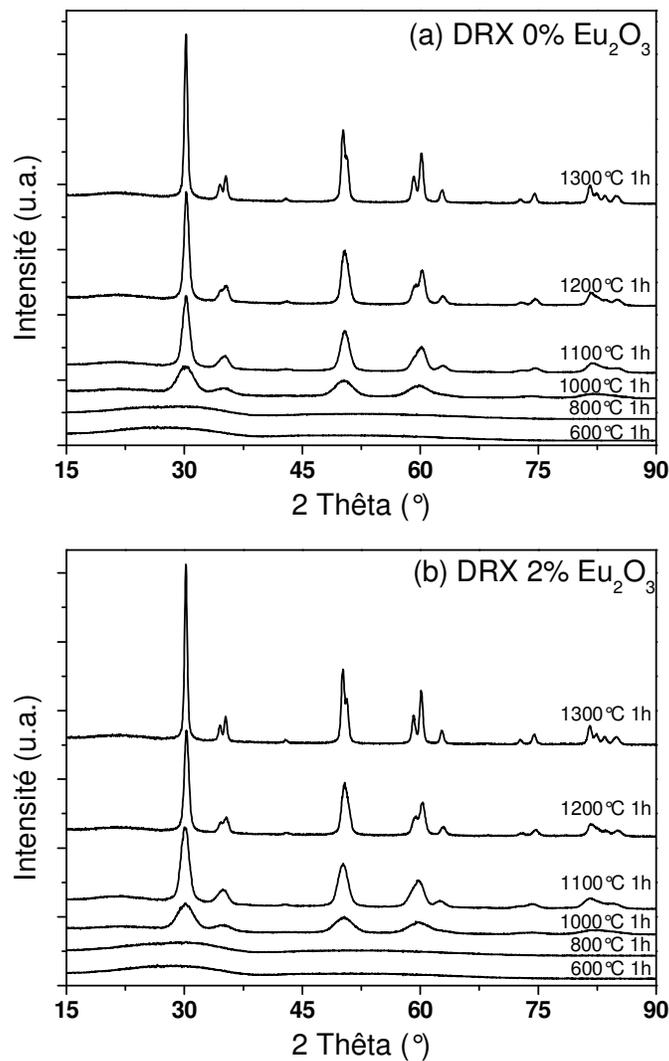


Fig. 14 : cristallisation d'un gel mixte précurseur de silice et de zircone.
 (a) sans europium, (b) avec europium.

A ce stade de l'étude nous pouvons donc affirmer que le dopage d'un xérogel mixte précurseur de silice – zircone à l'aide d'une terre rare, en l'occurrence l'oxyde d'europium, est possible par voie sol-gel et ne modifie pas la microstructure de ces matériaux.

Les figures 15 et 16 suivantes présentent des observations en microscopie électronique en transmission réalisées sur un xérogel mixte dopé après un traitement thermique de 5h à 1100°C.

Il reste cependant un doute quant à la localisation des ions Eu^{3+} qui peuvent se trouver soit en solution solide dans les grains de zircone nanométrique, soit dispersés au sein de la matrice vitreuse riche en silice.

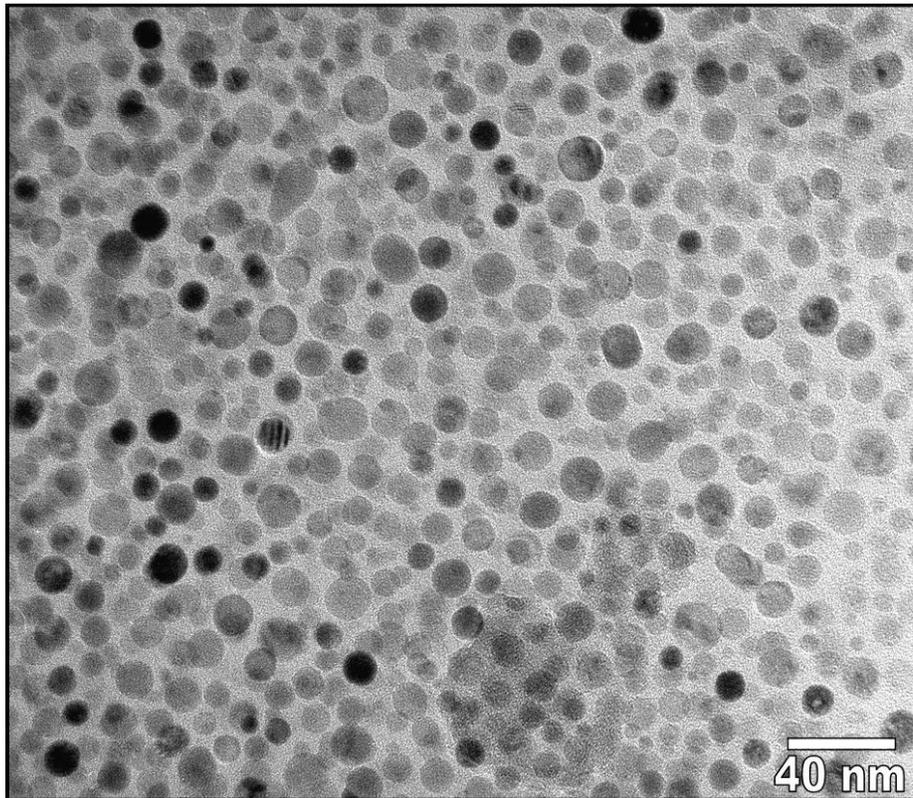


Fig. 15 : image MET obtenue sur un xérogel mixte dopé à l'euprium après un traitement thermique de 5h à 1100°C, vue générale.

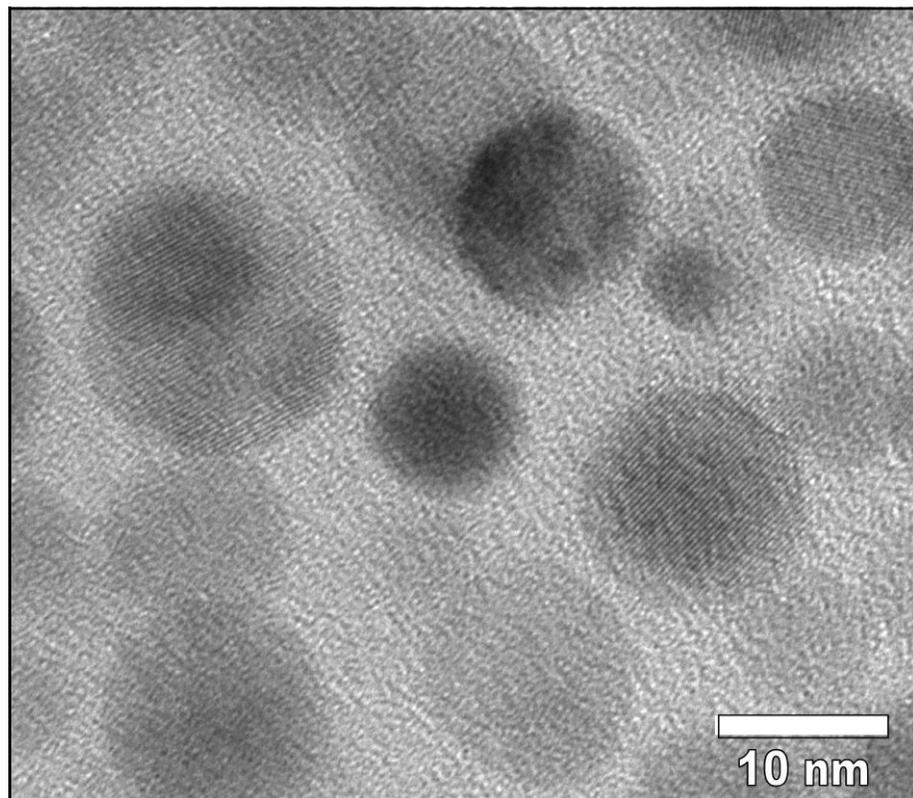


Fig. 16 : image MET obtenue sur un xérogel mixte dopé à l'euprium après un traitement thermique de 5h à 1100°C, vue agrandie.

2.2.3. Contrôle de la microstructure

Nous avons précédemment mis en évidence qu'il était possible par voie sol gel de réaliser des nanocomposites de silice – zircono dopés à l'euporium. Il en résulte une microstructure constituée par une dispersion non aléatoire de nanoparticules de zircono au sein d'une matrice amorphe de silice. Les conditions de traitement thermique permettent de contrôler la taille et la distribution en taille des particules de zircono. Pour illustrer cet effet nous nous sommes basés sur quatre traitements thermiques différents, respectivement 1h à 1000, 1100, 1200 et 1300°C. La figure 17 présente les courbes de DRX et de DCRX obtenues sur ces échantillons.

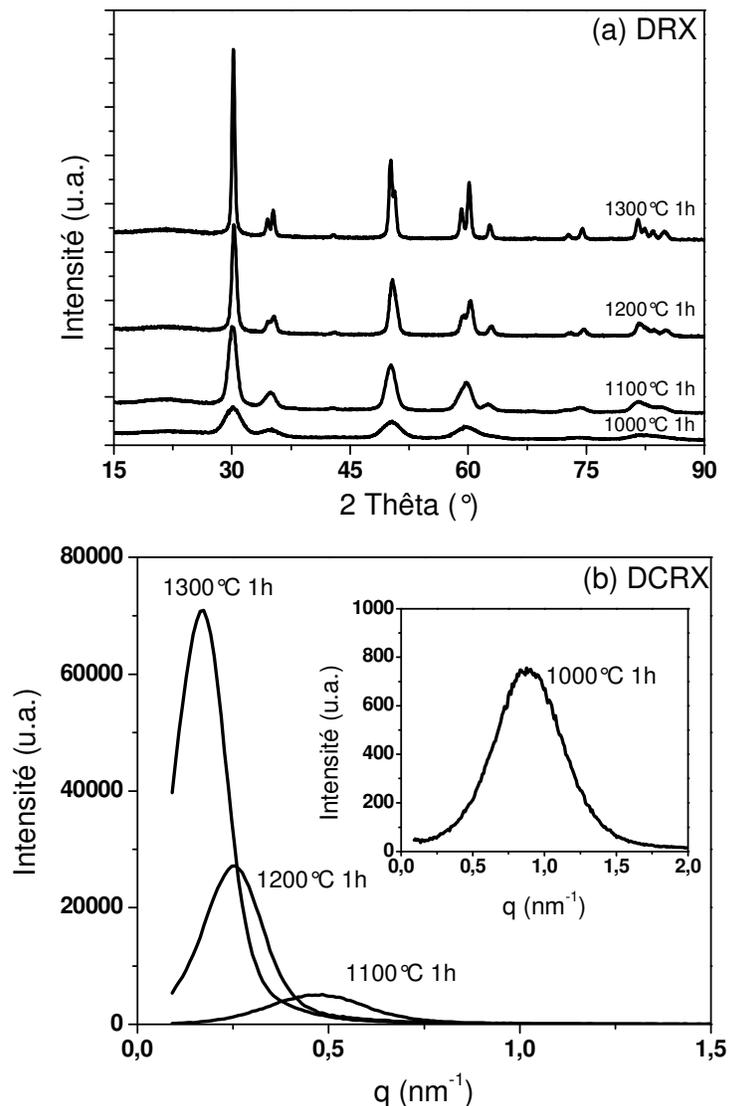


Fig. 17 : xérogels mixtes dopés à l'euporium après des traitements thermiques d'une heure à 1000, 1100, 1200 et 1300°C, (a) DRX (b) DCRX.

Ces deux techniques permettent de suivre la croissance des grains de zircone tétragonale. Pour illustrer la microstructure finale de ce matériau nous avons réalisé des clichés (cf. figure 18) de microscopie électronique en transmission sur un échantillon ayant subi un traitement thermique d'une heure à 1300°C.

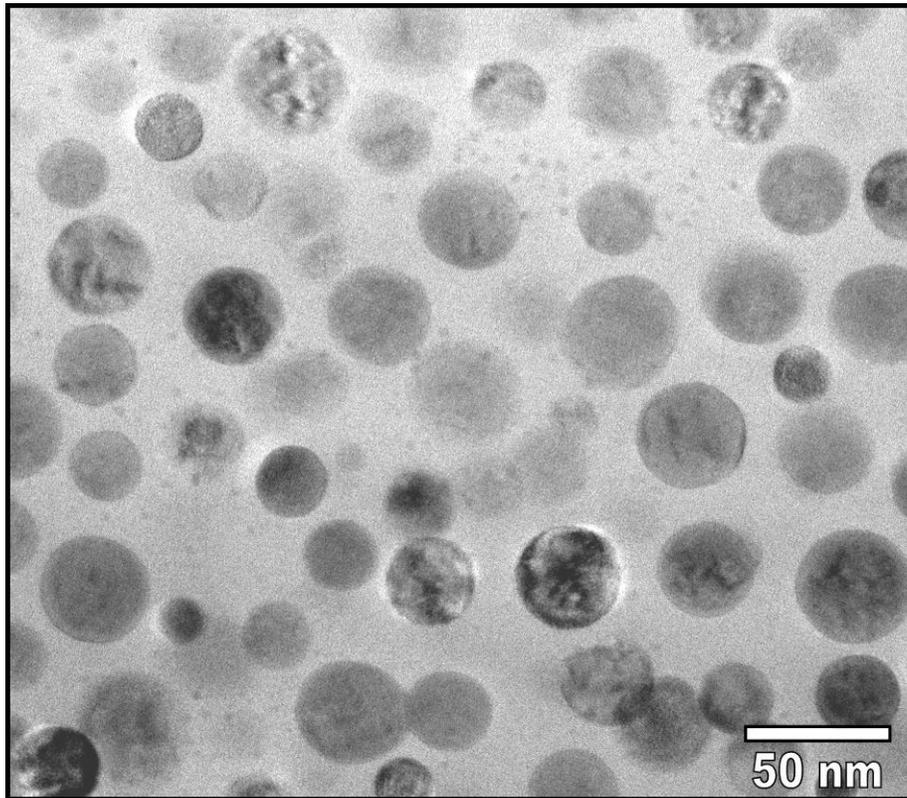


Fig. 18 : image MET obtenue sur un xérogel mixte dopé à l'euporium après un traitement thermique d'une heure à 1300°C.

Comme le montre la figure 18, la microstructure obtenue, après un traitement thermique de une heure à 1300°C est similaire, à un facteur d'échelle près, à celle du xérogel traité thermiquement pendant 5h à 1100°C. Afin de déterminer les évolutions de la taille et de la distribution en taille des particules de zircone, nous avons simulé les données de diffusion et de diffraction des rayons X. Les modèles utilisés sont respectivement de type sphères dures pour la DCRX et un modèle microstructural pour la DRX et sont détaillés au chapitre 2 de ce manuscrit. Dans les deux cas nous avons supposé que les particules de zircone étaient sphériques et que leur distribution en taille était correctement représentée par une fonction de type lognormal. Les distributions en taille ainsi calculées dans ces deux cas sont présentées sur les figures 19a et 19b.

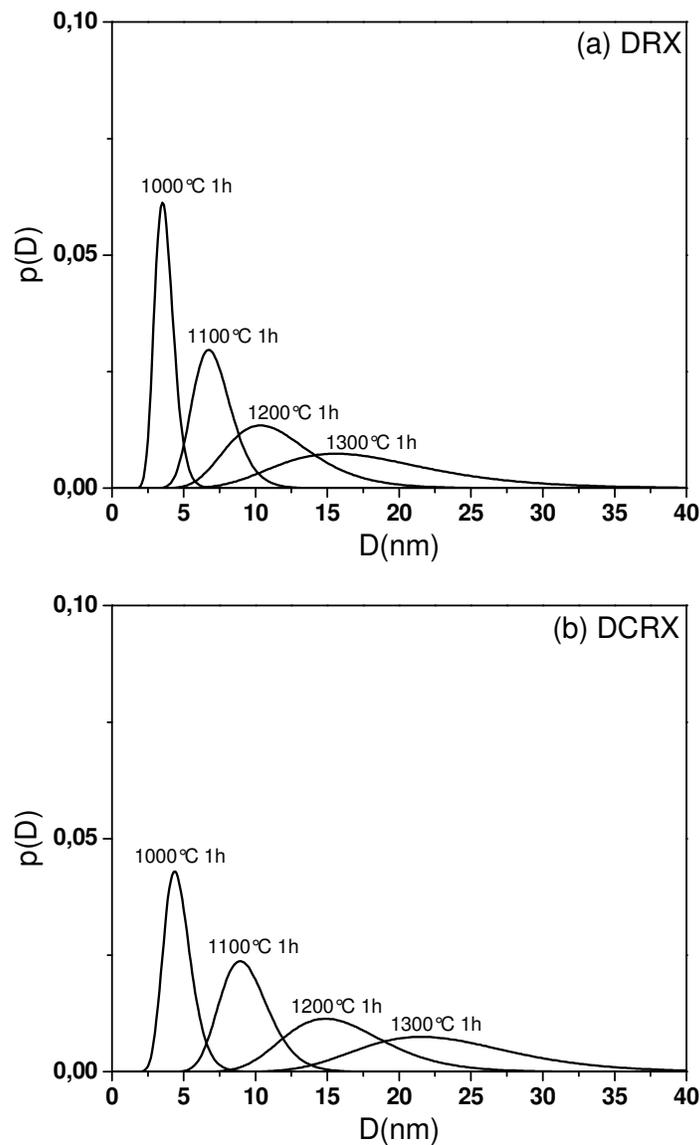


Fig. 19 : distributions en taille des particules de zircone calculées à partir des données de (a) DRX, (b) DCRX.

A partir de quatre traitements thermiques différents nous sommes donc parvenus à générer toute une gamme de microstructures.

2.3. Conclusion et perspectives

Nous avons montré lors de cette étude du système précurseur de zircone, oxyde d'euporium et zircone qu'il était possible de réaliser de tels matériaux par voie sol-gel. Aucun effet significatif du dopage à l'euporium sur l'évolution microstructurale des matériaux composites de silice – zircone n'a été détecté. La microstructure finale de ces composites peut être décrite comme une dispersion non aléatoire et très homogène de nanoparticules sphériques de zircone, de variété tétragonale métastable, au sein d'une matrice amorphe de

verre de silice. A partir de différentes températures de calcination, nous avons été capables de générer toute une gamme de microstructures avec des tailles moyennes, pour les particules de zircone, qui varient entre 4 et 23 nm.

Cependant nous n'avons pas pu établir la localisation de l'oxyde d'euporium, celui-ci pouvant être soit en solution solide dans les particules de zircone soit intégré à la matrice amorphe.

Une perspective directe de ce travail est constituée par la mesure des propriétés optiques de ces matériaux. Il se pose en particulier la question d'un éventuel effet de la microstructure sur les performances optiques. La réalisation de tests de photoluminescence permettrait de répondre à cette question et pourrait permettre de localiser précisément l'oxyde d'euporium, comme on peut le trouver dans la bibliographie^[159].

3. Le système ZnO-SiO₂

Une autre approche pour fonctionnaliser ces matériaux consiste à remplacer la zircone par un matériau optiquement actif. Dans ce contexte l'oxyde de zinc apparaît comme un bon candidat car, en plus de présenter des propriétés électroniques et optiques, son diagramme de phase avec la silice présente une lacune de miscibilité.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à grand gap (3,37 eV) dont les applications dans le domaine de l'optique concernent non seulement la photoluminescence^[21-23] mais également des effets non linéaires tel que la génération de seconde harmonique^[83, 84].

Nous allons dans la suite présenter les premiers résultats concernant l'élaboration par voie sol-gel de matériaux composites silice – oxyde de zinc.

3.1. Elaboration des échantillons

Lors de cette étude nous avons été confrontés à un problème pratique majeur. En effet les organométalliques de zinc ne sont commercialisés que de façon réduite et à des tarifs prohibitifs. Nous avons donc été contraints d'utiliser un nitrate comme précurseur pour cet élément.

Pour minimiser les problèmes liés à l'utilisation d'un nitrate comme précurseur, nous nous sommes limités, lors de cette étude, à des composites présentant seulement un ratio

oxyde de zinc / silice assez faible. En pratique une seule composition chimique a été étudiée : 10 mol% ZnO – 90 mol% SiO₂.

Avant de détailler la préparation des échantillons mixtes nous nous sommes intéressés au comportement thermique du précurseur de l'oxyde de zinc, à savoir le nitrate de zinc.

3.1.1. Evolution thermique du nitrate de zinc

Le précurseur utilisé pour l'oxyde de zinc est du nitrate de zinc hexa-hydraté (Zn(NO₃)₂·6H₂O) fourni par la société Aldrich Chemical. Afin de comprendre l'évolution thermique de ce précurseur, nous avons étudié l'évolution de sa dissociation après divers traitements thermiques par diffraction des rayons X. L'ensemble des diagrammes réalisés est présenté sur la figure 20. Pour déterminer les températures intéressantes pour cette étude nous nous sommes basés sur les travaux antérieurs réalisés au sein du groupe de recherche de D. Louër^[160].

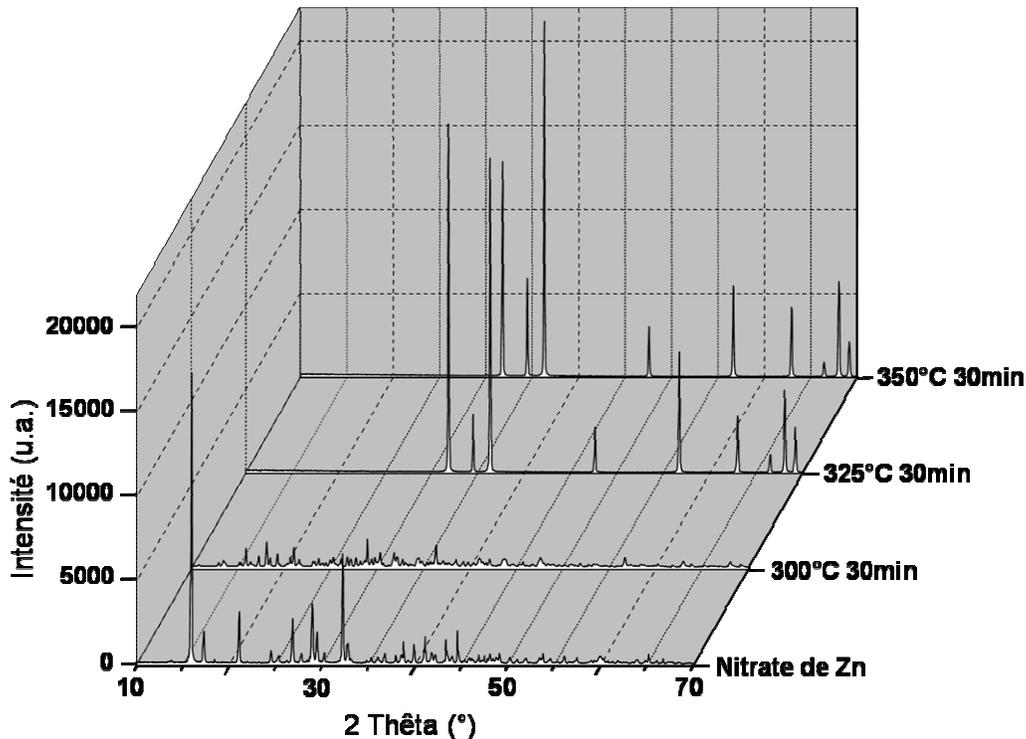


Fig. 20 : évolution thermique du nitrate de zinc

Comme attendu le nitrate brut est bien cristallisé. Après un traitement thermique à 300°C, la décomposition du nitrate est visible et le diagramme de diffraction correspondant présente une multitude de raies qu'il a été impossible d'indexer. Après des traitements thermiques à plus haute température, sa dissociation est achevée et la seule phase que l'on détecte est l'oxyde de zinc. Le passage lors de cette décomposition par une phase liquide n'est

pas sans conséquence, la cristallisation de l'oxyde de zinc se faisant à partir d'une phase liquide, il en résulte que les grains de cette phase qui apparaissent sont tout de suite de taille importante. A aucun moment on ne forme des particules nanométriques d'oxyde de zinc.

3.1.2. Préparation des xérogels mixtes

La synthèse de xérogels mixtes précurseurs de silice – oxyde de zinc a été réalisée par voie sol-gel en utilisant du tétraéthyl-orthosilicate et du nitrate de zinc comme précurseurs. La composition des sols utilisés dans le cadre de cette étude est la suivante : la concentration totale en éléments métalliques ($C=[Si]+[Zn]$) est fixée à 1 et la quantité d'eau ajoutée au mélange ($W=[H_2O]/([Si]+[Zn])$) est de 10. L'organigramme présenté en figure 20 illustre les différentes étapes de l'élaboration de ces xérogels.

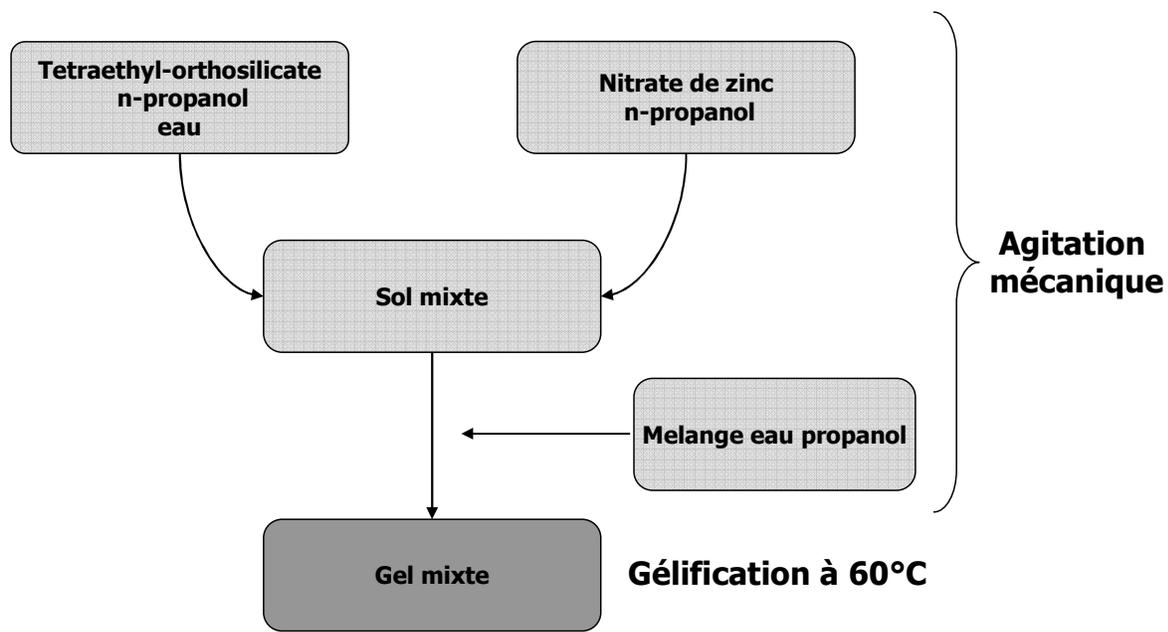


Fig. 21 : préparation de xérogels mixtes silice – oxyde de zinc.

Malgré le choix que nous avons fait de travailler avec un système concentré (la concentration totale en éléments métalliques C est ici fixée à 1) et ne contenant qu'une assez faible fraction molaire de nitrate de zinc, le temps de gel de ces sols est relativement long puisqu'il peut atteindre plusieurs semaines à la température de 60°C. Pour résoudre ce problème, lié à la lenteur de la gélification du précurseur de silice, une solution pourrait être l'emploi de catalyseurs (cf. chapitre 1). Cependant dans cette première étude, afin de ne pas compliquer encore le système, nous avons décidé de ne pas utiliser ce genre d'ajouts.

Les gels ainsi obtenus sont ensuite séchés selon la procédure décrite au chapitre 4. Il est ainsi possible d'obtenir des échantillons massifs.

3.2. Evolution thermique et microstructurale des xérogels mixtes

Les courbes d'ATD et d'ATG pour un échantillon mixte précurseur de silice – oxyde de zinc contenant 10 % molaire de ZnO sont présentées en figure 22.

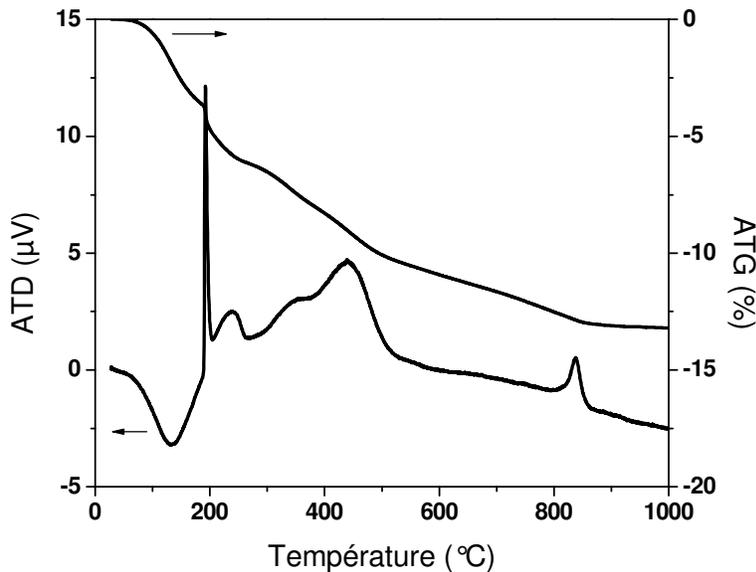


Fig. 22 : ATD/TG de gels mixtes.

Le pic endothermique situé autour de 180°C dans la courbe d'analyse thermique différentielle et la perte de masse associée en analyse thermogravimétrique sont attribués à la desorption de l'eau physiquement adsorbée en surface du xérogel. La perte de masse continue qui se produit jusqu'à 600°C ainsi que les pics exothermiques correspondants sont associés pour leur part à la pyrolyse des composés organiques encore présents dans le matériau.



Fig. 23 : observation d'un échantillon monolithique ayant subi un traitement thermique d'une heure à 600°C. L'image est agrandie quatre fois par rapport aux dimensions réelles de l'objet.

Après une heure de traitement thermique à 600°C on peut considérer qu'il ne reste pratiquement aucun résidu organique. Comme on peut le constater sur la figure 23, les échantillons monolithiques obtenus après un tel traitement sont totalement transparents. Si

l'on se réfère aux courbes de diffraction des rayons X (cf. figure 24) on peut également affirmer que cet échantillon est amorphe.

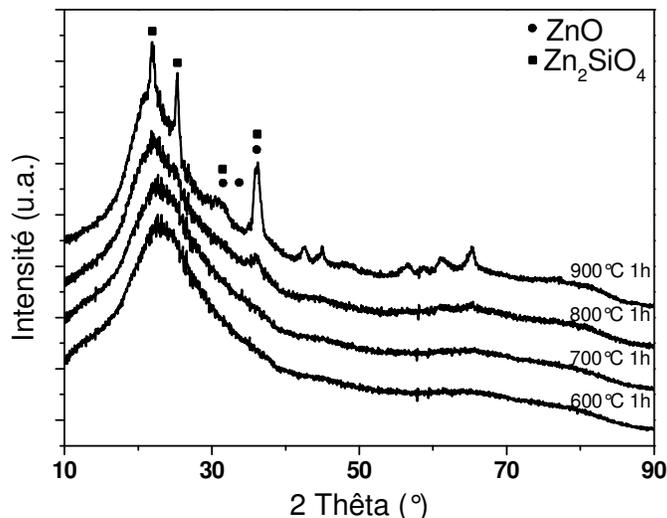


Fig. 24 : diagrammes de diffraction d'un xérogel mixte en fonction de la température de calcination.

Une étude par diffusion centrale des rayons X de ce matériau ayant subi un traitement thermique d'une heure à 600°C montre qu'il n'est pas homogène à une échelle nanométrique. La distribution d'intensité correspondante, présentée en figure 25, montre deux maxima d'intensité diffusée pour des valeurs respectives du vecteur de diffusion $q_{m1}=0,4 \text{ nm}^{-1}$ et $q_{m2}=1,4 \text{ nm}^{-1}$. Il existe donc deux longueurs de corrélation au sein de l'échantillon dont les valeurs respectives sont de 16 et de 4,5 nm.

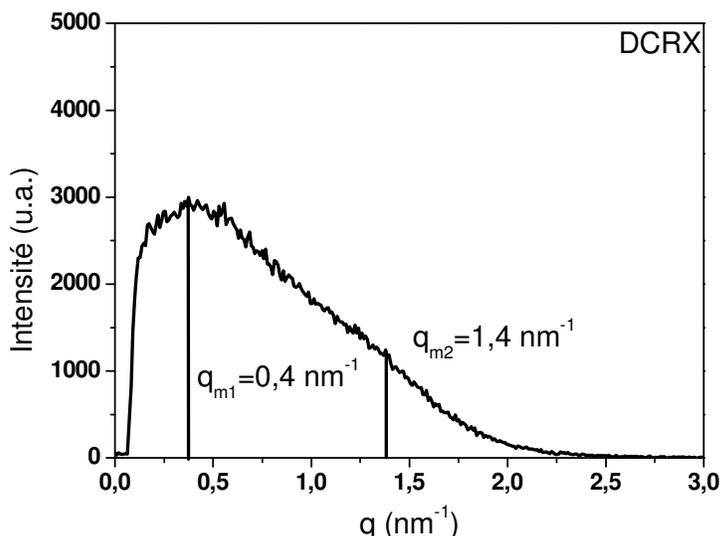


Fig. 25 : courbe DCRX d'un xérogel mixte traité thermiquement 1h à 600°C

Les observations réalisées au microscope électronique en transmission (cf. figure 26) nous permettent de mettre en évidence que ce sont des fluctuations de composition chimique qui sont la cause d'au moins une partie de l'intensité diffusée. En effet, de façon similaire au

xérogel mixte précurseur de silice – zircon, on observe sur le cliché de microscopie des zones respectivement riches en silicium et en zinc. Le matériau est amorphe et sa microstructure peut être décrite comme une distribution de nanoparticules riches en zinc au sein d'une matrice riche en silicium. Il apparaît que la plus grande des deux longueurs de corrélation détectée par diffusion centrale des rayons X peut être attribuée à la distance moyenne entre les particules riches en zinc.

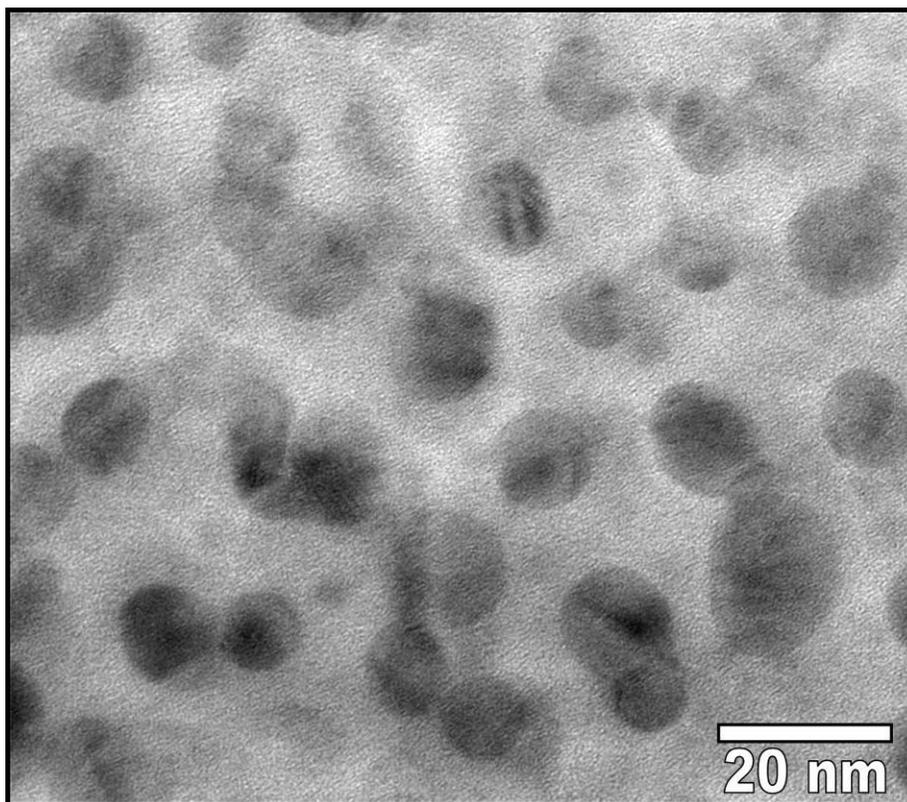


Fig. 26 : image MET obtenu sur un xérogel massif de silice – oxyde de zinc calciné pendant 1h à 600°C

La deuxième longueur de corrélation observée par DCRX, qui correspond à des distances beaucoup plus faibles, n'a pour l'instant pas pu être identifiée. Ce point nécessitera une étude plus approfondie.

Comme le montre les diagrammes de diffraction présentés sur la figure 24, la première phase cristalline qui se forme lors de recuits à plus haute température est le silicate de zinc (Zn_2SiO_4). En se basant sur les informations apportées par la diffraction des rayons X, il est possible d'associer le pic exothermique observé à environ 820°C sur la courbe d'analyse thermique (cf. figure 22) à la cristallisation du silicate de zinc. Le comportement des matériaux mixtes précurseurs de silice – oxyde de zinc apparaît donc comme différent de ceux

précurseurs silice – zircon. La cristallisation de l'oxyde de zinc n'est en effet jamais observée et, au contraire, on forme rapidement le composé défini Zn_2SiO_4 .

3.3. Perspectives

Il nous a été possible d'élaborer, par voie sol-gel, des nanocomposites dans ce système. Nous sommes en particulier parvenus à synthétiser des échantillons monolithiques et transparents de ces matériaux.

Comme dans le cas du système binaire silice – zircon une séparation de phases dans l'état amorphe a été détectée après des recuits à basse température. Malheureusement il n'a pas été possible de faire cristalliser des particules d'oxyde de zinc, on obtient au contraire le composé mixte Zn_2SiO_4 . Une étude plus complète de ce système semble donc nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la cristallisation des différentes espèces et tenter de provoquer, de façon préférentielle, l'apparition de nanoparticules cristallines d'oxyde de zinc. De surcroît, il semble nécessaire d'élargir cette étude en procédant à des mesures des propriétés optiques de ces matériaux.

4. Conclusion

Ce chapitre présente plusieurs applications directes des résultats obtenus dans le système binaire silice – zircon. L'idée était de transposer ces résultats à des systèmes plus complexes.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au cas particulier des couches minces. Nous avons mis en évidence la possibilité de réaliser des couches minces de silice – zircon de bonne qualité. Les évolutions de la microstructure de ces dépôts, en fonction du traitement thermique qu'on leur a fait subir, sont très semblables à celles des massifs étudiés précédemment. La présence du substrat induit cependant un certain nombre de particularités. Les particules de zircon sont ainsi plus grosses pour un même traitement thermique, leur croissance ne se faisant plus par diffusion en volume mais par diffusion en surface. Et d'autre part on observe une texturation progressive des grains de zircon parallèlement à la surface du substrat. Cette étude sur les couches minces reste cependant exploratoire et les perspectives associées sont la mise en évidence directe de la séparation de phases amorphe à basse température et l'étude des effets de leur épaisseur sur leur microstructure.

Nous nous sommes ensuite consacrés à l'étude du ternaire $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Nous avons, dans ce cas, montré que la microstructure des matériaux n'est pas du tout influencée par le dopage. Il est de surcroît possible de contrôler de façon précise la microstructure de ces composites. Le choix du traitement thermique détermine en effet la taille moyenne des nanoparticules de zircon. Il reste cependant à mesurer les propriétés optiques de ces matériaux.

Enfin nous avons réalisé une étude préliminaire du système binaire $\text{ZnO} - \text{SiO}_2$. Dans ce cas la situation est plus complexe et la cristallisation de l'oxyde de zinc n'a pas pu être observée. Une étude plus approfondie de ce système semble donc nécessaire pour mieux comprendre ses évolutions.

En définitive la méthode employée ici est prometteuse et peut être appliquée à de nombreux systèmes. Pour élargir cette étude on pourrait par exemple s'intéresser à d'autres dopants que l'oxyde d'euporium pour la zircon ou encore à d'autres systèmes binaires ou même ternaires. On pense en particulier au systèmes $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ et $\text{SnO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ qui font actuellement l'objet de nombreuses études^[24, 159].

Conclusion générale

Nous avons mis en œuvre une approche consistant à exploiter des mécanismes de séparation de phases, dans des matériaux synthétisés par voie sol-gel, afin de synthétiser des matériaux céramiques composites nanostructurés. Cette technique a été appliquée au système binaire précurseur de silice et de zircon.

Les premiers résultats, obtenus sur des poudres de xérogel d'un mélange équimolaire de précurseurs de silice et de zircon, montrent que l'on obtient par cette méthode des nanocomposites constitués par une dispersion de nanocristaux de zircon tétragonale au sein d'une matrice de silice amorphe. De surcroît cette étude préliminaire nous a permis de déterminer les conditions expérimentales requises pour une étude plus complète.

Nous nous sommes ensuite attachés à élaborer par voie sol-gel, en utilisant une procédure de séchage des gels particulière, des échantillons monolithiques de ce matériau. De tels échantillons permettent en effet une étude beaucoup plus précise des évolutions microstructurales, en fonction du traitement thermique, du matériau. Les techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude sont la diffusion centrale des rayons X, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission.

Dans le cas d'un matériau mixte de composition chimique 30 mol% SiO_2 – 70 mol% ZrO_2 nous avons mis en évidence l'existence d'une séparation de phases préalable à la cristallisation. En effet après un traitement thermique à 600°C le matériau est amorphe et sa microstructure est constituée de zones interconnectées, probablement formées par un mécanisme de type décomposition spinodale, respectivement riches en silicium et en zirconium. Ces zones servent de matrice à partir de laquelle la cristallisation apparaît, ainsi durant un traitement thermique à 1000°C des cristaux de zircon apparaissent dans la zone précédemment enrichie en zirconium. Il résulte de ce processus de cristallisation, un matériau composite nanostructuré dont la microstructure est constituée par une dispersion non aléatoire et très homogène de nanoparticules de zircon tétragonale au sein d'une matrice de silice amorphe. L'ensemble de ces évolutions est présenté de façon schématique sur la figure suivante.

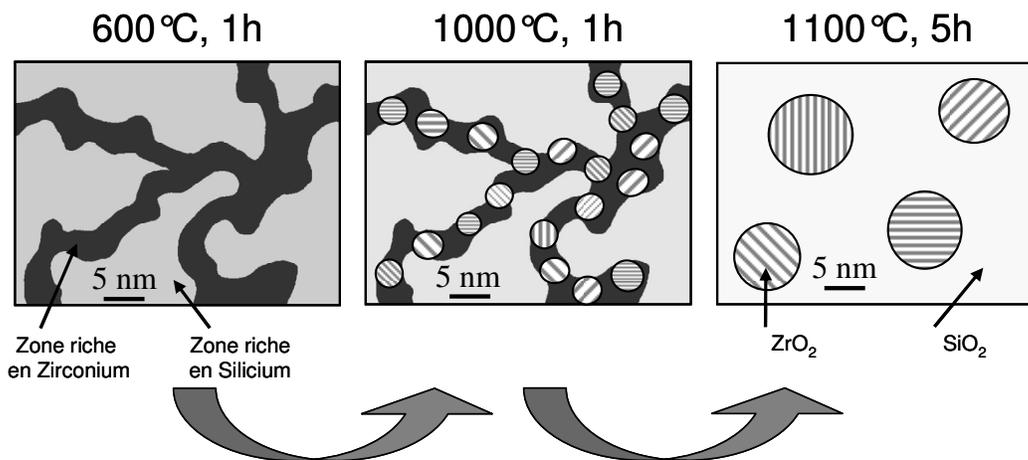


Schéma de l'évolution microstructurale d'un matériau mixte précurseur de silice – zircon en fonction du traitement thermique. Depuis la séparation de phases amorphe jusqu'au nanocomposite.

Après des traitements thermiques à des températures supérieures, on assiste à la croissance des particules de zircon tétragonale par un mécanisme de coalescence pure. Il est ainsi possible de contrôler précisément, à travers le choix de la température et de la durée de traitement thermique, la microstructure des matériaux ainsi synthétisés. Nous avons montré que ce résultat était généralisable à une large plage de compositions chimiques dans le binaire silice – zircon.

Dans la continuité de cette étude, nous nous sommes ensuite attachés à transposer les résultats obtenus sur le système silice – zircon à trois cas particuliers, ouvrant ainsi la voie vers des matériaux ayant des applications dans les dispositifs optiques, nous avons ainsi montré que :

- Les résultats obtenus sur les xérogels massifs précurseurs de silice – zircon sont transposables au cas des couches minces.
- Il est possible de doper les xérogels mixtes sans que leur microstructure ne soit modifiée.
- La transposition de ces résultats à un autre système binaire, en l'occurrence le système ZnO – SiO₂, n'a malheureusement pas abouti et une étude plus approfondie semble nécessaire dans ce cas.

Les perspectives de cette étude concernent l'application de cette technique à d'autres systèmes que ce soit par la mise en œuvre d'autres dopants ou à travers l'étude de nouveaux systèmes binaires ou ternaires.

Bibliographie

1. *Les nanotechnologies, vivier du futur: Pour une prise de conscience des enjeux stratégiques*. 2002, Groupe de prospective du Senat.
2. R.P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*. Engineering and Science, 23 (1960) 22.
3. H. Gleiter, *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 48 (2000) 1.
4. P. Moriarty, *Nanostructured materials*. Reports on Progress in Physics, 64 (2001) 297.
5. H. Hahn, J. Logas, R.S. Averback, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂*. Journal of Materials Research, 5 (1990) 609.
6. J. Kanters, U. Eisala, J. Rödel, *Effect of initial grain size on sintering trajectories*. Acta Materialia, 48 (2000) 1239.
7. P.L. Chen, I.W. Chen, *Sintering of fine oxide powder I microstructural evolution*. Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996) 3129.
8. P.L. Chen, I.W. Chen, *Sintering of fine oxide powder II sintering mechanisms*. Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 637.
9. H. Hahn, R.S. Averback, *Low temperature creep of nanocrystalline titanium (IV) oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 74 (1991) 2918.
10. H. Hahn, K.A. Padmanabhan, *A model for the deformation of nanocrystalline materials*. Philosophical Magazine B, 76 (1997) 559.
11. R. Guinebretiere, Z. Oudjedi, A. Dager, *Orthorhombic zirconia phase in ZrO₂-MgAl₂O₄ composite material*. Scripta Materialia, 34 (1996) 1039.
12. A. Addad, J. Crampon, R. Guinebretiere, A. Dager, R. Duclos, *Grain boundary sliding-induced deformation in a 30 wt% zirconia-spinel composite: influence of stress*. Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 2063.
13. A. Boulle, Z. Oudjedi, R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, *Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders*. Acta Materialia, 49 (2001) 811.
14. M. Nogami, M. Tomozawa, *ZrO₂-Transformation-toughened glass-ceramics prepared by the sol-gel process from metal alkoxides*. Journal of the American Ceramic Society, 69 (1986) 99.
15. F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, G.J. Zhou, S.W. Liu, D. Xu, D.R. Yuan, *Effect of Dy³⁺ doping and calcination on the luminescence of ZrO₂ nanoparticles*. Chemical Physics Letters, 380 (2003) 185.

16. A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, N. Prasad, *Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B, 106 (2002) 1909.
17. F. Ramos-Brito, M. Garcia-Hipolito, R. Martinez-Martinez, E. Martinez-Sanchez, C. Falcony, *Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO₂ nanostructured powders*. Journal of Physics D, 37 (2004) 13.
18. S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lü, W.G. Zou, S.W. Liu, G.J. Zou, D. Xu, D.R. Yuan, *Optical properties of Ni²⁺ in ZrO₂ nanocrystals*. Optical Materials, 27 (2004) 269.
19. R. Palomino-Merino, A. Conde-Gallardo, M. Garcia-Rocha, I. Hernandez-Calderon, V. Castano, R. Rodriguez, *Photoluminescence of TiO₂: Eu³⁺ thin films obtained by sol-gel on Si and Corning glass substrates*. Thin Solids Films, 401 (2001) 118.
20. H. You, M. Nogami, *Persistent spectral hole burning of Eu³⁺ ions in TiO₂-SiO₂ glass prepared by sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, In Press, Corrected Proof
21. M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama, *Synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites emitting specific luminescence colors*. Optical Materials, 26 (2004) 95.
22. S. Chakrabarti, G. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films*. Thin Solids Films, 441 (2003) 228.
23. H. He, Y. Wang, Y. Zou, *Photoluminescence property of ZnO-SiO₂ composites synthesized by sol-gel method*. Journal of Physics D, 36 (2003) 2972.
24. T. Hayakawa, M. Nogami, *High luminescence quantum efficiency of Eu³⁺-doped SnO₂-SiO₂ glasses due to excitation energy transfer from nano-sized SnO₂ crystals*. Science and Technology of Advanced Materials, 6 (2005) 66.
25. X. Duan, D. Yuan, Z. Sun, H. Sun, C. Luan, X. Wang, M. Lv, *Sol gel preparation of Co²⁺: MgAl₂O₄ nanocrystals embedded in SiO₂-based glass*. Journal of Crystal Growth, 252 (2003) 311.
26. X. Duan, D. Yuan, Z. Sun, H. Sun, D. Xu, M. Lv, *Synthesis and characterization of ZnAl₂O₄/SiO₂ nanocomposites by sol-gel method*. Journal of Crystal Growth, 252 (2003) 4.
27. Z. Fu, B. Yang, L. Li, W. Dong, C. Jia, W. Wu, *An intense ultraviolet photoluminescence in sol-gel ZnO-SiO₂ nanocomposites*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 2867.
28. D. Hreniak, E. Zych, L. Kepinski, W. Streck, *Structural and spectroscopic studies of Lu₂O₃/Eu³⁺ nanocrystallites embedded in SiO₂ sol-gel ceramics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (2003) 111.
29. D. Hreniak, E. Zych, L. Kepinski, W. Streck, *Structural and spectroscopic studies of Lu₂O₃/Eu³⁺ nanocrystallites embedded in SiO₂ sol-gel ceramics*. Journal of Canadian Ceramic Society, 64 (2003) 111.

30. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. 2004, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering.
31. A. Lecomte, *Thèse, Application de la diffusion des rayons X à l'étude de séparations de phase amorphes et aux procédés sol-gel*. 1988: Limoges, France.
32. R. Guinebretiere, *Thèse, Elaboration d'un matériau composite cordierite-zircone. Enrobage d'une poudre céramique par voie sol-gel*. 1991: Limoges, France.
33. M.C. Silva, *Thèse, Influence de l'organisation nanostructurale des précurseurs de zirconium sur les processus de cristallisation et de transformation de phase*. 1996: Limoges, France.
34. P. Ruin, *Thèse, Matériaux d'alumine zirconium: enrobage de poudres céramiques et dépôts sur saphir par voie sol-gel*. 1996: Limoges, France.
35. Z. Oudjedi, *Thèse, Contribution à l'étude structurale de matériaux composites spinelle-zirconium réalisés par enrobage sol-gel*. 1997: Orléans, France.
36. C. Mary, *Thèse, Couches de zirconium par voie sol-gel sur substrat de saphir: Croissance granulaire et orientation cristalline*. 2001: Limoges, France.
37. P. Lenormand, *Thèse, Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion de rayons X*. 2001: Limoges, France.
38. M. Yoshimura, J. Livage, *Soft processing for advanced inorganic materials*. Material Research Society Bulletin, 25 (2000) 12.
39. J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, *Chemistry of advanced materials: An overview*. 1998: L.V. Interrande & M.J. Hampden-Smith. 389.
40. J. Brincker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing*. 1990: Academic Press.
41. K.D. Keefer, *The effect of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 32 (1984) 15.
42. R. Iler, *The chemistry of silica*. 1979, New York: John Wiley & Sons, Inc.
43. J. Cihlar, *Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1: Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (Teos)*. Colloids and Surfaces, 70 (1993) 239.
44. J.C. Ro, I.J. Chung, *Sol gel kinetics of teos in acid catalyst*. Journal of Non-Crystalline Solids, 110 (1989) 26.
45. A.M. Gadalla, S.J. Yun, *Characterization of gels prepared from silicon ethoxide in presence of HCl and HF*. Journal of Non-Crystalline Solids, 143 (1992) 121.
46. T.N.M. Bernards, M.J.V. Bommel, J.A.J. Jansen, *The effect of HF in a two-step sol-gel process of TEOS*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13 (1998) 749.

-
47. R. Winter, J.B. Chan, R. Frattini, J. Jonas, *The effect of fluoride on the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 105 (1998) 214.
 48. T. Jaccon, *Thèse, Poudres ultrafines de zircon: synthèse par voie chimique en solution*. 1990: Limoges, France.
 49. A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, *Structural Investigation of the hydrolysis condensation process of titanium alkoxides $Ti(Or)_4$ ($Or=Opri, Oet$) modified by acetylacetone. From the modified precursor to the colloids*. Chemical Materials, 1 (1989) 248.
 50. R. Guinebretiere, A. Dager, A. Lecomte, H. Vesteghem, *Tetragonal zirconia powders from the zirconium n-propoxide-acetylacetone-water-isopropanol system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 147-148 (1992) 542.
 51. B. Mandelbrodt, *The fractal geometry of nature*. 1982, San Francisco: Freeman.
 52. T.A. Witten, L.M. Sander, *Diffusion limited aggregation, a kinetic critical phenonemon*. Physical review letters, 47 (1981) 1400.
 53. S. Sakka, *Gel method for making glass*. Treatise on materials science and technology, ed. M. Tomazawa et R.H. Doremus. 1982.
 54. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1982: Masson.
 55. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels*. Journal of Materials Science, 17 (1982) 3371.
 56. M. Yamane, S. Aso, S. Okano, T. Sakaino, *Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel*. Journal of Materials Science, 14 (1979) 607.
 57. R.C. Garvie, *The occurrence of metastable zirconia as a crystallite size effect*. Journal of Physical Chemistry, 69 (1964) 1964.
 58. R.C. Garvie, *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals*. Journal of Physical Chemistry, 82 (1978) 218.
 59. R.C. Garvie, M.F. Goss, *Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals*. Journal of Materials Science, 21 (1986) 1253.
 60. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, *Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts*. Journal of Solid State Chemistry, 135 (1998) 28.
 61. J. Livage, K. Doi, C. Mazieres, *Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 51 (1968) 349.
 62. D.C. Bradley, D.G. Carter, *Metal oxide alkoxide polymers. Part 1. The hydrolysis of some primary alkoxides of zirconium*. Canadian Journal of Chemistry, 39 (1961) 1434.
-

-
63. W.C. Buttermann, W.R. Foster, *Structure of Gel-Derived and Quenched Glasses in the Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 System*. American Mineralogist, 52 (1967) 884.
 64. K. Kim, P.C. McIntyre, *Spinodal decomposition in amorphous metal-silicate thin films: Phase diagram analysis and interface effects on kinetics*. Journal of Applied Physics, 92 (2002) 5094.
 65. M. Itoh, H. Hattori, K.J. Tanabe, *The acidic properties of TiO_2 - SiO_2 and its catalytic activities for the amination of phenol, the hydration of ethylene and the isomerization of butene*. Journal of Catalysis, 35 (1974) 225.
 66. T. Lopez, F. Tzompantzi, J. Navarrete, R. Gomez, J.L. Boldu, E. Munoz, *Free radical formation in ZrO_2 - SiO_2 sol-gel derived catalysts*. Journal of Catalysis, 181 (1999) 285.
 67. J.B. Miller, E.I. Ko, *Acidic properties of silica-containing mixed oxide aerogels: preparation and characterization of zirconia-silica and comparison to titania-silica*. Journal of Catalysis, 159 (1996) 58.
 68. Q. Zhuang, J.M. Miller, *One-pot sol-gel synthesis of sulfated ZrO_2 - SiO_2 catalysts for alcohol dehydration*. Canadian Journal of Chemistry, 79 (2001) 1220.
 69. S. Stemmer, Z. Chen, C.G. Levi, P.S. Lysaght, B. Foran, J.A. Gisby, J.R. Taylor, *Application of metastable phase diagrams to silicate thin films for alternative gate dielectrics*. Japanese Journal of Applied Physics, 42 (2003) 3593.
 70. E.P. Gusev, E. Cartier, D.A. Buchanan, M. Copel, H. Okorn-Schmidt, C. D'Emic, *Ultrathin high-K oxides on silicon: processing, characterization and integration issues*. Microelectronic Engineering, 59 (2001) 341.
 71. G. Lucovsky, G.B. Rayner, *Microscopic model for enhanced dielectric constants in low concentration SiO_2 -rich noncrystalline Zr and Hf silicate alloys*. Applied Physics Letters, 77 (2000) 2912.
 72. G. Lucovsky, G.B. Rayner, R.S. Johnson, *Chemical and physical limits on the performance of metal silicate high-k gate dielectrics*. Microelectronics Reliability, 41 (2001) 937.
 73. Q. Li, D. Ai, X. Dai, J. Wang, *Photoluminescence of nanometer zirconia powders*. Powder Technology, 137 (2003) 34.
 74. H. He, Y. Wang, Y. Zhou, Z. Chen, S. Yuan, *Room temperature photoluminescence from Zr^{4+} -doped sol-gel silica*. Solid State Communication, 126 (2003) 639.
 75. C.F. Song, M.K. Lü, P. Yang, F. Gu, D. Xu, D.R. Yuan, *A potential blue photoluminescence material: ZrO_2 - SiO_2 glasses*. Material Science and Engineering B, 94 (2002) 181.
 76. M. Nogami, *Crystal growth of tetragonal ZrO_2 in the glass system ZrO_2 - SiO_2 prepared by the sol-gel process from metal alkoxides*. Journal of Materials Science, 21 (1986) 3513.
-

-
77. M. Nogami, *Glass preparation of the ZrO₂-SiO₂ system by the sol-gel process from metal alkoxides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 69 (1985) 415.
 78. M. Nogami, *Sol-gel preparation of SiO₂ glasses containing Al₂O₃ or ZrO₂*. Journal of Non-Crystalline Solids, 178 (1994) 320.
 79. F. Del-Monte, W. Larsen, J.D. Mackenzie, *Chemical interactions promoting the ZrO₂ tetragonal stabilization in ZrO₂-SiO₂ binary oxides*. Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 1506.
 80. F. Del-Monte, W. Larsen, J.D. Mackenzie, *Stabilization of tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ binary oxides*. Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 628.
 81. A. Gedanken, R. Reisfeld, E. Sominski, O. Palchik, Y. Koltypin, G. Panczer, M. Graft, H. Minti, *Sonochemical preparation and characterization of europium oxide doped In and coated on ZrO₂ and yttrium-stabilized zirconium*. Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000) 7057.
 82. R. Reisfeld, T. Saraidov, M. Pietraszkiewicz, S. Lis, *Luminescence of europium(III) compounds in zirconia xerogels*. Chemical Physics Letters, 349 (2001) 266.
 83. A. Mitra, R.K. Thareja, *Dependence of second harmonic generation on size of nanocrystallites of ZnO*. Modern Physics Letters B, 15 (2001) 515.
 84. U. Neumann, R. Grunwald, U. Griebner, G. Steinmeyer, *Second-harmonic efficiency of ZnO nanolayers*. Applied Physic Letters, 44 (2004) 170.
 85. A. Guiner, *La diffusion centrale des rayons X sous très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et de suspensions colloïdales*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 206 (1938) 1374.
 86. A. Guiner, F. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*. 1955, New-York: John Wiley & Sons, Inc.
 87. P. Debye, A.M.J. Bueche, *Scattering by an inhomogeneous solid*. Journal of Applied Physics, 20 (1949) 518.
 88. L. Rayleigh, Proceedings of The Royal Society A, 84 (1911) 25.
 89. O. Glatter, O. Kratly, *Small-Angle X-ray Scattering*. 1982, London: Academic Press.
 90. G. Porod, Kolloid Z, 124 (1951) 83.
 91. G. Porod, Kolloid Z, 125 (1952) 51.
 92. J.W. Cahn, *On spinodal decomposition*. Acta Metallurgica, 9 (1961) 795.
 93. J.W. Cahn, *On spinodal decomposition in cubic crystals*. Acta Metallurgica, 10 (1961) 179.
 94. J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *Free energy of a nonuniform system*. Journal of Chemical Physics, 28 (1958) 258.
-

-
95. J.P. Hansen, J.B. Hayter, *An analytic structure factor for macro ion solutions*. Molecular Physics, 42 (1981) 109.
 96. J.P. Hansen, J.B. Hayter, *A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions*. Molecular Physics, 46 (1982) 651.
 97. H. Matsuoka, H. Murai, N. Ise, *Ordered structure in colloidal silica particle suspensions as studied by small angle X-ray scattering*. Physical Review B, 37 (1988) 1368.
 98. J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung, *Thin films island growth kinetics: a grazing incidence small angle x-ray scattering study of gold on glass*. Surface Science, 248 (1991) 215.
 99. J.R. Levine, J.B. Cohen, Y.W. Chung, P. Georgopoulos, *Grazing-incidence small-angle x-ray-scattering: New tool for studying thin films growth*. Journal of Applied Crystallography, 22 (1989) 528.
 100. W.J. Bartels, *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1 (1983) 338.
 101. J.P. Pedersen, *Determination of size distributions from small angle scattering data for systems with effective hard sphere interactions*. Journal of Applied Crystallography, 27 (1994) 595.
 102. J.P. Pedersen, *Small angle scattering from precipitates: analysis of a polydisperse hard sphere model*. Physical Review B, 47 (1993) 657.
 103. M. Hennion, D.G. Ronzaud, P., *Kinetics of unmixing in Al-Zn single crystals studied by neutron small angle scattering*. Acta Metallurgica, 30 (1982) 599.
 104. R. Triolo, E. Caponetti, S. Spooner, *Analysis of small angle scattering patterns from precipitating alloys*. Physical Review B, 39 (1989) 4588.
 105. N.W. Ashcroft, J. Lekner, *Structure and resistivity of liquid metals*. Physical Review, (1966) 83.
 106. M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux, R. Brec, *Potential of the Inel X-ray position sensitive detector: a general study of the Debye-Scherrer setting*. Journal of Applied Crystallography, 26 (1993) 563.
 107. D. Louër, L. Louër, M. Touboul, *Crystal structure determination of lithium diborate hydrate, $\text{LiB}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, from X ray powder diffraction collected with a curved position sensitive detector*. Journal of Applied Crystallography, 25 (1992) 617.
 108. K. Stahl, R. Thomasson, *Using CPS 120 Curved Position Sensitive detector covering 120° powder diffraction data in Rietveld analysis*. Journal of Applied Crystallography, 25 (1992) 251.
 109. R. Guinebretiere, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Hermès Science, ed. Lavoisier. 2002.

-
110. R. Guinebretiere, A. Boule, O. Masson, A. Dager, *Instrumental aspects in X-ray diffraction on polycrystalline materials*. Powder Diffraction, In Press (2005)
 111. O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dager, *Reflection asymmetric powder diffraction with flat-plate sample using a Curved Position-Sensitive detector (INEL CPS 120)*. Journal of Applied Crystallography, 29 (1996) 540.
 112. O. Masson, *Thèse, Etude 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*. 1998: Limoges, France.
 113. O. Masson, R. Guinebretiere, A. Dager, *Profile analysis in asymmetric powder diffraction with parallel beam geometry and curved position sensitive detector*. Materials Science Forum, 278-281 (1998) 115.
 114. R. Guinebretiere, A. Dager, O. Masson, B. Soulestin, *Sol-Gel fabrication of heteroepitaxial zirconia thin films on MgO (001) substrates*. Philosophical Magazine, 79 (1990) 1517.
 115. A. Boule, O. Masson, R. Guinebretiere, A. Lecomte, A. Dager, *A high resolution X-ray diffractometer for the study of imperfect materials*. Journal of Applied Crystallography, 35 (2002) 606.
 116. J. Ballon, V. Comparat, J. Poux, *The Blade chamber: a solution for curved gaseous detectors*. Nuclear instruments and Methods, 217 (1983) 213.
 117. G. Courbion, G. Ferey, *Na₂Ca₃Al₂F₁₄: Example of a structure with "independent F"- A new method of comparison between fluorides and oxides of different formula*. Journal of Solid State Chemistry, 76 (1988) 426.
 118. G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nuclear Instruments, 3 (1958) 223.
 119. H.M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2 (1969) 65.
 120. J. Rodriguez-Carjaval, *Fullprof program*. 1992.
 121. P. Thomson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *Rietveld refinement of Debye-Scherrer X-ray data from Al₂O₃*. Journal of Applied Crystallography, 20 (1987) 79.
 122. R.A. Young, *The Rietveld method*. IUCr Monograph on Crystallography n°5. 1993: Oxford Science Publications.
 123. P. Scardi, M. Leoni, *Whole powder pattern modeling*. Acta Crystallographica A, 57 (2001) 604.
 124. A. Boule, *Thèse, Diffraction des rayons X sur couches épitaxiées. Elaboration et analyse microstructurale*. 2002: Limoges, France.
 125. O. Masson, *Peakoc, Logiciel de simulation des profils de raies de diffraction*. 1998: SPCTS Limoges.
-

-
126. E. Bernstein, *Thèse, Apports de la microscopie électronique en transmission à la caractérisation de poudres céramiques ultrafines: application au cas de la zircone*. 1990: Lyon I, France.
127. C. Mary, R. Guinebretiere, G. Trolliard, B. Soulestin, P. Villechaize, A. Dauger, *Epitaxial zirconia films on sapphire substrates*. *Thin Solids Films*, 336 (1998) 156.
128. R.W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*. 1965, London: G. Bell & Sons.
129. M. Brunel, *Rayons X rasants et surfaces*. *Journal de physique IV*, 6 (1996) 321.
130. A. Naudon, J. Chihab, G. P., J. Mimault, *New apparatus for grazing x-ray reflectometry in the angle resolved dispersive mode*. *Journal of Applied Crystallography*, 22 (1989) 460.
131. P. Lenormand, A. Lecomte, A. Dauger, *Réflectométrie et diffusion centrale des rayons X sur couches minces élaborées par voie sol-gel*. *Journal de physique IV*, 10 (2000) 255.
132. P. Lenormand, A. Lecomte, D. Babonneau, A. Dauger, *X-ray reflectivity, diffraction and grazing incidence small angle X-ray scattering as complementary methods in the microstructural study of sol-gel zirconia thin films*. *Thin Solids Films*, In Press (2005)
133. A. Segmüller, *Observation of X-ray interferences on thin films of amorphous silicon*. *Thin Solids Films*, 18 (1973) 287.
134. Y. Ijdiyaou, K. Hafidi, M. Azizan, E.L. Ameziane, A. Outzourhit, L. Dreesen, B. K., *Grazing incidence X-ray reflectometry studies of CdTe(111) surfaces and a-Si thin films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52 (1998) 27.
135. D.T. Brower, R.E. Revay, T.C. Huang, *A study of X-ray reflectivity data analysis methods for thin film thickness determination*. *Powder Diffraction*, 11 (1996) 114.
136. L.G. Paratt, *Surfaces studies of solids by total reflection of X-ray*. *Physical Review*, 95 (1954) 359.
137. P. Leture, M. Prassas, A. Lecomte, A. Dauger, *Low temperature synthesis of Zircon by sol-gel process*. www.solgel.com, (2001)
138. M. Palladino, F. Pirini, M. Beghi, G. Chiurlo, G. Cogliati, L. Costa, *Sol-gel formation of silica-zirconia glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148 (1992) 335.
139. D.H. Aguilar, L.C. Torres-Gonzlez, L.M. Torres-Martinez, *A study of the crystallization of ZrO₂ in the sol-gel system: ZrO₂-SiO₂*. *Journal of Solid State Chemistry*, 158 (2000) 349.
140. M.I. Osendi, J.S. Moya, C.J. Serna, J. Soria, *Metastability of tetragonal zirconia powders*. *Journal of the American Ceramic Society*, 68 (1985) 135.

141. P. Kundu, D. Pal, S. Sen, *Preparation and thermal evolution of sol-gel derived transparent ZrO₂ and MgO-ZrO₂ monolith*. Journal of Materials Science, 23 (1988) 1539.
142. M. Hillert, *On the theory of normal and abnormal grain growth*. Acta Metallurgica, 13 (1965) 227.
143. K. Binder, D. Stauffer, *Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation*. Advances in Physics, 25 (1976) 343.
144. K. Binder, D. Stauffer, *Theory for the slowing down of the relaxation and spinodal decomposition of binary mixtures*. Physical Review Letters, 33 (1974) 1006.
145. H. Furukawa, *Dynamical scalings for phase separations in liquid and solid systems*. Journal of Applied Crystallography, 21 (1988) 805.
146. H. Furukawa, *Long time behavior of structure function of alloy quenched to sufficiently low temperature*. Physics Letters A, 62 (1977) 377.
147. H. Furukawa, *Time evolution of quenched binary alloy at low temperatures*. Progress of Theoretical Physics, 59 (1978) 1072.
148. E.H. Kisi, C.J. Howard, *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*. Key Engineering Materials, 153-154 (1998) 1.
149. G.B. Rayner, D. Kang, G. Lucovsky, *Chemical phase separation in Zr silicate alloys: a spectroscopic study distinguishing between chemical phase separation with different degrees of micro- and nanocrystallinity*. Journal of Non-Crystalline Solids, 338-340 (2004) 151.
150. S. Stemmer, *Thermodynamic consideration in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 22 (2004) 791.
151. J. Robertson, *High dielectric constant oxides*. The European Physical Journal of Applied Physics, 28 (2004) 265.
152. J.P. Maria, D. Wicaksana, A.I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *High temperature stability in lanthanum and zirconia based gate dielectrics*. Journal of Applied Physics, 90 (2001) 3476.
153. Wallace, Hench. Better ceramics through chemistry, Materials Research Society Symposia Proceedings, ed. D.E. Clarck C.J. Brinker, D.R. Ulrich. Vol. 32. 1984.
154. Hench, Orsel, Nogues. Better ceramics through chemistry II, Materials Research Society Symposium Proceedings, ed. D.E. Clarck C.J. Brinker, D.R. Ulrich. Vol. 73. 1986.
155. M. Yamane, S. Aso, T. Sakaino, *Preparation of gel from metal alcoxide and its properties as a precursor of oxide glass*. Journal of Materials Science, 13 (1978) 865.

-
156. D.J. Seol, S.Y. Hu, Y.L. Li, J. Shen, K.H. Oh, L.Q. Chen, *Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films*. *Acta Materialia*, 51 (2003) 5173.
 157. C.J. Brinker, A.J. Hurd, C.S. Ashley, *Fundamentals of sol-gels dip coating*. *Thin Solids Films*, 201 (1991) 97.
 158. C. Louis, R. Bazzi, M.A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin, P. Perriat, *Synthesis and characterization of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique*. *Journal of Solid State Chemistry*, 173 (2003) 335.
 159. J.D. Castillo, V.D. Rodriguez, A.C. Yanes, J.M. Ramos, M.E. Torres, *Luminescent properties of transparent nanostructured Eu^{3+} doped SnO_2-SiO_2 glass-ceramics prepared by the sol-gel method*. *Nanotechnology*, 16 (2005) 300.
 160. N. Audebrand, J.P. Auffrédic, D. Louër, *X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. General concepts on precursor dependent microstructural properties*. *Chemical Materials*, 10 (1998) 2450.