

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse n°: 81

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Matthieu Dumoulin

le 19 décembre 2013

**Verres nanostructurés par séparation de phases dans le système
silice – oxyde d'étain.**

Elaboration par voie sol-gel et caractérisation microstructurale

Directeur de thèse : René Guinebretière

Co-encadrante de thèse : Elsa Thune

JURY :

Président du Jury

M. André Ayrat

Professeur à l'Université de Montpellier 2, IEM, Montpellier

Rapporteurs

M. Alain Gibaud

Professeur à l'Université du Maine, IMMM, Le Mans

M. Laurent Cormier

Directeur de recherche CNRS, IMPMC, Paris

Examineurs

Mme Elsa Thune

Maître de Conférence, ENSCI, SPCTS, Limoges

M. René Guinebretière

Professeur, ENSCI, SPCTS, Limoges

Remerciements

Ce travail a été mené au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR N°7315). Je tiens à remercier Monsieur Thierry CHARTIER de m'y avoir accueilli. Je tiens à remercier également la région Limousin pour le support financier apporté à cette thèse.

Messieurs Alain GIBAUD, Professeur à l'Université du Maine et Laurent CORMIER, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie, ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse et Monsieur André AYRAL, Professeur à l'Université de Montpellier 2 a accepté de prendre la présidence de mon jury de thèse. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour les nombreuses remarques qu'ils ont pu me faire.

Monsieur René GUINEBRETIERE, Professeur à l'ENSCI, a dirigé ces travaux de thèse avec l'aide de Madame Elsa THUNE, Maître de conférences à l'ENSCI. Je les remercie tous deux de m'avoir donné l'opportunité de travailler pendant 3 ans sur les gels et xérogels précurseurs de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. Je les remercie également pour leur investissement, tous leurs précieux conseils et leur sympathie qui m'ont permis d'effectuer ces travaux de thèse dans de très bonnes conditions.

Pendant cette thèse, un grand nombre d'expériences a été mené en synchrotron. Merci à Monsieur Dominique THIAUDIERE, responsable de la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL ainsi qu'à Monsieur Cyrille ROCHAS, directeur de recherche au CERMAV, de la ligne D2AM de l'ESRF de nous avoir accueillis sur leurs lignes respectives et de nous avoir aidés pendant nos différentes campagnes. Les moments passés sur ces lignes sont sans nul doute les meilleurs passés pendant cette thèse et je suis très reconnaissant envers ces personnes et mes encadrants pour m'avoir permis de les vivre.

Merci à tout le personnel du SPCTS et de l'ENSCI pour avoir toujours répondu présent à mes diverses requêtes. Merci à Monsieur André LECOMTE pour ses conseils sur la DCRX et Monsieur Bernard SOULESTIN pour ses conseils en matière de préparation d'échantillons. Merci à Wael HAMD pour avoir posé les bases de mon sujet lors de ses travaux et de m'avoir

Remerciements

fait profiter de sa science du sol-gel. Merci à Charlotte ANTHERIEUX et Kémie LEY-NGARDIGAL pour avoir participé à mes travaux de thèse par le biais de leurs stages Master.

Je voudrais remercier Laureline KILMAN pour son soutien tout au long de cette thèse et plus particulièrement pendant la période de rédaction. J'espère que je pourrai lui apporter autant qu'elle m'a apporté quand les rôles seront inversés. Merci également à tous mes collègues du labo pour les très bons moments qu'ils m'ont offerts et tout particulièrement à mes collègues de bureau : Déborah DOMPOINT, Ahmad FAKIH, Hongbin SONG, Caroline MATRINGE et Jérôme LELIEVRE qui m'ont permis de travailler dans une très bonne ambiance.

Merci à mes parents et toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu et pour m'avoir permis d'en arriver là aujourd'hui.

Enfin merci à vous lecteurs de vous intéresser à mes travaux, en vous souhaitant bonne lecture.

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre I : contexte bibliographique

I. Le dioxyde d'étain	3
1. Présentation	3
2. Structures du dioxyde d'étain.....	3
a. La cassitérite.....	4
b. Le polymorphisme à haute pression (jusqu'à 50 GPa).....	4
3. Applications	5
4. Les phénomènes de luminescence.....	6
a. Présentation	6
b. La photoluminescence.....	7
c. Applications	8
II. Les nanomatériaux	9
1. Présentation	9
2. Les effets de confinement	10
a. Le confinement quantique	10
b. Le confinement spatial	10
3. L'élaboration de nanomatériaux.....	11
a. Les différentes approches.....	11
b. Les approches « bottom-up »	11
i. Les synthèses chimiques et physiques	11
ii. L'auto-organisation	12
iii. Organisation contrôlée.....	12
c. Le système SiO ₂ -SnO ₂	12
III. Sol-Gel	13
1. Généralités.....	13
2. Les réactions chimiques à la base du gel.....	14
3. Structure et formation des gels.....	15
a. Structure	15
b. Formation	15
4. Les paramètres influençant la vitesse de gélification et la structure des gels.	17
a. Paramètres liés à l'alcoxyde.....	17

b. Paramètres liés au sol	18
5. Le vieillissement des gels.....	19
6. Le séchage	20
IV. Conclusion	22

Chapitre II : moyens de caractérisation

I. La diffusion centrale des rayons X	27
1. Théorie	28
2. DCRX sur des gels polymériques : étude de la gélification	30
a. Les différentes descriptions de gels polymériques	30
i. La structure masse fractale	30
ii. La structure polymérique	31
b. La modélisation de diagrammes de DCRX de gels polymériques.....	32
i. La modélisation par une structure masse fractale	32
ii. La modélisation de structure fractale type polymère	37
3. DCRX sur les xérogels : étude de la séparation de phase	39
a. Les séparations de phases	39
i. La germination	40
ii. La décomposition spinodale.....	41
b. Le suivi de séparation de phases par DCRX.....	42
i. Décomposition spinodale et théorie de Cahn	42
ii. Germination – croissance	42
iii. Utilisation du modèle unifié de Beaucage.....	43
4. Le dispositif expérimental	43
II. La diffraction des rayons X.....	44
1. Méthode des largeurs intégrales	45
2. Le dispositif expérimental	45
III. L'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrie (ATD-ATG) ..	47
.....	47
IV. Conclusion	49

Chapitre III : élaboration et étude microstructurale des gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

I. Les sols et gels précurseurs d'oxyde d'étain	53
1. Elaboration des gels précurseurs d'oxyde d'étain	53
a. L'isopropoxyde d'étain et les paramètres régissant la gélification.....	53

b.	Procédure expérimentale.....	54
c.	Elaboration de gels précurseurs de SnO ₂ transparents.....	55
2.	Suivi de la gélification des sols précurseurs d'oxyde d'étain par DCRX	58
a.	Conditions expérimentales.....	58
b.	Premières observations qualitatives.....	59
c.	Choix du modèle de simulation	60
d.	Résultats.....	62
i.	Agrégation de particules élémentaires dans un sol précurseur d'oxyde d'étain	63
ii.	Influence du rapport volumique des solvants P	64
iii.	Influence du taux d'acétylacétone.....	66
iv.	Discussion autour du processus d'agrégation	67
II.	Les sols et gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain	69
1.	Elaboration de sols mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain.....	69
a.	Les gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain.....	69
b.	Les paramètres régissant leur gélification.....	71
c.	Procédure expérimentale.....	72
2.	Suivi par DCRX de la gélification des sols précurseurs de silice et d'oxyde d'étain ..	74
a.	Conditions expérimentales.....	74
b.	Généralités sur les gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain	75
i.	Observation qualitative des courbes de DCRX correspondant à des sols mixtes	75
ii.	Structure des sols mixtes	77
c.	Influence de la variation de paramètres liés à l'élaboration des sols mixtes	78
i.	Influence du temps d'hydrolyse	78
ii.	Influence du taux d'acide chlorhydrique R _{HCl}	81
iii.	Influence des paramètres régissant la gélification du sol-précurseur d'oxyde	83
	d'étain pur sur le sol mixte.....	
3.	Processus d'agrégation dans les sols mixtes	86
III.	Conclusion	86

Chapitre IV : génération de nanocristaux au sein de xérogels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

I.	Séchage des gels mixtes.....	91
II.	Séparation de phases et cristallisation de l'oxyde d'étain au sein d'un	
	xérogel mixte au cours d'un traitement thermique	93
1.	Méthodes de caractérisation utilisées	93

a.	Les expériences de DCRX	93
b.	Les expériences de DRX.....	94
c.	Les expériences d'ATD-ATG.....	95
2.	Les différentes températures caractéristiques des xérogels mixtes	96
3.	La séparation de phases au sein des xérogels mixtes	98
a.	Stabilité de la matrice de silice	98
b.	Etude de la séparation de phases dans les xérogels mixtes.....	100
i.	Analyse qualitative des courbes de DCRX	101
α .	Effet de la composition.....	101
β .	Effet de la température	102
ii.	Analyse quantitative des courbes de DCRX	103
α .	Méthode de modélisation.....	103
β .	Les xérogels contenant 10 % d'étain	105
γ .	Les xérogels mixtes contenant 30 % d'étain	107
δ .	Les xérogels mixtes contenant 50 % d'étain	108
iii.	Discussion autour de la séparation de phases suite aux résultats de DCRX	108
c.	Etude de l'effet du traitement thermique de germination sur la cristallisation de l'oxyde d'étain dans les xérogels mixtes.....	111
i.	Influence du traitement thermique de séparation de phases.....	112
ii.	Etude in situ de la cristallisation dans un xérogel d'oxyde d'étain ayant subi un prétraitement de cristallisation	112
iii.	Influence du ratio d'étain dans les xérogels mixtes	114
iv.	Influence du temps de traitement de séparation de phases.....	115
v.	Discussion sur la cristallisation dans les xérogels mixtes	115
III.	Conclusion	118
	Conclusion générale	121

Introduction générale

Il est usuel de considérer les nanomatériaux comme des cristaux dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres. A cette échelle, les propriétés optiques, électriques, magnétiques, biologiques, etc. du matériau sont directement fonction de la taille des nanocristaux. Le contrôle de ces propriétés ne peut donc passer que par une parfaite maîtrise de cette taille et donc du procédé d'élaboration.

C'est dans cette optique, qu'au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface (S.P.C.T.S, UMR CNRS 7315), notre groupe de recherche élabore depuis plusieurs années des matériaux par voie sol-gel. Grâce à une gestion précise des conditions chimiques et physiques d'élaboration, la voie sol-gel permet de concevoir des matériaux homogènes, d'une grande pureté tout en contrôlant leur morphologie.

La démarche, que nous avons développée dans ces travaux de thèse destinés à la réalisation de matériaux nanostructurés, s'appuie sur l'élaboration de verres massifs homogènes par voie sol-gel, puis par l'exploitation des mécanismes de séparation de phases et de cristallisation pour contrôler la formation d'une dispersion de nanocristaux au sein de cette matrice de verre. Dans ce cadre nous nous sommes intéressés au système silice – oxyde d'étain ($\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$). Ce type de matériaux peut présenter des propriétés de luminescence si les cristaux de SnO_2 ont une taille de quelques nanomètres. Il est ensuite possible en contrôlant leur taille d'ajuster la longueur d'onde des photons réémis.

Comme nous le verrons dans ce manuscrit, le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ a déjà été l'objet de différents travaux, mais le traitement thermique n'a jamais été réellement étudié en termes de séparation de phases et cristallisation. Nous proposons ici une nouvelle méthode d'élaboration de ce matériau par voie sol-gel ainsi que l'étude complète des étapes successives permettant d'aboutir à des matériaux nanostructurés constitués de nanocristaux dispersés dans une matrice de verre. Cette étude a notamment fait appel à des méthodes de caractérisations impliquant les grands instruments.

Le manuscrit s'articule autour de quatre parties. **Le premier chapitre** de ce mémoire est un rappel et un développement des bases bibliographiques nécessaires à la compréhension du sujet. Il présente entre autre l'oxyde d'étain et ses diverses applications, la luminescence, les nanomatériaux et le procédé sol-gel. **Le second chapitre** est une présentation des méthodes de caractérisation employées dans cette étude, à savoir la diffusion centrale des rayons X, la diffraction des rayons X et les analyses thermiques différentielle et thermo-

gravimétrique, ainsi que des modèles qui nous ont permis d'interpréter les données expérimentales. **Le troisième chapitre** est une étude des processus de gélification des sols précurseurs de SnO₂ et des sols mixtes précurseurs de SiO₂-SnO₂. Cette étude a pour but de déterminer l'influence des divers paramètres d'élaboration sur la structure interne du gel. **Le quatrième chapitre** présente le procédé de séchage des gels mixtes ainsi que l'étude de la séparation de phases et de la cristallisation afin de déterminer l'influence de la composition des xérogels mixtes et des traitements thermiques sur la taille des nanocristaux de SnO₂.

Chapitre I : contexte bibliographique

Ce chapitre expose les différentes notions nécessaires à la compréhension du sujet. Nous présenterons, tout d'abord, le dioxyde d'étain de manière générale, puis la luminescence qui est la propriété que l'on souhaite obtenir lorsque le dioxyde d'étain est sous forme de nanomatériaux. Enfin, nous exposerons la méthode sol-gel, utilisée pour élaborer les verres de silice et de dioxyde d'étain.

I. Le dioxyde d'étain

1. Présentation

Dans la nature, le dioxyde d'étain (SnO_2), aussi nommé oxyde stannique, se trouve sous forme de cassitérite et constitue la source minérale majoritaire d'étain. Elle est caractérisée par un éclat adamantin et sa couleur varie du jaune au noir en passant par le rouge-brun. Elle se présente le plus souvent sous forme de cristaux maclés en « bec d'étain ».

Les premiers cristaux artificiels de cassitérite ont été obtenus en 1859 par Deville [1]. Contrairement à la cassitérite naturelle, les cristaux artificiels sont incolores, translucides ou transparents.

La cassitérite est un oxyde dur (6,5 Moh), lourd (de densité avoisinant 7) et qui fond à 1630°C . La propriété de cet oxyde, qui nous intéresse le plus pour ces travaux, est sa nature semi-conductrice de type n accompagnée d'une large bande interdite d'énergie E_g égale à 3,6 eV.

2. Structures du dioxyde d'étain

La cassitérite est la seule phase stable du dioxyde d'étain à pression atmosphérique mais il est possible d'observer un polymorphisme de SnO_2 en fonction de la pression. Nous allons tout d'abord détailler la structure de la cassitérite puis évoquer les différentes phases du dioxyde d'étain selon la pression.

a. La cassitérite

La cassitérite est décrite par une maille quadratique et une structure de type rutile, présentée Figure 1. Son groupe spatial est $P4/nmn$ et les paramètres de maille sont égaux respectivement à $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ et $c = 3,186 \text{ \AA}$. La maille élémentaire de la cassitérite comprend deux cations Sn^{4+} et quatre anions O^{2-} . Leurs rayons ioniques sont respectivement $0,71$ et $1,32 \text{ \AA}$. Un cation Sn^{4+} est au centre de chaque octaèdre quasi régulier formé par le réseau d'anions O^{2-} et à l'inverse, chaque anion O^{2-} est au centre d'un triangle isocèle formé par trois cations Sn^{4+} .

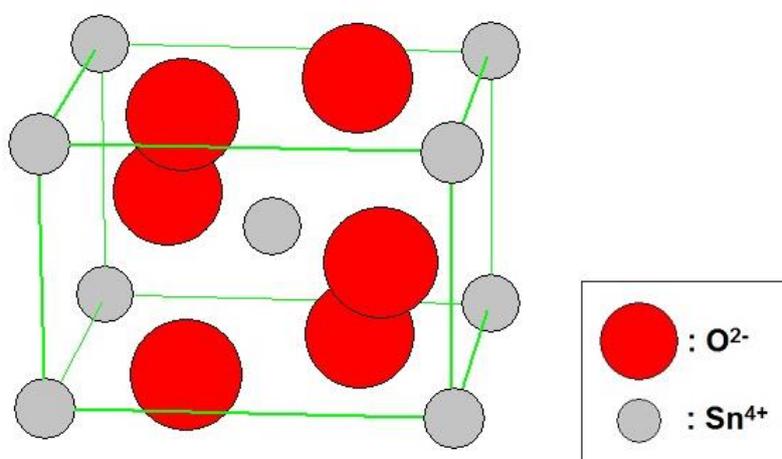


Figure 1 : maille élémentaire du réseau de la cassitérite.

b. Le polymorphisme à haute pression (jusqu'à 50 GPa)

Le dioxyde d'étain type rutile ($P4/nmn$) commence à se transformer en une phase de type CaCl_2 ($Pnmm$) à partir de $11,8 \text{ GPa}$ sous conditions hydrostatiques ou pour de plus basses pressions sous conditions non hydrostatiques. Sous conditions non hydrostatiques, une troisième phase de type $\alpha\text{-PbO}_2$ apparaît à partir de 12 GPa mais la transformation n'est pas complète. Ces deux phases, la phase de type $\alpha\text{-PbO}_2$ et le reste de phase de type CaCl_2 , se transforment en phase de type fluorite modifiée ($Pa\bar{3}$) à partir de 21 GPa . Lors de la décompression, il est possible de retrouver un mélange des phases type rutile et type $\alpha\text{-PbO}_2$ [2]. Ces différentes phases sont présentées Figure 2.

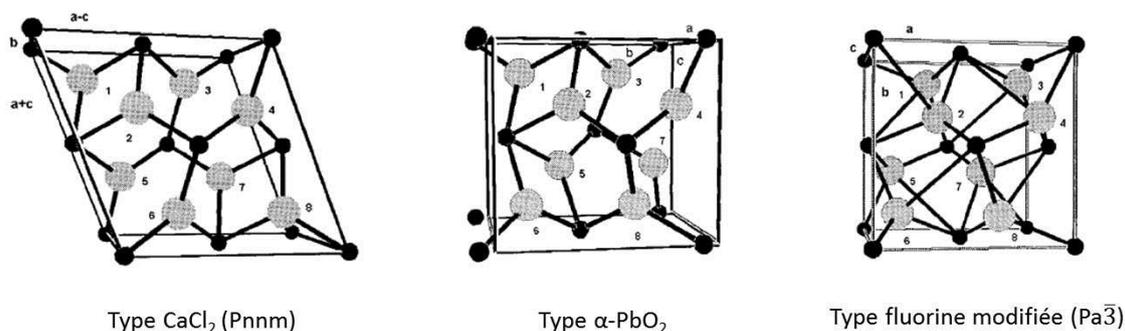


Figure 2 : polymorphisme de SnO_2 à haute pression (< 50 GPa), les figures sont extraites de [2].

3. Applications

Le dioxyde d'étain peut être employé pour des applications diverses et variées :

- En verrerie, SnO_2 peut être utilisé dans les glaçures céramiques comme opacifiant avec des teneurs variant entre 4 et 10 % en masse ou pour stabiliser à haute température les couleurs obtenues avec d'autres oxydes [3]. Il peut être également utilisé comme couche protectrice pour renforcer les propriétés mécaniques des verres, tout particulièrement la résistance à l'abrasion [4].
- SnO_2 est aussi un des oxydes métalliques les plus utilisés pour la confection de capteurs de gaz. L'adsorption d'espèces chargées modifie les propriétés électroniques et optiques des oxydes métalliques [5] ou plus précisément leur conductivité et leur transmittance, permettant ainsi leur détection à partir d'une certaine quantité dans l'atmosphère ambiante. Le dioxyde d'étain se prête tout particulièrement à cet emploi [6,7], même si les recherches les plus récentes se focalisent sur d'autres types de matériaux [8].
- Dopé ou pur, SnO_2 peut également être utilisé comme catalyseur de réactions redox. Par exemple sous forme de particules obtenues par voie sol-gel activées entre 200 et 500 °C, il peut participer à l'oxydation du monoxyde de carbone ou à la réduction du monoxyde d'azote par du monoxyde de carbone lorsqu'il est associé à l'oxyde de cuivre, et ceci à des températures inférieures à 150 °C [9,10]. Comme tout catalyseur, son pouvoir catalysant dépendra surtout de sa microstructure (il faut maximiser la surface spécifique du matériau), et donc de la méthode d'élaboration utilisée et du traitement thermique qu'il aura subi.
- SnO_2 est aussi classé parmi les TCO (transparent conducting oxide) et il est possible de le retrouver dans un grand nombre d'applications optoélectroniques. Il

est utilisé dans les électrodes de cellules photovoltaïques [11] ou comme anode dans les batteries lithium [12]. Pour ces applications, il est dopé (avec du fluor par exemple) pour exacerber sa conductivité ou utilisé comme dopant de l'oxyde d'indium (composés ITO). Pour plus d'informations, on pourra lire la référence [12] où Batzill et Diebold dressent de manière détaillée un récapitulatif des diverses applications de l'oxyde d'étain qui ont été présentées ici. Une des propriétés optoélectroniques qui rend les TCO très intéressants est la luminescence. Cette propriété est expliquée dans la partie suivante.

4. Les phénomènes de luminescence

a. Présentation

Les phénomènes de luminescence consistent en la réémission de photons par un matériau après qu'il ait été excité par une source extérieure. Il en existe un grand nombre : la photoluminescence, l'électroluminescence, la radioluminescence, la luminescence biologique ou chimique [14], la source extérieure étant différente pour chacun d'entre eux. Dans le cadre de la photoluminescence, la source extérieure est également un rayonnement photonique mais de longueur d'onde différente et dans le cadre de l'électroluminescence, il s'agit d'un courant électrique. Ces deux phénomènes peuvent être produits, sous certaines conditions, par l'intermédiaire de dioxyde d'étain. Le tableau périodique donné Figure 3, indique quels éléments peuvent participer à des phénomènes de luminescence et leur rôle. Il est nécessaire d'associer un élément activateur (« activator elements ») à un élément pouvant constituer un réseau hôte (« host lattice elements ») pour observer un phénomène de luminescence. Associé à cet élément adapté, l'élément activateur adopte une configuration électronique nécessaire à la réémission de photons. Les éléments plasma (« plasma elements ») sont les éléments qui sont luminescents à l'état de plasma.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 3 : table périodique des éléments (« activator elements ») pouvant présenter des propriétés de photoluminescence lorsque qu'ils se trouvent dans un réseau d'éléments hôtes (« host element ») [14] (on remarquera que l'étain est un élément activateur et l'oxygène un élément hôte).

La photoluminescence a été choisie à titre d'exemple pour développer la théorie qui régit les phénomènes de luminescence et est développée dans le paragraphe suivant.

b. La photoluminescence

La photoluminescence peut être utilisée comme technique de caractérisation de zéolites et de semiconducteurs tels que les oxydes métalliques [15]. Elle permet d'étudier leur structure électronique, leurs défauts, leurs propriétés optiques... Cette technique est beaucoup utilisée pour caractériser des semiconducteurs destinés aux matériaux luminescents bien sûr, mais aussi à d'autres applications comme les matériaux pour le photovoltaïque [16].

Rappelons que pour un atome, les électrons ne peuvent pas prendre n'importe quel état d'énergie, ces derniers étant quantifiés. La résolution de l'équation de Schrödinger pour un réseau cristallin (théorie de Bloch-Brillouin) conduit à une représentation des énergies en structure de bandes : des bandes d'énergie permises sont séparées par des bandes d'énergie interdites. Les bandes permises inférieures sont totalement remplies alors que les bandes supérieures sont vides. Pour les conducteurs, la dernière bande possédant des électrons est partiellement remplie et ses électrons participent à la conduction du courant électrique. Pour les isolants et les semiconducteurs, la dernière bande possédant des électrons est appelée bande de valence (BV) et est totalement remplie, et la première bande vide est appelée bande de conduction (BC). Entre ces deux bandes se trouve une bande interdite de largeur E_g . Pour

les isolants, cette bande est très large (supérieur à 10 eV). En revanche pour les semiconducteurs E_g est suffisamment faible pour que des électrons puissent passer sur la BC après excitation (électrique, lumineuse, ...). Lorsque l'électron passe sur la bande de conduction une paire électron – trou est créée. Cette paire est associée à une particule appelée exciton.

Si l'on considère un photon d'énergie $E_{pe} \geq E_g$, le matériau absorbe ce photon par passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) en créant ainsi une paire électron – trou. L'exciton se relaxe ensuite par émission de phonons jusqu'à ce qu'il atteigne l'énergie minimale entre la BC et la BV. L'électron regagne finalement la BV en libérant un photon d'énergie $E_e = E_g$. Le principe est récapitulé Figure 4.

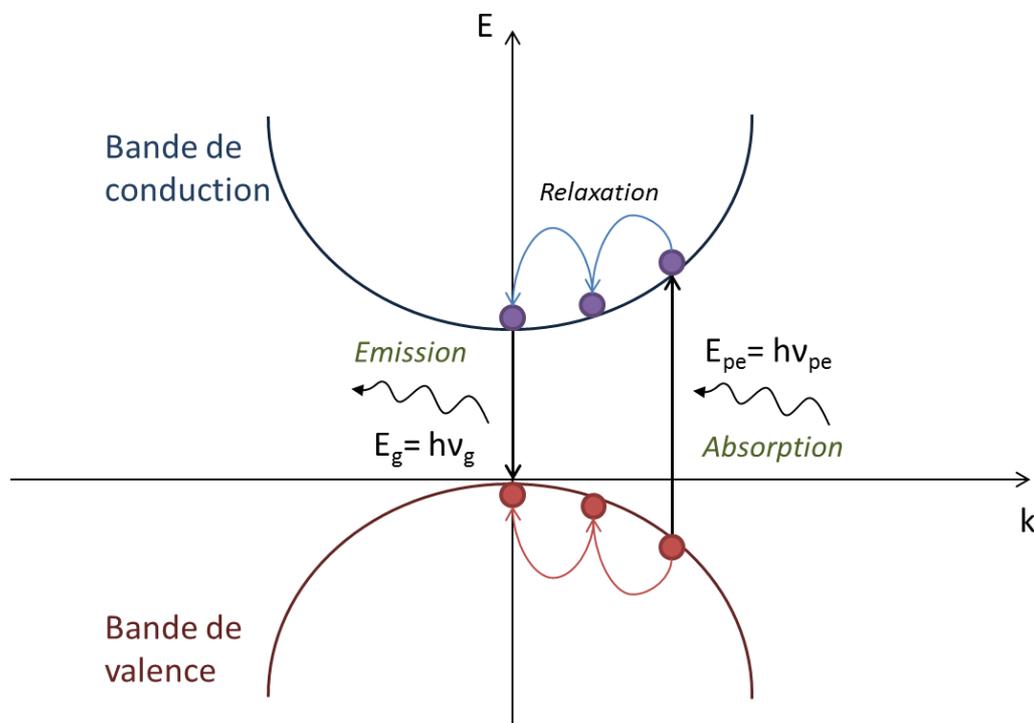


Figure 4 : principe de la photoluminescence (avec k la norme du vecteur d'onde associé à l'exciton, h la constante de Plank et ν la fréquence des ondes considérées).

Il est ainsi possible de convertir un rayonnement de haute fréquence en un rayonnement de fréquence inférieure.

c. Applications

Les matériaux photoluminescents sont utilisés pour la conception de certaines lampes (ex : les lampes mercure), de tubes fluorescents, de marqueurs luminescents pour le biomédical, ...

Les matériaux électroluminescents sont quant à eux utilisés pour la fabrication de Light-Emitting Diodes (LEDs), de lasers, ...

La propriété du dioxyde d'étain qui a engendré l'étude menée pendant cette thèse est la luminescence. Le dioxyde d'étain possède une largeur de bande interdite égale à 3,6 eV et une énergie de liaison de l'exciton égale à 130 meV mais **à l'état massif** il fait partie des semiconducteurs à transition indirecte : la désexcitation du semiconducteur ne produit pas de photons [18]. Ce n'est que lorsqu'il atteint **des tailles de l'ordre du nanomètre** que le dioxyde d'étain est luminescent. Il faut donc concevoir un nanomatériau. Ces derniers vont être présentés dans la partie suivante.

Pour un souci de simplicité, SnO_2 sera appelé oxyde d'étain dans la suite de ces travaux.

II. Les nanomatériaux

1. Présentation

Les matériaux usuels de types céramiques ou métaux peuvent paraître continus à l'échelle macroscopique, mais en passant à l'échelle microscopique, il est possible de voir qu'ils sont constitués de grains de taille avoisinant le plus souvent le micromètre. Il y a maintenant une cinquantaine d'années, on s'est aperçu qu'en diminuant la taille de ces grains à l'échelle nanométrique, les propriétés mécaniques du matériau pouvaient être modifiées, contrôlées, améliorées. Ce fut la naissance des nanomatériaux.

Le terme « nanomatériaux » a ensuite évolué pour désigner également les matériaux en partie constitués de petits assemblages d'atomes sous forme de clusters ou d'agrégats nanométriques. L'intérêt étant qu'en atteignant une taille nanométrique, les propriétés (optiques, électroniques, magnétiques, biologiques, ...) des particules sont exacerbées ou peuvent être rendues possibles (comme dans le cas de l'oxyde d'étain). De plus, un contrôle de la taille de ces particules peut permettre la modulation de ces propriétés, ceci parce qu'à l'échelle nanométrique le matériau subit des effets de confinement. Les effets concernant les propriétés optiques sont détaillés dans la partie suivante.

2. Les effets de confinement

a. Le confinement quantique

L'exciton est caractérisé par la distance entre son trou et son électron. La moitié de cette distance est appelée rayon de Bohr. Le rayon de Bohr est généralement égal à quelques nanomètres. Lorsqu'un solide atteint la taille du rayon de Bohr puis diminue au-delà, la distance entre l'électron et le trou n'a d'autre choix que de diminuer avec lui. Or les niveaux d'énergie sont inversement proportionnels au rayon de Bohr : la structure électronique des atomes est donc modifiée. Au niveau des propriétés optiques, ceci provoque un décalage de l'absorption et l'émission vers les hautes énergies dès que la particule diminue et atteint ce rayon. La longueur d'onde réémise est donc plus petite au fur et à mesure que la taille de la nanoparticule diminue. C'est ainsi qu'il est possible de moduler la luminescence de l'oxyde d'étain. Ce principe est récapitulé Figure 5.

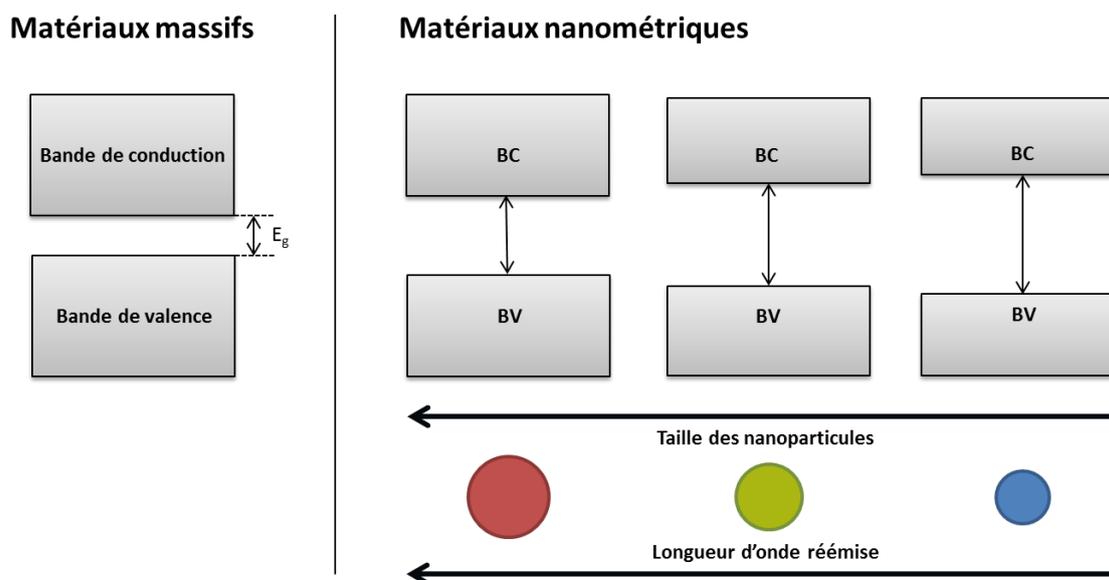


Figure 5 : effet de la diminution de taille sur la structure de bande d'un matériau.

b. Le confinement spatial

Ce type de confinement peut être expliqué par un phénomène statistique. Lorsque l'on diminue la taille d'un cristal, la probabilité de trouver un défaut (lacunes, atomes interstitiels, dislocations, ...) diminue grandement elle aussi. Les propriétés habituellement engendrées par les défauts dans un massif ont tendance à disparaître au profit des propriétés intrinsèques au matériau.

Un autre effet du confinement spatial est l'augmentation du ratio surface/volume. Lorsqu'une nanoparticule atteint le nanomètre tous les atomes la constituant voient la surface [19]. Ceci entraîne l'augmentation des effets de contrainte en surface des particules et provoque une légère réduction des paramètres de mailles du réseau cristallin au fur et mesure que leur taille diminue.

3. L'élaboration de nanomatériaux

a. Les différentes approches

Il est commun de séparer les procédés d'élaboration des matériaux en deux grandes catégories :

- l'approche de haut vers le bas : « top-down » qui consiste à partir du matériau massif pour arriver à des entités nanométriques. Les procédés associés sont l'usinage et la lithographie.
- l'approche du bas vers le haut : « bottom-up » qui consiste à assembler des atomes, des molécules pour obtenir le nanomatériau. Notre travail est basé sur cette approche. Il existe quasiment autant de procédés d'élaboration utilisant cette approche que de nanomatériaux différents. Quatre sous-catégories peuvent être néanmoins distinguées : les synthèses physiques, les synthèses chimiques, l'auto-organisation, l'assemblage contrôlé. Les approches « bottom up » sont détaillées ci-dessous.

b. Les approches « bottom-up »

i. Les synthèses chimiques et physiques

Comme il a été précédemment mentionné le nombre de méthodes de synthèses chimiques et physiques permettant d'élaborer des nanomatériaux par l'approche « bottom up » est considérable et notre but n'est pas de toutes les citer. Cependant il est possible de les classer en fonction de la dimensionnalité du nanomatériau que l'on souhaite obtenir :

- on parle alors de couches minces lorsque le dépôt est composé de nano-assemblages d'atomes en surface d'un autre matériau.
- ces nano-assemblages d'atomes peuvent être également dispersés dans la matrice d'un matériau, on parle alors de massif. Dans cette thèse, nous nous sommes

intéressés à la formation de matériaux massifs en choisissant comme matrice la silice (SiO_2).

- plus simplement, ces nano-assemblages peuvent être obtenus tels quels sous forme d'une poudre.

ii. L'auto-organisation

Ce processus d'élaboration consiste en l'organisation spontanée de nanoparticules, le plus souvent, en surface d'un substrat sur une ou plusieurs couches. Pour se faire, les nanoparticules sont mises en solution avec des tensioactifs. Des gouttes de cette solution sont ensuite déposées sur le substrat ou le substrat est complètement trempé dans la solution. Après évaporation, les nanoparticules sont ordonnées en surface du substrat. L'auto-organisation dépend essentiellement :

- des nanoparticules et du tensioactif : de la forme des nanoparticules, de leur dureté, de la longueur des chaînes carbonées du tensioactif et des interactions de van der Waals qui vont être induites entre les nanoparticules.
- du substrat : essentiellement sa rugosité.
- du solvant : de sa mouillabilité par rapport au substrat, des forces capillaires qui vont être induites lors de son évaporation.

iii. Organisation contrôlée

Ce processus d'élaboration consiste à organiser les nanoparticules sur une ou plusieurs couches à l'aide d'une contrainte extérieure. Un des exemples les plus représentatifs de cette méthode est l'organisation de nanoparticules magnétiques sous l'influence d'un champ.

c. Le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

La silice a été choisie comme matrice pour sa transparence dans un large domaine optique et son caractère amorphe jusqu'à de très hautes températures. Ses propriétés en font un hôte parfait pour exploiter la luminescence des nanoparticules d'oxyde d'étain. De nombreux travaux ont déjà été effectués sur ce système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, notamment par l'équipe de Chiodini [20 – 23], avec une émission dans l'UV pour des nanocristaux de SnO_2 [24, 25]. Il est également possible de retrouver ce système dopé avec des terres rares; l'erbium est le plus souvent utilisé. Dans ce cas, après excitation de l'oxyde d'étain, un transfert d'énergie entre ce dernier et l'erbium se produit et une émission de l'erbium dans le visible est obtenue [26, 27]. Cependant il n'existe aucun diagramme de phases décrivant le système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

Les différents travaux effectués sur ce système portent essentiellement sur le protocole expérimental à suivre pour obtenir des cristaux ayant la taille nécessaire pour observer de la luminescence et sur l'étude de ce phénomène. Pourtant la compréhension des phénomènes de séparation de phase se produisant dans ce système est nécessaire si l'on souhaite optimiser au mieux la taille des nanocristaux finale obtenue. C'est en partie ce que nous proposons d'explorer dans cette thèse.

Généralement, l'élaboration de massifs peut se faire de nombreuses façons. La manière la plus commune est sans doute l'élaboration « classique » de verre, c'est à dire en passant par la fusion des composés. D'autres méthodes d'élaboration physique existent comme l'implantation ionique, la pulvérisation ou l'évaporation simultanée ou alternée des composés constituant la matrice et les nanoparticules, l'ablation laser pulsée, le dépôt d'agrégats à faibles énergies, etc. [19] mais dans notre cas, le choix s'est porté sur la méthode chimique : « sol-gel ».

Cette méthode permet d'obtenir des matériaux de grande pureté, de grande homogénéité et de composition parfaitement contrôlée, tout en travaillant à température ambiante. Le matériau final ne devant pas passer par la fusion, il est possible de complètement maîtriser le traitement thermique qui lui est appliqué. Ainsi il est possible de contrôler la séparation de phases d'oxyde d'étain et de silice puis la cristallisation de l'oxyde d'étain au sein du matériau et d'observer leur influence sur la taille des nanoparticules d'oxyde d'étain.

Au sein du SPCTS, notre groupe de travail possède une grande expérience du sol-gel avec beaucoup de travaux réalisés sur des matériaux élaborés par cette méthode. Les travaux les plus récents sont [28, 29]. La méthode sol-gel est détaillée dans la partie suivante.

III. Sol-Gel

1. Généralités

La méthode sol-gel est connue depuis le milieu du XIX siècle avec les travaux d'Elbelem [30] sur la synthèse de gel de silice. Elle consiste à former un réseau tridimensionnel inorganique (le *gel*), à partir d'une solution stable contenant un ou plusieurs précurseurs (le *sol*), d'où son nom.

Les précurseurs utilisés pour former un gel peuvent se classer en deux grandes catégories : les précurseurs minéraux et polymériques.

- Les précurseurs minéraux sont des sels métalliques de type chlorure, nitrure, sulfure, fluorure...
- Appelés alcoxyde ou alcoolate, les précurseurs métalliques ont pour formule chimique $M(OR)_n$ où M est un atome le plus souvent métallique de coordination n et R, un groupement alkyle (C_mH_{2m+1}). Il existe aussi des alcoxydes non métalliques, comme les alcoxydes de silicium. Ces derniers se distinguent par leur réactivité très différente de celle des alcoxydes métalliques. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

Les gels finaux peuvent se diviser en deux grandes catégories : les gels physiques ou colloïdaux et les gels chimiques ou polymériques.

- Les gels physiques sont constitués d'un réseau de particules liées par des liaisons faibles type van der Waals. Ces gels sont réversibles et une simple agitation peut les faire repasser à l'état de sol.
- Les gels chimiques sont constitués par un réseau polymérique. Des liaisons covalentes sont donc mises en jeu rendant ces gels irréversibles.

L'élaboration d'un sol à partir d'un précurseur minéral consiste à disperser ce dernier dans une solution aqueuse. Les cations métalliques s'hydrolysent ainsi pour former des liaisons oxygène-métal. La majorité des gels obtenus par cette méthode sont physiques.

La voie polymérique a été employée pour ces travaux et est développée dans les parties suivantes.

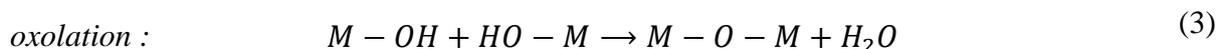
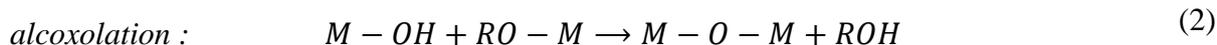
2. Les réactions chimiques à la base du gel

Les alcoxydes réagissent avec l'eau par substitution nucléophile pour former un réseau polymérique. Deux grandes familles de réaction régissent la polymérisation de ces entités : l'hydrolyse et la condensation.

La réaction d'hydrolyse est :



Les réactions de condensation sont :



L'hydrolyse (1) correspond à l'attaque de l'eau sur l'alcoxyde libérant de l'alcool ROH. La condensation correspond à la réaction entre deux alcoxydes après l'hydrolyse d'un ou de chacun d'entre eux. Si les deux sont hydrolysés (3), de l'eau est libérée, sinon de l'alcool l'est (2). Ces réactions sont à l'origine de la structure du réseau polymérique formant le gel. Les réactions inverses sont l'estérification (1'), l'alcoolyse (2') et l'hydrolyse (3') et rentrent en compétition avec les réactions (1), (2) et (3) pour la formation du réseau oxyde. Leur cinétique dépend d'un grand nombre de paramètres qui sont détaillés dans la partie suivante.

3. Structure et formation des gels

a. Structure

La structure d'un gel est très complexe, elle ne peut être décrite en termes de géométrie traditionnelle. C'est pourquoi le concept de fractalité a été inventé par Mandelbrot [31] dans les années 1970. Il est utilisé pour décrire des structures non euclidiennes semblables à toutes échelles, on parle dans ce cas d'autosimilarité. De façon plus imagée, des objets naturels tels que le chou Romanesco ou la feuille d'une fougère possèdent une structure fractale.

Il existe plusieurs façons de définir la fractalité d'un objet. Celle qui est utilisée pour les gels concerne la répartition de masse de l'objet. Si l'on considère dans un repère en trois dimensions une sphère de rayon R et centrée en un point appartenant à l'objet fractal infini, la masse de l'objet à l'intérieur de la sphère évolue proportionnellement à R^{D_f} (i.e. $M(R) \sim R^{D_f}$). D_f est appelée la dimension fractale (de la masse) et varie entre 1 et 3.

C'est en accédant à cette valeur qu'il est possible d'obtenir des informations sur la structure des gels et sur la façon dont ils ont été formés.

b. Formation

Il est possible de faire un parallèle entre la formation de gels colloïdaux et de gels polymériques [32]. Il suffit pour cela de considérer des particules « élémentaires » polymériques, analogues aux particules colloïdales et formées par hydrolyse et condensation des alcoxydes, qui s'assemblent pour former des agrégats. La grande différence est la nature des liaisons entre ces particules : les particules polymériques étant reliées par des liaisons covalentes (liaison métal - oxyde). Les agrégats croissent ainsi jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille maximale. Le gel est formé une fois que tous les agrégats sont reliés.

Il est possible de suivre la formation des gels par diffusion centrale des rayons X et d'accéder à des informations telles que l'évolution des tailles des particules élémentaires, des agrégats, de leur dimension fractale... Cette méthode de caractérisation est détaillée dans le chapitre II.

De nombreux modèles mathématiques décrivant l'agrégation de particules élémentaires peuvent être utilisés pour simuler la création d'un gel polymérique. Deux grandes catégories peuvent être dissociées : les modèles particules – amas et les modèles amas – amas.

Le premier modèle proposé pour décrire la formation des gels est de type particules – amas. Il s'agit du modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation) développé par Witten & Sander en 1981 [33]. Dans ce modèle, les particules élémentaires sont réparties aléatoirement dans l'espace. Quelques-unes de ces particules constituent des germes auxquels viennent se coller les autres particules avec une probabilité p égale à 1 pour former des clusters. L'étape limitante de ce modèle est, comme son nom l'indique, la diffusion des particules. Dans le cas d'un système tridimensionnel, il conduit à des structures dont la dimension fractale est de 2,5. Le grand problème de ce modèle est de ne pas considérer les réactions entre clusters, i.e. de les considérer immobiles, ce qui reste hautement improbable dans un milieu liquide. Un modèle considérant la réaction entre les particules et l'amas comme étape limitante ($p \ll 1$) a été aussi développé mais pose toujours le même problème.

Les modèles amas – amas correspondent mieux aux sols du fait que les amas sont mobiles, et peuvent donc se rencontrer et réagir. Deux modèles existent : le DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) et le RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation) [34]. Le DLCA est limité par la diffusion des particules et des amas, mais la probabilité que les espèces réagissent lorsqu'elles se rencontrent est de 1. La dimension fractale de la structure tridimensionnelle obtenue par simulation numérique en appliquant ce modèle d'agrégation est de 1,8. Le RLCA est limité par la réaction entre les différentes entités. Leur probabilité de réagir lors de leur rencontre est très inférieure à 1. La structure tridimensionnelle obtenue par simulation numérique avec ce modèle a une dimension fractale de 2,1. La différence de structure peut être expliquée par le fait que pour le mécanisme DLCA, les particules sont très réactives par rapport aux autres entités, donc quand elles rencontrent un agrégat elles ont tendance à réagir avec les premières rencontrées et donc à se fixer en sa périphérie. Au contraire, pour un mécanisme RLCA, les particules sont très peu réactives et plusieurs contacts avec d'autres particules sont souvent nécessaires avant de pouvoir créer une liaison. Beaucoup d'entre elles ont donc tendance à passer la périphérie des agrégats et venir se fixer

en leur sein. Des exemples de structure obtenue par mécanisme DLCA et RLCA sont présentés Figure 6.

En obtenant la dimension fractale des gels, il est possible de déterminer selon quel modèle d'agrégation la gélification s'est produite.

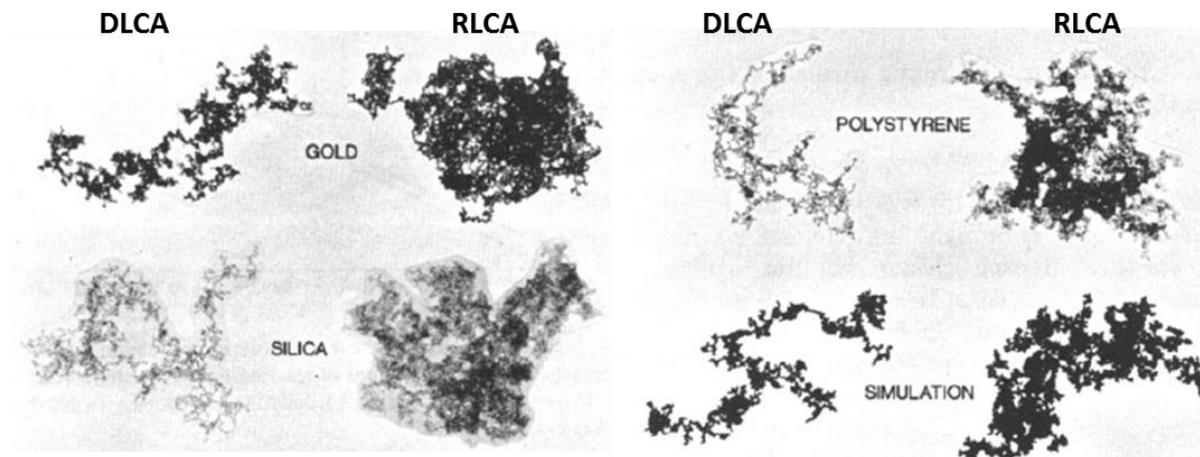


Figure 6 : Comparatif entre les structures obtenues par des mécanismes d'agrégation DLCA et RLCA pour différents type de particules élémentaires [34].

L'élaboration des gels fait intervenir un grand nombre de paramètres qui auront plus ou moins d'influence sur les mécanismes de gélification et donc sur la structure finale du gel. Ces paramètres sont détaillés ci-dessous.

4. Les paramètres influençant la vitesse de gélification et la structure des gels.

a. Paramètres liés à l'alcoxyde

- La réactivité d'un alcoxyde dépend essentiellement de la *nature de son atome métallique*. En l'occurrence de son électronégativité (E_N) et de son nombre de coordinations maximale (N) [35]. Les alcoxydes métalliques sont très réactifs vis-à-vis des agents nucléophiles tels que l'eau. Il est donc nécessaire de les manipuler sous atmosphère sèche pour éviter de les précipiter.

De par la haute électronégativité du silicium ($E_N = 1,74$) et son nombre de coordination faible ($N = 4$), les alcoxydes de silicium dérogent à cette règle et s'hydrolysent lentement. Ce n'est pas le cas des alcoxydes d'oxyde d'étain : même si leur électronégativité est élevé ($E_N = 1,89$), leur nombre de

coordination ($N = 6$) est assez important pour que ces espèces soient très réactives.

- La réactivité des alcoxydes dépend aussi de *l'encombrement stérique* autour de l'atome métallique. Plus les chaînes des groupements alkyles sont grandes et ramifiées, plus la vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde est diminuée. Il est par ailleurs possible de substituer ces chaînes alkyles par des groupements moins hydrolysables afin de réduire la réactivité des alcoxydes et d'éviter toute précipitation. Pour se faire, des agents complexants comme les glycols, les acides organiques ou les β -dikétones sont utilisés [35].

b. Paramètres liés au sol

- *Le solvant* permet de fixer la concentration en alcoxyde et donc de réguler les vitesses de réaction. Il faut l'ajuster de sorte que le sol ne reste pas stable, mais qu'un précipité ne se forme pas non plus. Les solvants les plus utilisés sont les alcools, ou plus précisément l'alcool parent à l'alcoxyde employé, c'est-à-dire celui qui possède la même formule que les ligands $-OR$. Toute réaction supplémentaire qui pourrait modifier les cinétiques d'hydrolyse et de condensation est ainsi évitée.

Il est toutefois possible d'utiliser d'autres solvants polaires comme le formamide, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane et dioxane ou des solvants à faible constante diélectrique comme le toluène. Dans ce dernier cas, la vitesse de gélification est accélérée [36, 37]. Pour contrôler cette vitesse et éviter la précipitation, l'ajout d'alcool est préconisé. Les travaux précédents menés dans le groupe [28] ont conduit à l'utilisation d'un solvant mixte de cette sorte pour l'élaboration d'un sol précurseur d'oxyde d'étain. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre III.

- Un autre paramètre important lié au sol est la concentration en eau, puisqu'il s'agit du réactif. Plus souvent exprimé en *taux d'hydrolyse* $W = [H_2O]/[M(OR)_n]$, ce paramètre détermine quelle réaction (1), (2) ou (3) présentées au §III.2. est privilégiée et a ainsi une grande influence sur la structure finale du gel.

Un taux faible ($W \gg 4$) favorise l'alcoxolation (2) alors qu'un fort taux ($W \ll 8$) favorise l'hydrolyse (1) et (3') [38]. Pour trouver un bon équilibre entre toutes les réactions, W est souvent fixé entre 4 et 8.

- **Le pH** de l'eau ajoutée a une influence sur la gélification. Les acides et les bases jouent un rôle de catalyseur sur les réactions menant au gel. En fonction de l'alcoxyde et de sa valeur, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont privilégiées différemment. Pour les alcoxydes de silicium, une catalyse acide mène à un gel polymérique peu réticulé. A l'inverse, une catalyse basique mène à un gel colloïdal hautement réticulé [38].
- Comme toute réaction chimique, **la température** a une influence sur les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est notamment possible d'accélérer la gélification d'un sol en augmentant la température ambiante.

La maîtrise de la gélification des sols passe donc par un réglage fin de tous ces paramètres. Cependant l'obtention de xérogel massif ne s'arrête pas à la maîtrise de la gélification. Les étapes suivantes sont détaillées dans la suite de ce chapitre.

5. Le vieillissement des gels

Après la gélification, des réactions physico-chimiques peuvent encore se produire. Des alcoxydes ayant plus ou moins réagi se trouvent encore dans le solvant présent dans le réseau polymérique. Ces entités peuvent encore réagir avec le réseau tout en le densifiant. Des réactions entre les éléments du réseau peuvent également être observées, provoquant la réticulation du réseau et le durcissement du gel. Cette réticulation conduit souvent à un rétrécissement du gel et à un phénomène d'expulsion d'une partie des solvants hors du réseau : la synérèse. Ce phénomène est illustré en Figure 7 par la photo d'un gel précurseur d'oxyde d'étain.

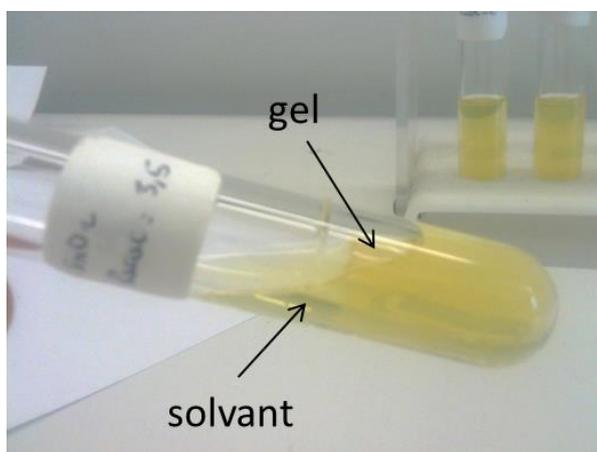


Figure 7 : phénomène de synérèse sur un gel précurseur d'oxyde d'étain.

6. Le séchage

Après la gélification des sols, un mélange de composés chimiques n'ayant pas réagi (solvants, alcoxydes, complexants, catalyseurs) subsiste dans la porosité du gel. C'est par le séchage que l'on sépare ces composés du gel.

Deux méthodes de séchage permettent d'avoir des matériaux massifs complètement différents.

Le séchage en conditions de température et de pression supercritiques permet d'obtenir des aérogels. Ce type de séchage permet au gel sec de garder la structure du gel initial et d'en faire un matériau très léger et poreux.

Le séchage en conditions normales de température et de pression permet d'obtenir des xérogels. Le séchage et le comportement du matériau durant ce dernier sont décrits dans la suite de cette partie.

Dans les céramiques traditionnelles, Ford [39] divise le séchage en trois étapes: « Constant rate period », « 1st falling rate period », « 2nd falling rate period » (Figure 8). Hench & al. ont proposé une description de ces périodes adaptées aux gels massifs et qui est décrite par la suite [40].

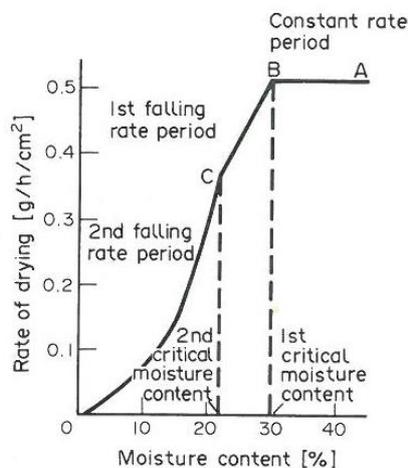


Figure 8 : courbe du taux d'évaporation en fonction du taux d'humidité $((m_{\text{humide}}-m_{\text{sec}})/m_{\text{sec}})$ dans un matériau céramique quelconque [39].

- « Constant rate period » : pendant cette période, le gel s'affaisse. La pression négative dans les pores du gel est plus importante que les forces de cohésion de la structure. L'évaporation des liquides a lieu en surface. Le taux d'évaporation des liquides est constant et indépendant du taux d'humidité du gel (en général on utilise le terme

d'humidité pour le taux d'eau, dans ce cas précis il s'agit de tous les solvants et adjuvants ajoutés au sol) (section A-B de la Figure 8).

- « 1st falling rate period » : au fur et à mesure que le gel s'affaisse, la densité du gel augmente et les forces de cohésion de la structure croissent. Au moment où la valeur de la pression interne des pores devient moins importante que les forces de cohésion du gel, l'affaissement du gel s'arrête. Le rayon des ménisques du liquide présent au sein des pores diminue jusqu'à ceux-ci se vident. Pendant cette étape, il y a encore assez de liquide pour que la circulation dans le réseau capillaire du gel permette leur évaporation en surface. Le taux d'évaporation est une fonction linéaire du taux d'humidité du gel (section B-C de la Figure 8).
- « 2nd falling rate period » : elle débute quand il n'y a plus assez de liquide dans le gel pour que son évaporation se fasse en surface. Ce dernier est alors évaporé dans le gel et évacué par le réseau capillaire sous forme gazeuse. Le taux d'évaporation est une fonction croissante du taux d'humidité du gel (section C-D de la Figure 8).

Cette étape de séchage est très délicate et mal maîtrisée ; elle conduit à des xérogels fissurés. Une bonne méthode de séchage nécessite une vitesse d'évacuation des solvants adaptée. Le séchage ne peut être trop lent pour obtenir les matériaux finaux dans des délais raisonnables, mais un séchage trop rapide détériore le réseau oxyde.

La technique de séchage la plus rudimentaire consiste à laisser sécher les gels sous atmosphère ambiante. Mais, avec ce type de séchage très lent (plusieurs mois), il n'est pas certain d'obtenir un xérogel exempt de fissures.

Pour pallier ce problème, une des méthodes consiste à « nettoyer » le gel pendant son vieillissement avec un solvant [41]. Ce dernier doit posséder une tension de surface plus basse que celle des composés (solvant et tous les additifs qui ont été nécessaires à la gélification du sol) présents dans les pores du gel. L'évacuation du solvant hors des pores du gel lors du séchage se fait ainsi plus facilement, la pression dans les capillaires étant diminuée [42]. En fonction du choix du solvant et des additifs, il est possible d'obtenir différentes structures finales pour le xérogel [41–45]. Il est par exemple possible d'ajouter aussi de l'alcoxyde et de l'eau au solvant pour renforcer le réseau d'oxyde. Le gel est ensuite séché en atmosphère saturée par le même solvant que celui qui a servi au « nettoyage ». Ceci permet de ralentir l'évacuation du solvant.

Une autre méthode mise au point par Nogami [46] consiste à sécher les gels en atmosphère saturée en eau. Elle permet d'évacuer lentement les solvants et d'hydrolyser les groupements alcoxyde n'ayant pas réagi. Le réseau oxyde s'en trouve ainsi renforcer.

Le traitement thermique appliqué aux gels pendant leur séchage est aussi un paramètre très important, il s'agit souvent d'une succession de paliers à des températures permettant l'évacuation des différents solvants et additifs remplissant les pores.

IV. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que SnO_2 était un oxyde très intéressant avec des applications dans de multiples domaines. La luminescence, propriété optique que l'on souhaite obtenir, peut être attribuée au SnO_2 lorsque sa taille ne dépasse pas 4,8 nm (i.e. deux fois le rayon de Bohr du SnO_2). Afin de pouvoir exploiter correctement cette propriété, nous avons dispersé SnO_2 dans un verre de SiO_2 . Pour élaborer un tel nanomatériau, la méthode sol-gel a été utilisée. Elle présente les avantages d'être réalisée à température ambiante, de permettre un contrôle précis de la stœchiométrie des éléments introduits dans le sol et de produire le plus souvent des matériaux de grande homogénéité.

Le chapitre suivant décrit les différents outils et méthodes qui ont servi à caractériser les verres de silice et d'oxyde d'étain.

Références du chapitre I

- [1] SAINTE-CLAIRE DEVILLE H. *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*. 1861. Vol. 53, p. 161.
- [2] HAINES J., LEGER J.M. « X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides ». *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 1997. Vol. 55, n°17, p. 11144-11154.
- [3] MATTHES W.E. *Emaux et Glaçures Céramiques*. 2ème éd. Editions Eyrolles, 2010. 500 p.
- [4] BARTONS J., Guillemet C. *Le Verre : Sciences et Technologie*. EDP Sciences, 2005.
- [5] SEIYAMA T., KAGAWA S. « Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. » *Analytical Chemistry*. 1966. Vol. 38, n°8, p. 1069-1073.
- [6] BOYLE J. F., JONES K. A. « The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO₂ gas sensor ». *Journal of Electronic Materials*. 1977. Vol. 6, n°6, p. 717-733.
- [7] LI W., GUO S., ZHENG S., YU Y. « Optical characteristics of SnO₂ optical fiber gas sensing material ». *Zhongguo Jiguang/Chinese Journal of Lasers*. 1992. Vol. 19, n°2, p. 215-218.
- [8] JIMENEZ-CADENA G., RIU J., RIUS F. X. « Gas sensors based on nanostructured materials ». *Analyst*. 2007. Vol. 132, n°11, p. 1083-1099.
- [9] FULLER M. J., WARWICK M. E. « The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide ». *Journal of Catalysis*. 1973. Vol. 29, n°3, p. 441-450.
- [10] FULLER M. J., WARWICK M. E. « The catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over SnO₂-CuO gels ». *Journal of Catalysis*. 1976. Vol. 42, n°3, p. 418-424.
- [11] CHAPPEL S., CHEN S.-G., ZABAN A. « TiO₂-coated nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells ». *Langmuir*. 2002. Vol. 18, n°8, p. 3336-3342.
- [12] LI N., MARTIN C. R., SCROSATI B. « High-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode ». *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2000. Vol. 3, n°7, p. 316-318.
- [13] BATZILL M., DIEBOLD U. « The surface and materials science of tin oxide ». *Progress in Surface Science*. 2005. Vol. 79, n°2-4, p. 47-154.
- [14] GIACOBINO E. « Optique des milieux matériels ». *Techniques de l'ingénieur*. 1993. Vol. A 1080, p. 1-19.
- [15] JUSTEL T., NIKOL H., RONDA C. « New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays ». *Angewandte Chemie - International Edition*. 1998. Vol. 37, n°22, p. 3084-3103.

- [16] TENCH A. J., POTT G. T. « Surface states in some alkaline earth oxides ». *Chemical Physics Letters*. 1974. Vol. 26, n°4, p. 590-592.
- [17] LIQIANG J., YICHUN Q., BAIQI W., SHUDAN L., BAOJIANG J., LIBIN Y., WEI F., HONGGANG F., JIAZHONG S. « Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity ». *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90, n°12, p. 1773-1787.
- [18] AGEKYAN V. T. « Spectroscopic Properties of Semiconductor Crystals with Direct Forbidden Energy Gap. » *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. 1977. Vol. 43, n°1, p. 11-42.
- [19] LAHMANI M., BRÉCHIGNAC C., HOUDY P. *Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie*. Echelle, 2008.
- [20] CHIODINI N., MORAZZONI F., PALEARI A., SCOTTI R., SPINOLO G. « Sol-gel synthesis of monolithic tin-doped silica glass 1 ». *Journal of Materials Chemistry*. 1999. Vol. 9, n°10, p. 2653-2658.
- [21] CHIODINI N., MEINARDI F., MORAZZONI F., PADOVANI J., PALEARI A., SCOTTI R., SPINOLO G. « Thermally induced segregation of SnO₂ nanoclusters in Sn-doped silica glasses from oversaturated Sn-doped silica xerogels ». *Journal of Materials Chemistry*. 2001. Vol. 11, n°3, p. 926-929.
- [22] CHIODINI N., PALEARI A., SPINOLO G., CRESPI P. « Photorefractivity in SiO₂:SnO₂ glass-ceramics by visible light ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 322, n°1-3, p. 266-271.
- [23] CHIODINI N., PALEARI A., DIMARTINO D., SPINOLO G. « SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system ». *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81, n°9, p. 1702-1704.
- [24] BLATTNER G., KLINGSHIRN C., HELBIG R. « Impurity transitions in the photoluminescence spectra of SnO₂ ». *Solid State Communications*. 1980. Vol. 33, n°3, p. 341-344.
- [25] BROVELLI S., CHIODINI N., LORENZI R., LAURIA A., ROMAGNOLI M., PALEARI A. « Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices ». *Nature Communications* [En ligne]. 2012. Vol. 3.
- [26] BROVELLI S., CHIODINI A., LAURIA A., MEINARDI F., PALEARI A. « Energy transfer to erbium ions from wide-band-gap SnO₂ nanocrystals in silica ». *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2006. Vol. 73, n°7.
- [27] BROVELLI S., BARALDI A., CAPELLETTI R., CHIODINI N., LAURIA A., MAZZERA M., MONGUZZI A., PALEARI A. « Growth of SnO₂ nanocrystals controlled by erbium doping in silica ». *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, n°16, p. 4031-4036.

- [28] HAMD W. *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂*. Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- [29] GAUDON A. *Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice-zircone*. Thèse de l'Université de Limoges, 2005.
- [30] EBELMEN J.J. *C. R. Acda. Sco.* 1844. Vol. 19, p. 398.
- [31] MANDELBRODT B. *The fractal geometry of nature*. San Fransico : Freeman, 1982.
- [32] BEAUCAGE G. « Determination of branch fraction and minimum dimension of mass-fractal aggregates ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2004. Vol. 70, n°3 1, p. 031401-1-031401-10.
- [33] WITTEN T.A., SANDER L. M. « Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon ». *Physical Review Letters*. 1981. Vol. 47, n°19, p. 1400-1403.
- [34] MEAKIN P. « Aggregation kinetics ». *Physica Scripta*. 1992. Vol. 46, n°4, p. 295.
- [35] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C. « Sol-gel chemistry of transition metal oxides ». *Progress in Solid State Chemistry*. 1988. Vol. 18, n°4, p. 259-341.
- [36] RANJIT K.T., MARTYANOV I., DEMYDOV D., UMA S., RODRIGUES S., KLABUNDE K.J. « A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006. Vol. 40, n°2-3, p. 335-339.
- [37] DIAO Y., WALAWENDER W.P., SORENSEN C.M., KLABUNDE K.J., RICKER T. « Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry ». *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14, n°1, p. 362-368.
- [38] BRINKER C.J. « Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988. Vol. 100, n°1-3, p. 31-50.
- [39] FORD R. W. *Ceramics Drying*. Pergamon Press, 1986.
- [40] HENCH L.L., WILSON M. J.R. « Processing of gel-silica monoliths for optics. Drying behavior of small pore gels ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. Vol. 121, n°1-3, p. 234-243.
- [41] DAVIS P.J., BRINKER C.J., SMITH D.M., ASSINK R.A. « Pore structure evolution in silica gel during aging/drying II. Effect of pore fluids ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. Vol. 142, n°C, p. 197-207.
- [42] DESHPANDE R., HUA D.W., SMITH D.M., BRINKER C.J. « Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. Vol. 144, n°C, p. 32-44.

- [43] SCHERER G. W., HAEREID S., NILSEN E., EINARSRUD M.A. « Shrinkage of silica gels aged in TEOS ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 202, n°1-2, p. 42-52.
- [44] FIDALGO A., ILHARCO L.M. « The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels ». *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 84, n°1-3, p. 229-235.
- [45] EINARSRUD M.A., KIRKEDELEN M.B., SAMSETH J., MORTENSEN K., GRANDE T., PEDERSEN S. « Washing of multicomponent gels prior to drying ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. Vol. 215, n°2-3, p. 169-175.
- [46] NOGAMI M. « Glass preparation of the ZrO₂-SiO₂ system by the sol-gel process from metal alkoxides ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985. Vol. 69, n°2-3, p. 415-423.

Chapitre II : moyens de caractérisation

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour étudier les différentes étapes d'élaboration des verres de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ nanostructurés. Tout d'abord la diffusion centrale des rayons X a été utilisée pour caractériser à la fois les sols au cours de leur gélification et la séparation de phases se produisant dans les xérogels lors de traitements thermiques. Ensuite la diffraction des rayons X a permis de suivre la cristallisation de l'oxyde d'étain dans les xérogels. Puis l'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrie nous a permis d'identifier les différentes températures caractéristiques des verres de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$.

I. La diffusion centrale des rayons X

La Diffusion Centrale des Rayons X (DCRX), ou Small Angle X ray Scattering (SAXS) en anglais, permet l'étude locale des fluctuations de densité électronique au sein de solides (amorphes ou cristallisés), de liquides ou même de gaz. C'est en 1937 grâce aux travaux menés par André Guinier et ses collaborateurs [1] que cette technique a vu le jour et elle a été dès lors utilisée pour étudier un très grand nombre de systèmes, qu'il s'agisse de polymères, de colloïdes ou de suspensions colloïdales, d'alliages métalliques, de verres et vitrocéramiques, de précurseurs céramiques ou encore de systèmes biologiques. Le traitement de données obtenues par DCRX permet d'accéder à un grand nombre d'informations caractéristiques de l'organisation du système étudié dans un domaine compris entre 1 et 100 nm. Ces informations sont entre autres le nombre, la forme, la taille moyenne, la distribution en taille et l'agencement des éléments constitutifs du matériau étudié.

La DCRX est une technique parfaitement adaptée à l'étude des gels. Elle permet de suivre l'évolution de la structure colloïdale ou polymérique pendant la gélification à l'échelle nanométrique. Elle convient aussi à l'étude de verres. Elle permet de suivre la création et l'évolution de différentes phases à condition que leur constituant présente des densités électroniques différentes. Ce qui est le cas des verres de silice et d'oxyde d'étain, ($Z_{\text{Si}} = 14$, $Z_{\text{Sn}} = 50$). C'est pourquoi nous l'avons utilisée durant deux étapes de l'élaboration des verres de silice et d'oxyde d'étain : lors de la gélification du système et pour étudier la séparation de phase au sein de xérogels lors de traitements thermiques.

Cette partie va s'articuler autour de quatre axes. Nous commencerons par un rappel de la théorie qui est à la base de la diffusion centrale des rayons X. Nous présenterons ensuite les différents modèles permettant de traiter de la DCRX sur les gels polymériques, ainsi que ceux permettant de traiter de la DCRX pour l'étude des séparations de phases. Nous finirons avec une description du dispositif expérimental utilisé.

1. Théorie

Un signal de DCRX ne peut être obtenu que si des hétérogénéités électroniques de dimension nanométrique existent dans la matière irradiée. Lorsqu'un solide (Figure 1) de volume V , de surface S , de forme quelconque, et de densité électronique $\rho(r)$ uniforme dans un élément de volume dV est irradié par un faisceau parallèle de photons X monochromatique de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \vec{k}_i , chaque électron de ce solide réémet des ondes secondaires cohérentes et sphériques de vecteur d'onde \vec{k}_d . L'intensité de ces dernières est donnée par la formule de Thomson :

$$I_e(\theta) = I_0 \cdot \frac{r_e^2}{D^2} \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (4)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident, r_e le rayon d'un électron, D la distance entre le solide et le point où l'on observe l'onde diffusée et $(1 + \cos^2(2\theta))$ un terme de polarisation que l'on peut simplifier par 1 dans le domaine angulaire considéré pour la DCRX (i.e. $< 3^\circ$).

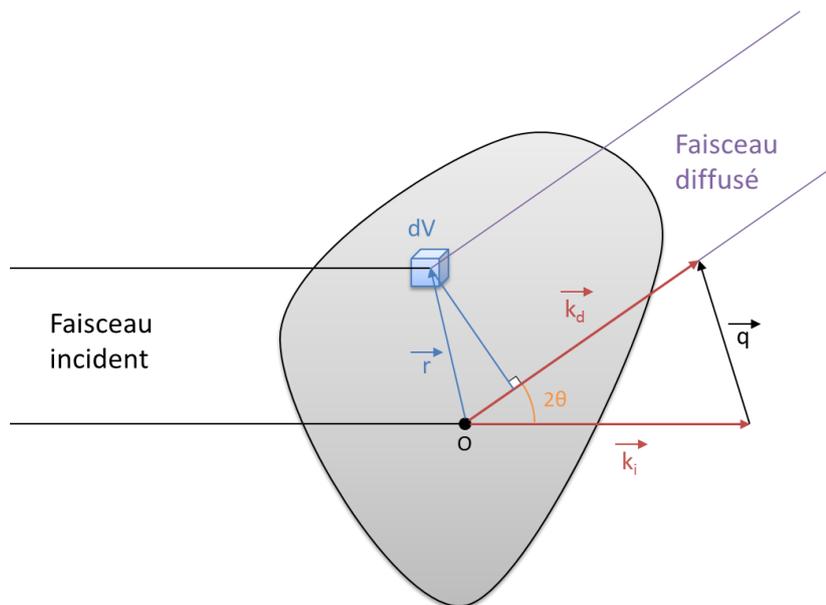


Figure 1 : principe de la diffusion centrale des rayons X.

L'amplitude diffusée par l'objet s'obtient par l'addition de toutes les amplitudes diffusées par chacun des électrons en tenant compte du déphasage φ entre elles. Ce déphasage peut s'exprimer en utilisant les termes introduits par la formule :

$$\varphi = -\vec{r} \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (5)$$

où \vec{r} est le vecteur positionnant un élément de volume considéré dV par rapport à une origine arbitraire O (Cf. Figure 1). Le vecteur $(\vec{k}_d - \vec{k}_i)$, qui est la différence entre le vecteur d'onde incident et diffusé, est plus communément appelé vecteur de diffusion \vec{q} de module :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (6)$$

L'amplitude totale diffusée dans la direction \vec{q} s'exprime alors comme une intégrale :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (7)$$

L'intensité totale diffusée peut être obtenue en multipliant l'amplitude totale diffusée par son conjugué :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) = \iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (8)$$

Pour simplifier cette expression on pose $\vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ et la fonction de corrélation $G(\vec{r})$ est introduite. Cette fonction est liée à la structure des objets diffusants et rend compte des variations de densité électronique. L'approximation des petits angles permet de négliger les corrélations entre deux points suffisamment éloignés. Ainsi lorsque r tend vers $+\infty$ ou 0, $G(\vec{r})$ tend vers $V \cdot \overline{\rho^2}$. Il est possible de formuler $I(\vec{q})$ de la manière suivante :

$$I(\vec{q}) = V \iiint_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} dV \quad (9)$$

En considérant que le système est statistiquement isotrope, il est possible de passer en coordonnées sphériques et de remplacer le terme de phase, $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ par sa valeur moyenne prise dans toutes les directions qui est exprimée par la formule de Debye :

$$I(\vec{q}) = 4\pi V \int_0^{+\infty} r^2 G(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (10)$$

Par transformée de Fourier de $I(\vec{q})$ il est possible de calculer $G(\vec{r})$:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^{+\infty} q^2 I(\vec{q}) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (11)$$

Les deux espaces sont réciproques, toute dimension dans un des espaces est donc convertible dans l'autre grâce à la relation $q = 2\pi/r$.

Pour $r = 0$, $\sin(qr)/qr \approx 1$, ce qui entraîne :

$$G(0) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^{+\infty} q^2 I(\vec{q}) dq = V \cdot \overline{\rho^2} \quad (12)$$

et permet de définir $Q = \int_0^{+\infty} q^2 I(\vec{q}) dq$ l'invariant de Porod, qui comme son nom l'indique reste constant malgré les évolutions que peut subir le système diffusant.

En théorie, la connaissance de l'intensité expérimentale diffusée permet de remonter au facteur de structure par transformée de Fourier, mais en réalité le signal de diffusion est plus complexe et dépend de beaucoup de facteurs : taille, nombre, structure des particules, et interactions interparticules, etc. Il est alors nécessaire d'utiliser des modèles mathématiques plus complexes. Des modèles correspondant aux cas étudiés pendant cette thèse vont être présentés au §2.b.

2. DCRX sur des gels polymériques : étude de la gélification

a. Les différentes descriptions de gels polymériques

Nous avons vu dans le chapitre I que la structure d'un gel était fonction de beaucoup de paramètres et finalement les gels polymériques peuvent être très différents les uns des autres. Ils peuvent être décrits de plusieurs manières en fonction de la structure obtenue.

i. La structure masse fractale

Une des structures que peuvent adopter les gels polymériques est la structure masse fractale. Les alcoxydes par réaction d'hydrolyse et de condensation forment des particules polymériques appelées **particules élémentaires**. Pour un souci de simplification et au vu de leur taille approchant le nanomètre, ces particules sont souvent considérées sphériques.

Ensuite ces particules se lient les unes aux autres pour former des **agrégats fractals**. C'est l'ensemble de ces agrégats qui constitue le gel. La Figure 2 illustre cette vision du gel. Cette vision du gel, bien qu'étant très simpliste, se révèle proche de la réalité, en particulier pour les gels polymériques obtenus à partir d'alcoxydes métalliques [2,3].

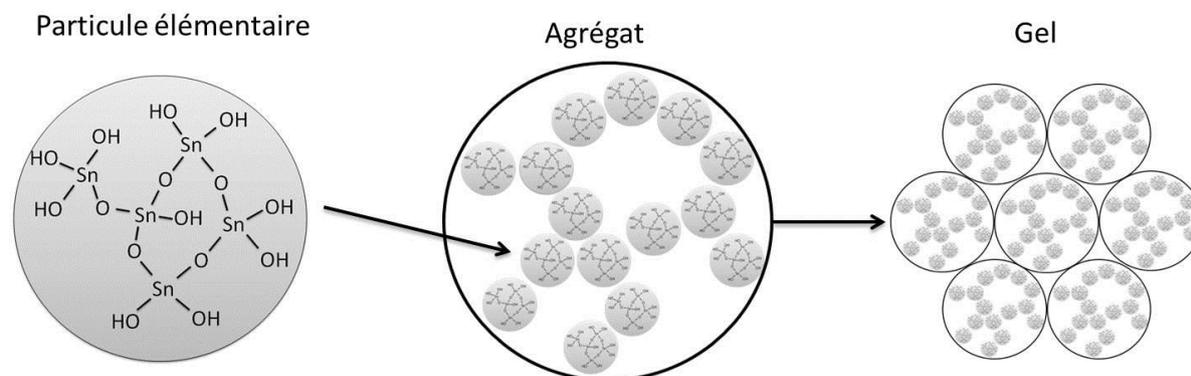


Figure 2 : structure à différentes échelles d'un gel polymérique.

ii. La structure polymérique

Les gels polymériques peuvent adopter également la structure d'un polymère hautement réticulé. La structure du gel est alors décrite par des paramètres caractérisant le réseau de chaînes polymériques. Ces paramètres sont donnés Figure 3.

Une chaîne polymérique peut être décrite par des grandeurs introduites par Kuhn [4,5]. Elle est constituée de z (nombre de Kuhn) unités de longueur l_k (longueur de Kuhn). Prenons un monomère M_x appartenant à la chaîne, l_k correspond à la longueur au bout de laquelle celui-ci n'a plus d'influence sur le positionnement du monomère M_{x+n} ($n \in \mathbb{N}^*$) joignant la chaîne. C'est la longueur de corrélation de la chaîne. Un polymère qui possède une distribution gaussienne de l_k est appelé polymère gaussien. Il est possible de définir l_p , la longueur de persistance du polymère qui correspond à la distance au cours de laquelle une chaîne polymère garde la même direction. La relation $l_k = 2l_p$ relie ces deux longueurs [6]. Une des grandes différences avec le modèle précédent est la forme des unités élémentaires qui sont étirées en bâtonnet et dont la dimension fractale est proche de 1.

Le paramètre p est la longueur minimale de chaîne utilisée pour parcourir le polymère d'un bout à l'autre ou la longueur de la chaîne d'un polymère linéaire équivalent (en gras sur la Figure 3) et d_{min} sa dimension fractale. Le paramètre s est le pas moyen entre deux nœuds du réseau (en pointillé sur la Figure 3) et c la dimension du réseau si l'on considère des chaînes droites entre chaque nœud.

Un autre paramètre n'apparaissant pas sur la figure mais tout aussi important reste à définir : la longueur de contour L qui correspond à la taille « bout à bout » du polymère s'il est étiré au maximum.

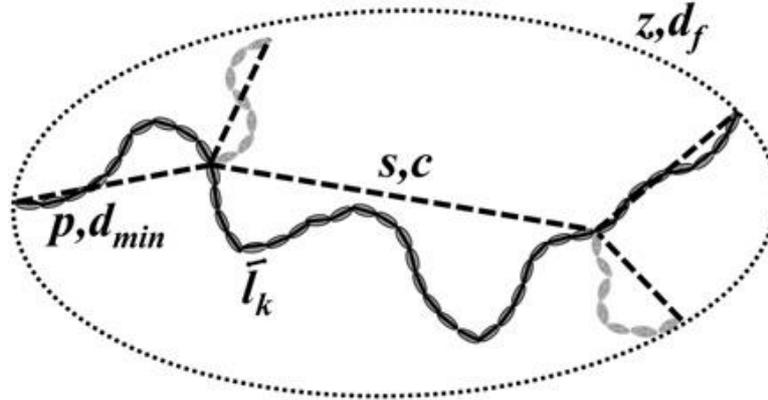


Figure 3 : représentation d'une chaîne polymérique hautement ramifiée et les paramètres permettant de la caractériser [7].

b. La modélisation de diagrammes de DCRX de gels polymériques

Un nombre important de modèles peuvent être utilisés pour modéliser ce type de système. L'objectif n'est pas de tous les lister mais de présenter les plus utilisés pour les gels polymériques.

i. La modélisation par une structure masse fractale

Il est donc possible de trouver un certain nombre de modèles pour simuler ce type de structure dans la littérature. Deux approches semblent néanmoins se distinguer. Une approche simple pour une sorte d'entité fractale diffusante et une approche multi-échelles et multi-composants.

En ce qui concerne la première approche, l'intensité diffusée peut s'écrire :

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

où A est une constante, $P(q)$ est le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure. La constante A est quant à elle égale à :

$$A \approx N.V_p^2.\Delta\rho \quad (14)$$

où N est le nombre de particules élémentaires dans le volume irradié, V_p le volume moyen d'une de ces particules et $\Delta\rho$ est la différence entre la densité électronique des particules et de ce qui reste dans le solvant. A est représentative du volume total de particules puisque $\Delta\rho$ est constant pendant l'ensemble du processus.

Le facteur de forme concerne les particules élémentaires, il doit être choisi en fonction de leur géométrie. Comme il l'a été mentionné précédemment, les particules élémentaires peuvent être considérées comme des sphères. Si la distribution en taille est peu étendue le facteur de forme peut être exprimé par :

$$P(q) = \left(\frac{3 \cdot \sin(q \cdot r_0) - q \cdot r_0 \cdot \cos(q \cdot r_0)}{(q \cdot r_0)^3} \right)^2 \quad (15)$$

où r_0 est le rayon des particules élémentaires.

Pour une distribution plus large, la fonction de Debye pour une sphère peut aussi être utilisée [8,9] :

$$P(q) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\sqrt{2} \cdot q^2 \cdot r_0^2}{3} \right)^2} \quad (16)$$

Le facteur de structure de particules centrosymétriques dans un système isotrope, $S(q)$ est relié à la fonction de corrélation, $G(r)$, par sa transformée de Fourier :

$$S(q) = \int_0^\infty G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

Pour des agrégats fractals de particules élémentaires, Freltoft *et al.* [10] ont proposé pour $G(r)$ l'expression suivante :

$$G(r) = \delta(r) + F \cdot r^{(Df-3)} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (18)$$

où $\delta(r)$ est la fonction de Dirac, F est un paramètre décrivant la corrélation de plus proche voisin dans les agrégats et ξ un paramètre qui décrit la taille des agrégats.

La transformée de Fourier de l'équation (15) s'écrit :

$$S(q) = 1 + \frac{B \cdot \sin((D - 1) \cdot \arctan(q\xi))}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)^{(D-1)/2} \cdot q \cdot \xi} \quad (19)$$

où B est égal à $C \cdot \Gamma(D - 1) \cdot \xi^D$ avec C une constante et $B + 1$ le nombre moyen de particules élémentaires dans un agrégat.

En utilisant une fonction de corrélation légèrement différente $G^*(r)$, Teixeira [11] a développé un autre facteur de structure $S^*(q)$ qui peut être utilisé pour modéliser des agrégats fractals.

$$G^*(r) = \frac{D}{4\pi r_0^D} r^{(D-3)} \cdot \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (20)$$

$$S^*(q) = 1 + \frac{D \cdot \Gamma(D - 1) \cdot \sin((D - 1) \cdot \arctan(q\xi))}{q \cdot r_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{q^2 \cdot \xi^2}\right)^{\frac{D-1}{2}}} \quad (21)$$

Il est possible de passer d'un modèle à l'autre en posant $C = D/r_0^D$.

Pour l'approche multi-échelles et multi-composants, Gregory Beaucage a développé, depuis une vingtaine d'années, un modèle général pour la diffusion, appelé « équation de diffusion unifiée de Beaucage », qui peut également être utilisé pour les systèmes fractals [12,13]. Avant de décrire ce modèle, il est nécessaire de préciser quelques points sur les diagrammes de DCRX obtenus à partir d'objets fractals.

Le diagramme de diffusion, obtenu à partir d'un groupe d'objets fractals, tracé en log-log peut être divisé en trois domaines (Figure 4) : le domaine de Guinier, le domaine de corrélations fractales et le domaine de Porod. Ces domaines sont limités par $2\pi/R_g$ et $2\pi/r$ où R_g et r sont des paramètres relatifs respectivement à la taille des objets fractals et à la taille des particules élémentaires constitutives des objets.

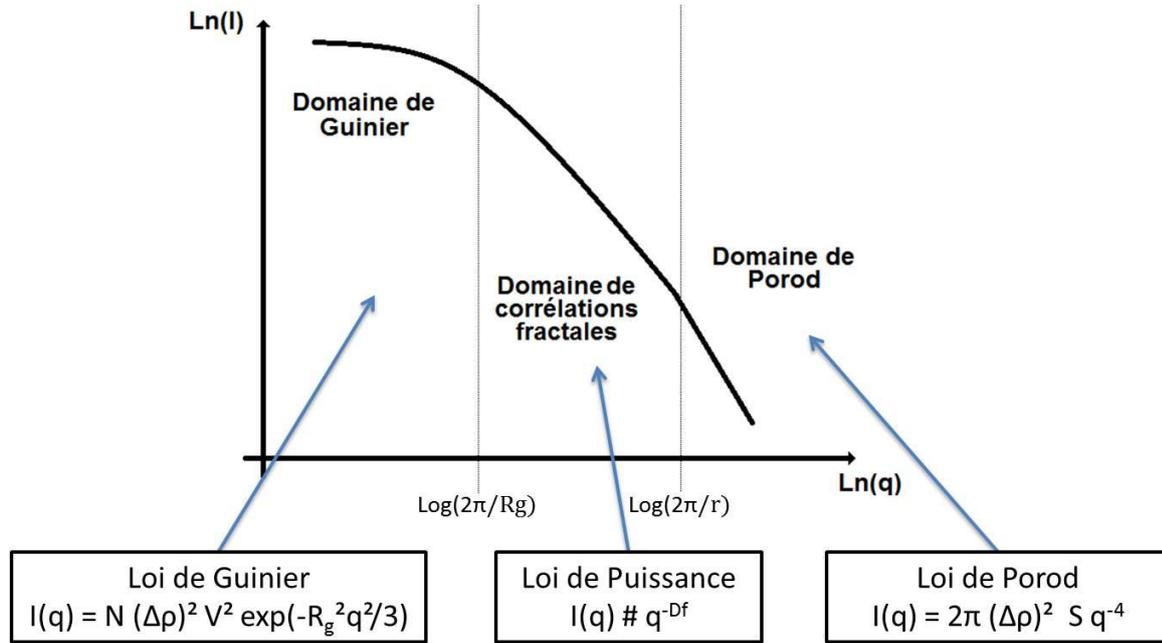


Figure 4 : diagramme classique de DCRX obtenu à partir d'un groupe d'objets fractals.

• **Le domaine de Guinier**

Pour q supérieur à $2\pi/R_g$, Guinier *et al.* [1] ont démontré que dans un système dilué l'intensité était donnée par la formule suivante :

$$I(q) = A \cdot e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} \tag{22}$$

où A est la constante précédemment définie (voir équation (11)) et R_g le rayon de giration. Le rayon de giration est la moyenne quadratique des distances au centre de masse de l'objet. C'est le rayon de la sphère ayant le même moment d'inertie que l'objet.

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 G(r) d\vec{r}}{\int_V r^2 G(r) d\vec{r}} \tag{23}$$

Le rayon de giration des agrégats peut être aussi retrouvé à partir de la dimension fractale et du paramètre ξ [11] :

$$R_g = \sqrt{\frac{(D(D + 1))}{2}} \xi \tag{24}$$

- **Le domaine de corrélations fractales**

Dans ce domaine lorsque q est compris entre $2\pi/R_g$ et $2\pi/r$ on a des objets fractals dont l'intensité diffusée est proportionnelle à :

$$I(q) \sim q^{-Df} \quad (25)$$

Dans un diagramme log-log, il est donc possible d'accéder directement à la dimension fractale des objets par le biais de la pente de la courbe DCRX.

- **Le domaine de Porod**

Le domaine de Porod existe en dessous de $q = 2\pi/r$, domaine qui correspond aux particules élémentaires constituant l'objet fractal. Si ces particules sont parfaitement lisses, l'intensité dans cette région suit la loi de Porod :

$$I(q) = 2\pi (\Delta\rho)^2 \frac{S}{q^4} \quad (26)$$

où S est la surface de l'interface entre les particules et le milieu. Dans un diagramme log-log, la pente de la courbe dans ce domaine est donc généralement de -4. Cependant pour des géométries particulières pour lesquelles une ou deux des dimensions sont largement supérieure aux autres, la pente devient respectivement -2 (ex : des disques) ou -1 (ex : des bâtonnets comme dans le cas des polymères).

Avec son équation unifiée, Gregory Beaucage propose de combiner les régimes de Guinier et de loi de puissance de différents niveaux structuraux et/ou de différents éléments diffusants. L'expression générale de l'équation est :

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \cdot \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \cdot \exp\left(\frac{-q^2 R_{gcutoffi}^2}{3}\right) \cdot \left[\frac{(\text{erf}(q \cdot k \cdot R_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{D_{fi}} \quad (27)$$

où :

- G_i et B_i sont deux facteurs, R_{gi} et D_{fi} sont respectivement le rayon de giration et la dimension fractale du niveau i ;

- $R_{gcutoff}$ est un paramètre de démarcation qui est égal à $R_{g_{i-1}}$ quand le niveau i est un niveau structural supérieur au niveau $i-1$ (ex : i serait l'agrégat fractal et $i-1$ les particules élémentaires le constituant) ou 0 dans le cas contraire ;
- k est un facteur égal à 1,06 pour un élément fractal ou à 1 dans le cas contraire. Il a été introduit de manière empirique pour éviter des déviations entre l'intensité calculée grâce au modèle unifié de Beaucage et l'intensité réelle dans le domaine $2\pi/R_{g_i} < q < \pi/R_{g_i}$.

Dans le cas d'un gel polymérique dont les particules élémentaires sont considérées comme sphériques, l'équation unifiée de Beaucage peut s'écrire :

$$I(q) = G_2 \cdot \exp\left(\frac{-q^2 \cdot R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \cdot \exp\left(\frac{-q^2 \cdot R_{g1}^2}{3}\right) \cdot \left[\frac{(\text{erf}(q \cdot 1.06 \cdot R_{g2}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{D_f} \quad (28)$$

$$+ G_1 \cdot \exp\left(\frac{-q^2 \cdot R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \cdot \left[\frac{(\text{erf}(q \cdot R_{g1}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^4$$

Le premier niveau est associé aux agrégats fractals et le deuxième aux particules élémentaires.

ii. La modélisation de structure fractale type polymère

En ce qui concerne la modélisation de courbes DCRX obtenues à partir de gels polymériques, l'équation de Sharp and Bloomfield [5,14], prévue pour des polymères gaussiens à chaîne linéaire, peut être utilisée [15,16] :

$$I(q) = A \cdot \left(g_D(x) + \left(\frac{2l_p}{L}\right) \left\{ \left(\frac{4}{15}\right) + \left(\frac{7}{15x}\right) - \left[\left(\frac{11}{15}\right) - \left(\frac{7}{15x}\right) \right] e^{-x} \right\} \right) \quad (29)$$

où x est une variable définie par $x = Ll_p q^2/3$ et $g_D(x)$, le facteur de forme, est la fonction de Debye pour une chaîne polymère :

$$g_D(x) = \left(\frac{2}{x^2}\right) (e^{-x} - (1-x)) \quad (30)$$

Elle permet de parfaitement modéliser le passage entre la loi de puissance en -2 (la dimension fractale d'un polymère gaussien linéaire est de 2) et la loi de puissance en -1 (due à

la dimension fractale des unités élémentaires en bâtonnets) avec une précision de 1 % tant que $L > 20l_p$ et $l_p^2 q^2 < 2.5$ [5]. Il est également possible de retrouver le rayon de giration des macromolécules polymériques avec la relation $R_g = (Ll_p/3)1/2$.

Le problème est que la fonction de Debye ne peut être utilisée que dans le cas de chaînes linéaires gaussiennes et que les gels polymériques sont généralement très réticulés. Pour résoudre ce problème, le facteur de forme mis au point par Burchard [17] pour des polymères réticulés aléatoirement ou non peut remplacer la fonction de Debye. Dans ce cas, le facteur de forme devient :

$$g_B(x) = \frac{1 + \frac{Cx}{3}}{\left[1 + (1 + C)\frac{x^2}{6}\right]^2} \quad (31)$$

où C est une constante sans dimension qui est fonction de la probabilité de formation d'une chaîne linéaire ou de chaîne réticulée. C est égal à 1 pour une chaîne linéaire et plus sa valeur diminue plus le polymère est réticulé. L'équation (29) avec le facteur de forme présenté à l'équation (31) porte le nom de Branched Sharp and Bloomfield (BSB).

Le modèle BSB permet d'obtenir des informations sur le taux de réticulation du polymère mais ne donne aucune information sur la dimension fractale. Pour revenir à ces considérations il est également possible d'utiliser l'équation unifiée de Beaucage. Dans ce cas l'équation (27) devient [18] :

$$I(q) = A \left\{ \exp\left(\frac{-q^2 \cdot R_{g2}^2}{3}\right) + \left[\frac{D_f \cdot \Gamma\left(\frac{D_f}{2}\right)}{R_{g2}^{D_f}} \right] \exp\left(\frac{-q^2 \cdot l_p^2}{3}\right) \cdot \left[\frac{(\text{erf}(q \cdot 1,06 \cdot R_{g2}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{D_f} \right. \\ \left. + n_k \left[\exp\left(\frac{-q^2 \cdot l_p^2}{9}\right) + \left(\frac{\pi}{2 \cdot l_p}\right) \cdot \left[\frac{(\text{erf}(q \cdot l_p/\sqrt{18}))^3}{q} \right]^{11} \right] \right\} \quad (32)$$

Le premier niveau est associé aux macromolécules polymériques de rayon de giration R_{g2} et le deuxième aux particules élémentaires de longueur de persistance l_p .

Il est possible d'obtenir le rayon de giration des particules en bâtonnet par la relation $R_g = \sqrt{3} \cdot l_p$.

Le nombre de Kuhn est relié aux autres paramètres par la relation :

$$nk = \left(\frac{R_g}{2l_p}\right)^2 \left[\left(1 + \frac{2}{D_f}\right) \left(2 + \frac{2}{D_f}\right) \right]^2 \quad (33)$$

En résumé, il est donc possible de décrire la structure d'un gel polymérique de deux façons, comme un ensemble d'agrégats fractals ou comme un polymère. La structure finale du gel dépend surtout de ses conditions d'élaboration. De nombreux modèles existent pour traiter les courbes obtenues à partir de ce type de structures. Il s'agit alors de choisir le plus adapté à la situation.

3. DCRX sur les xérogels : étude de la séparation de phase

a. Les séparations de phases

Les verres binaires élaborées par voie sol-gel se retrouvent souvent hors équilibre thermodynamique. Deux types de séparation de phases peuvent se produire dans ce type de matériaux :

- la germination qui se produit lorsque le système se trouve dans la zone métastable de la lacune de miscibilité. Celle-ci nécessite un apport d'énergie pour que le germe soit créé.
- la décomposition spinodale qui se trouve dans la zone instable de la lacune de miscibilité. Elle est spontanée et dépend essentiellement des vitesses de diffusion des atomes dans le milieu.

La Figure 5 représente un diagramme binaire simplifié sur lequel il est possible de retrouver les zones où se déroulent ces différents phénomènes.

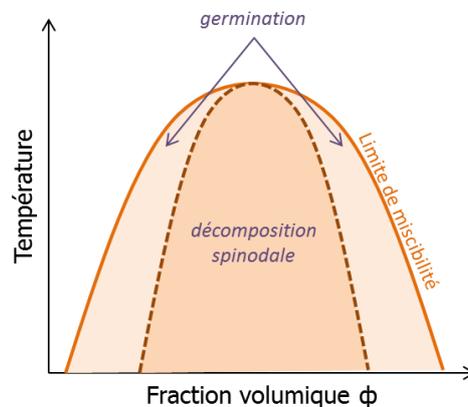


Figure 5 : Diagramme de phases binaire simplifié présentant une lacune de miscibilité.

i. La germination

Considérons le système homogène contenant des atomes de Si, Sn et O. Les atomes de Sn peuvent migrer dans le réseau précurseur d'oxyde et lorsqu'ils rencontrent d'autres atomes de Sn, ils forment un germe. La taille des germes peut croître et décroître par addition ou soustraction d'atomes de Sn. Plus le germe grossit, plus la probabilité de perdre un atome devient faible, le nombre de liaisons entre les différents atomes constituant le germe augmentant. La probabilité de voir partir un atome devient nulle quand le rayon du gel atteint une valeur critique r_c . Il s'agit du rayon pour lequel l'énergie libre de croissance des germes est maximale. Lorsque le rayon du germe dépasse r_c , l'énergie libre de formation des germes diminue, la croissance est donc favorable à l'équilibre du germe.

La croissance des germes est régie par un grand nombre de paramètres comme le facteur de diffusion de l'étain dans la matrice, des mécanismes de propagation à l'interface germe/matrice, etc.

Il est ensuite possible d'observer des phénomènes de coalescence (mûrissement d'Oswald). Ces phénomènes correspondent à la réunion de deux particules d'oxyde d'étain en une.

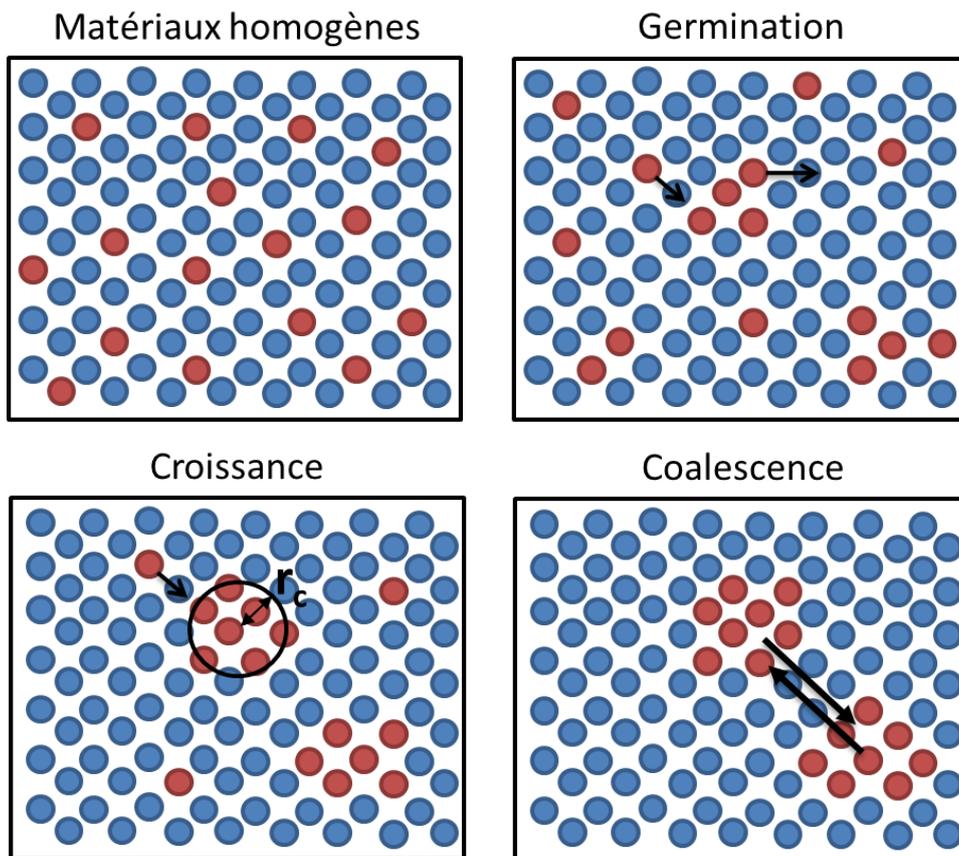


Figure 6 : illustration des phénomènes de germination - croissance - coalescence.

Ces phénomènes ne se produisent pas nécessairement les uns à la suite des autres. Un schéma récapitulatif est donné Figure 6. Il est possible de considérer qu'il s'agit d'une version simplifiée du xérogel précurseur de silice et d'oxyde d'étain où les atomes de silicium (en bleu) et les atomes d'étain (en rouge) ont été représentés sans que les autres atomes ne soient représentés.

ii. La décomposition spinodale

Ce phénomène se produit lorsque la composition n'est pas stable thermodynamiquement. C'est un processus spontané dépendant de la diffusion des espèces dans le milieu considéré. Elle peut donc se produire aussi bien à température ambiante que pour des températures plus élevées si la diffusion des espèces est trop faible à température ambiante. Lors de la décomposition spinodale une phase homogène de composition initiale α va se transformer en deux phases de composition β et γ enchevêtrées l'une dans l'autre. La Figure 7 illustre la décomposition spinodale avec l'exemple d'un gel de silice contenant des additifs provoquant la démixtion [19]. Le modèle de Cahn et Hilliard [20,21] est celui qui est le plus utilisé et permet de décrire la décomposition spinodale dans ses premiers instants en termes de fluctuations de composition et de cinétiques. Les instants suivants sont décrits par de la coalescence.

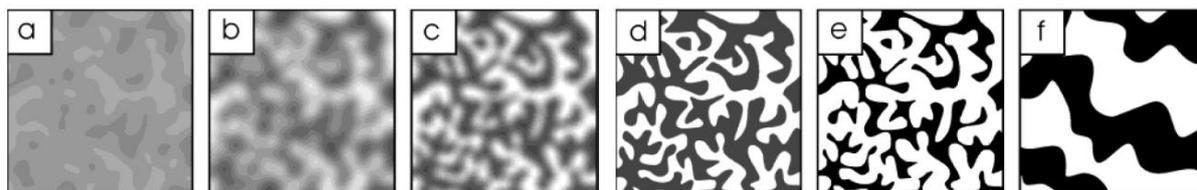


Figure 7 : exemple de décomposition spinodale [19], avec pour (a) et (b) l'apparition et l'amplification de fluctuation de composition au sein du matériau, (c), (d) et (e) la différenciation des deux phases et (f) la coalescence entre éléments d'une même phase.

Le modèle de Cahn et Hilliard peut se résumer de cette façon. On considère un matériau binaire homogène, la composition est donc une fonction continue des variables d'espace. Dans le matériau, les atomes se déplacent de manière continue, il y a donc des fluctuations permanentes de la composition à travers tout le matériau. Si la composition initiale n'est pas stable thermodynamiquement, le déplacement des atomes va créer localement des compositions qui seront plus stables. Les atomes auront donc tendance à rester sous cet état (image a de la Figure 7). Au cours du temps, des fluctuations de composition vont donc

persister et s'amplifier (image b, c et d de la Figure 7) par le déplacement des atomes jusqu'à ce que les deux phases de composition la plus stable possible soient apparues (image e de la Figure 7) : celle qui ont l'énergie libre la plus basse. C'est la fin de la décomposition spinodale. Des phénomènes de croissance peuvent ensuite se produire entre les phases de même composition (image f de la Figure 7).

b. Le suivi de séparation de phases par DCRX

Nous cherchons au cours de cette étude à contrôler la structure des matériaux synthétisés par décomposition de phases. Il est donc nécessaire de pouvoir étudier cette dernière.

L'étude de xérogels au cours de traitements thermiques par DCRX relève de la DCRX en milieu condensé. La présence d'un pic sur ce type de systèmes témoigne d'une alternance entre zones riches et pauvres en électrons avec une certaine périodicité. Cette périodicité est donnée par le facteur de corrélation $\xi = 2\pi/q$. La décomposition spinodale est souvent accompagnée de ce type de pic.

Un grand nombre de modèles permettent de décrire les systèmes denses. L'intensité diffusée par ces systèmes est donnée par l'équation (10), le choix du facteur de structure $S(q)$ dépendant du modèle adapté.

i. Décomposition spinodale et théorie de Cahn

Comme nous l'avons mentionné plus tôt, la théorie de Cahn est très utilisée pour décrire les premiers temps d'une décomposition spinodale [22–24]. Cette théorie n'est valide que s'il y a un pic qui reste à la même position : q_m et qui croît exponentiellement en fonction du temps. Les courbes de diffusion correspondant à l'évolution temporelle d'un échantillon doivent également se croiser en un seul point situé en $q_c = \sqrt{2}q_m$. Dans ce cas le facteur de structure peut s'écrire :

$$S(q, t) = S(q, 0)e^{2R(q)t} \quad (34)$$

où $R(q)$ est un facteur d'amplification.

ii. Germination – croissance

Dans le cas d'un système dense particulière, plusieurs modèles sont applicables. Les plus utilisés sont :

- **le modèle des sphères dures**, dans lequel chaque particule est considérée comme entité à part entière et ne peuvent pas s'interpénétrer. Dans ce cas, le facteur de structure devient [25] :

$$S(q) = \frac{1}{1 + 8 \cdot \emptyset \cdot \epsilon \cdot C(q, \emptyset, L_S)} \quad (35)$$

où \emptyset est le ratio entre le volume de particules et le volume disponible, ϵ est une constante proche de 1, L_S la distance entre deux sphères et $C(q, \emptyset, L_S)$ une fonction de corrélation qui peut être décrite par l'approximation de Percus-Yvick par exemple [26] ;

- **le modèle des liquides** où l'interaction entre les particules est décrite par un potentiel répulsif de type coulombien. Il est basé sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zenike dans l'approximation Mean Spherical Approximation (MSA) et Rescaled Mean Spherical Approximation (RMSA) [27, 28].

iii. Utilisation du modèle unifié de Beaucage

L'équation unifiée de Beaucage (24) est destinée à modéliser les structures multiéchelles et multicomposants. Elle convient donc à l'étude de la séparation de phase. Il suffit d'attribuer au moins un des niveaux aux zones riches en l'élément ayant le plus grand numéro atomique. Il sera ainsi possible de suivre leur évolution qu'il s'agisse d'un mécanisme de décomposition spinodale ou de germination.

4. Le dispositif expérimental

Les expériences de DCRX ont toutes été menées sur la ligne française D2AM de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. L'utilisation d'un faisceau X issu d'un synchrotron permet d'avoir accès à de très hautes intensités et de réduire drastiquement le temps de mesure. La gélification et la séparation de phases peuvent être ainsi suivies *in situ*.

La ligne D2AM permet de faire à la fois de la diffraction des rayons X, de la diffusion centrale des rayons X et de la diffusion centrale en incidence rasante. Elle est entièrement dédiée à l'étude des matériaux.

Cette ligne est située sur l'aimant de courbure BM02 du synchrotron. Son optique, pseudo-symétrique, est composée de deux miroirs recouverts de platine disposés à l'entrée et

à la sortie d'un monochromateur double de Si (111). L'optique est présentée Figure 8. A l'entrée de la ligne, une fente permet de définir la divergence verticale et horizontale. Le faisceau arrive ensuite sur le premier miroir qui focalise le faisceau dans un plan vertical. C'est ensuite le deuxième monochromateur, légèrement courbé, qui focalise le faisceau dans le plan horizontal. L'ensemble de ce dispositif est situé dans la cabane optique et se trouve sous vide (10^{-9} mbar sans faisceau et 10^{-7} mbar avec faisceau). Une série de fentes se trouve ensuite dans la cabane expérimentale pour minimiser l'influence des aberrations. Un détecteur plan CCD est placé derrière le porte-échantillon pour mesurer le signal diffusé. Il est possible de disposer une série de tubes à vide entre le porte-échantillon et le détecteur pour éviter la diffusion par l'air. L'énergie du faisceau peut être fixée entre 5 et 25 keV et la cabane expérimentale a été récemment agrandie ce qui permet de placer le détecteur jusqu'à 5 mètres et d'augmenter le domaine de q observable. La résolution en énergie est de $\delta E/E = 10^{-4}$ et la résolution en q est de 10^{-4} nm^{-1} .

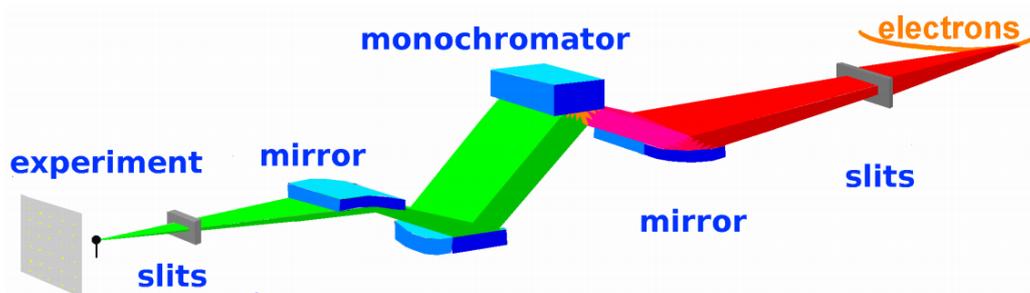


Figure 8 : principaux éléments optiques de la ligne D2AM [29].

Au cours de cette partie, nous avons vu qu'il est possible de suivre par diffusion centrale des rayons X deux grandes étapes de l'élaboration des verres de silice et d'oxyde d'étain : la gélification des sols mixtes et la séparation de phases dans les xérogels mixtes lors d'un traitement thermique. Un grand nombre de modèles existe pour traiter les données obtenues, il s'agit donc de choisir le plus adapté à la situation donnée.

II. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation bien connue et qui se révèle très utile pour étudier la matière cristallisée. La position et l'intensité relative des pics de diffraction permettent d'identifier des phases cristallisées. La distribution de l'intensité

autour des pics permet après modélisation de déterminer un très grand nombre de paramètres concernant les cristaux, notamment leur taille.

C'est une méthode tout à fait adaptée pour étudier la cristallisation de l'oxyde d'étain qui se produit lors du traitement thermique des xérogels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain. La taille moyenne des nanocristaux peut être obtenue grâce à la méthode des largeurs intégrales. La quantité volumique de phase cristallisée peut être aussi estimée puisqu'elle est fonction de l'intensité intégrée des pics de diffraction.

1. Méthode des largeurs intégrales

La méthode des largeurs intégrales consiste à prendre la largeur intégrale obtenue en modélisant les différents pics de diffraction d'un diagramme par une fonction de Voigt après s'être affranchi de la contribution instrumentale.

La fonction de Voigt est un produit de convolution entre des fonctions gaussiennes et lorentziennes [30]:

$$V(x) = \frac{1}{\beta_G} \operatorname{Re} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} x + ik \right) \right] \quad (36)$$

avec

$$k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\beta_G} \quad (37)$$

et β_G et β_L les largeurs intégrales de la fonction gaussienne et lorentzienne.

Le paramètre x est égale à :

$$x = |2\theta - 2\theta_h| \quad (38)$$

c'est la position en 2θ par rapport au maximum d'intensité du pic de diffraction.

La largeur intégrale de la fonction de Voigt se calcule avec la formule suivante :

$$\beta = \beta_G \frac{e^{-k^2}}{1 - \text{erf}(k)} \quad (39)$$

Il est possible de retrouver la taille des cristaux par la formule de Scherrer (selon la direction de la famille de plans correspondant au pic modélisé) :

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (40)$$

Le facteur de forme ϕ du pic, défini comme égale à $2\omega/\beta$ où ω est la largeur à mi-hauteur du pic, peut être calculé par l'approximation [31] :

$$\phi = \frac{E(1 + kA + Bk^2)}{(1 + Ck + Dk^2)} \quad (41)$$

où A, B, C, D et E sont des constantes respectivement égales à 0,9039645 ; 0,7699548 ; 1,364216 ; 1,136159 et 0,9394372. Il est nécessaire que $0,6366 \leq \phi \leq 0,9394$ pour que la fonction de Voigt puisse être utilisée [32]. ϕ peut servir de critère de vérification de la justesse de la modélisation par la fonction Voigt lors du suivi de l'évolution de la largeur intégrale d'un pic. Il suffit de vérifier que l'évolution du paramètre ϕ ne soit pas aléatoire.

Les microdéformations présentes dans le réseau cristallin ont aussi une influence sur la largeur intégrale du pic. Cependant la taille des cristaux n'étant que de quelques nanomètres, on se trouve dans la situation de confinement spatial évoqué dans le chapitre I. La probabilité de trouver des défauts au sein des nanocristaux est faible. Il est donc raisonnable de négliger l'effet des microdéformations.

2. Le dispositif expérimental

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL. De même que pour les mesures de DCRX, l'utilisation d'un grand instrument permet d'avoir accès à une intensité de faisceau assez importante pour réduire drastiquement le temps de mesure et pouvoir effectuer un suivi *in situ* de la cristallisation au sein des xérogels précurseurs d'oxyde d'étain et de silice. Le temps de pose sur un instrument classique est en effet d'au moins 12 heures pour avoir un signal exploitable, alors que sur le synchrotron il est réduit à une demi-heure.

La ligne DIFFABS est une ligne prévue pour effectuer « simultanément » des expériences de diffusion ou de diffraction des rayons X et de spectroscopie d'absorption X. Il n'est pas possible d'effectuer les deux types d'expériences au même moment, mais le passage de l'une à l'autre peut se faire facilement sans toucher au montage et à l'environnement de l'échantillon.

Comme la ligne D2AM à l'ESRF, elle est placée sur un aimant de courbure de l'anneau du synchrotron. Son optique, composé de deux miroirs et d'un monochromateur double de Si(111) (Figure 9) est également similaire à la ligne D2AM. En ce qui concerne le montage pour la diffraction des rayons X, la cabane expérimentale est composée de plusieurs fentes, d'un goniomètre 6 cercles (Figure 10) sur lequel un four peut être monté, et, de détecteurs : scintillateur (YAG ou LaCL₃) ou camera 2D XPAD.

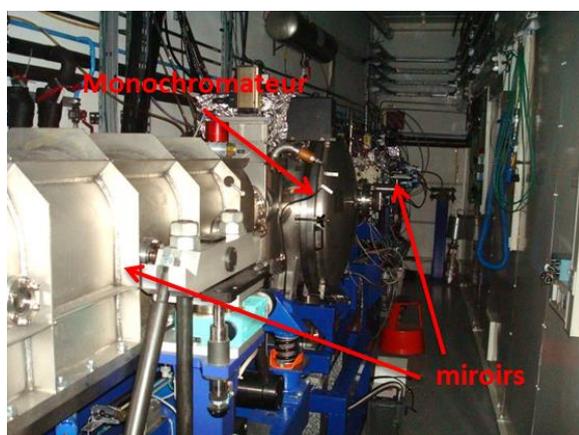


Figure 9 : cabane optique de la ligne D2AM.



Figure 10 : goniomètre de la ligne DIFFABS.

III. L'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG)

Un des buts de ces travaux étant d'étudier la séparation de phase ayant lieu dans des xérogels lors d'un traitement thermique, il est nécessaire de connaître leur évolution en fonction de la température. L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sont des outils efficaces dans ce cas.

L'ATG consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'ATD consiste à suivre la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon témoin inerte. Elle permet ainsi de relever, lors d'un traitement thermique, les

variations de température propres à l'échantillon. Ces variations sont dues aux réactions endothermiques et exothermiques qui s'y opèrent.

En combinant les deux techniques, il est possible de déterminer à quelles températures les réactions se déroulent et si elles sont associées à des variations de masse ou non. Les réactions sans perte de masse sont souvent associées à des changements de phase au sein du matériau. Il est toujours possible d'associer l'ATD-ATG à d'autres méthodes de caractérisation pour se faire une idée plus précise des phénomènes s'y déroulant.

L'appareil utilisé pour les expériences est un Setsys 2400 de la marque Setaram présenté sur la Figure 11. L'appareil peut en théorie monter jusqu'à 2400 °C sous atmosphère ambiante et 1750 °C sous gaz, mais l'utilisation de creusets en platine limite son utilisation jusqu'à 1500 °C. Le porte-échantillon est muni de deux emplacements : un pour l'échantillon et un pour le témoin. Le témoin inerte utilisé est de l'alumine calcinée. Avant toute expérience, un blanc est réalisé pour mesurer l'effet de la poussée d'Archimède sur l'ATG. Il consiste à remplir les deux creusets du témoin et d'effectuer une mesure ATG avec le traitement thermique choisi pour les expériences. L'effectuer avant chaque série d'expérience permet de palier à tout déséquilibre de la balance.

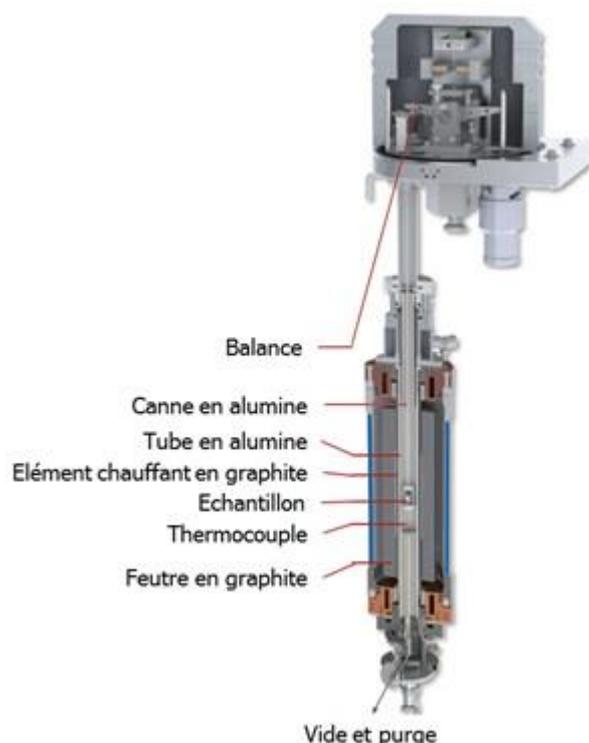


Figure 11 : coupe transversale du Setsys 2400 tirée de la brochure commerciale.

IV. Conclusion

La caractérisation des verres de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ a été effectuée du début à la fin de leur élaboration par des méthodes impliquant des grands instruments ce qui constitue la spécificité de ce travail.

L'étude de la gélification des sols précurseurs de SnO_2 et des sols mixtes précurseurs de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ fait l'objet du chapitre suivant.

Référence du chapitre II

- [1] GUINIER A. « La diffusion centrale des rayons X sous très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et suspension colloïdale ». *Compte rendu de l'académie des sciences*. 1938. Vol. 206, p. 1374.
- [2] BEAUCAGE G. « Determination of branch fraction and minimum dimension of mass-fractal aggregates ». *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. 2004. Vol. 70, n°3 1, p. 031401-1-031401-10.
- [3] PATTIER B., HENDERSON M., BROTONS G., GIBAUD A. « Study of titanium oxide sol-gel condensation using small angle X-ray scattering ». *Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, n°16, p. 5227-5232.
- [4] KUHN W. « Über die Gestalt fadenformiger in Lösung ». *Kolloid Z*. 1934. Vol. 68, p. 2-15.
- [5] GLATTER O., KRATKY O. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press Inc. (London), 1982.
- [6] STROBL G. *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behaviours*. [s.l.] : Springer New York, 2007.
- [7] RAMACHANDRAN R., BEAUCAGE G., MCFADDIN D., MERRICK-MACK J., GALIATSATOS V., MIRABELLA F. « Branch length distribution in TREF fractionated polyethylene ». *Polymer*. 2011. Vol. 52, n°12, p. 2661-2666.
- [8] EMMERLING A., PETRICEVIC R., BECK A., WANG P., SCHELLER H., FRICKE J. « Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. Vol. 185, n°3, p. 240-248.
- [9] PETERLIK H., FRATZL P. « Small-angle X-ray scattering to characterize nanostructures in inorganic and hybrid materials chemistry ». *Monatshefte für Chemie*. 2006. Vol. 137, n°5, p. 529-543.
- [10] FRELTOFT T., KJEMS J.K., SINHA S.K. « Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering ». *Physical Review B*. 1986. Vol. 33, n°1, p. 269-275.
- [11] TEIXEIRA J. « Small-angle scattering by fractal systems ». *Journal of Applied Crystallography*. 1988. Vol. 21, n°6, p. 781-785.
- [12] BEAUCAGE G. « Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering ». *Journal of Applied Crystallography*. 1995. Vol. 28, n°6, p. 717-728.
- [13] BEAUCAGE G. « Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension ». *Journal of Applied Crystallography* 1996. Vol. 29, n°2, p. 134-146.
- [14] SHARP P., BLOOMFIELD V.A. « Light Scattering from Wormlike Chains with Excluded Volume Effects ». *Biopolymers*. 1968. Vol. 6, p. 1201-1211.
- [15] GOMMES C. J., GODERIS B., PIRARD J.P., BLACHER S. « Branching, aggregation, and phase separation during the gelation of tetraethoxysilane ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353, n°24-25, p. 2495-2499.

- [16] VOLLET D. R., DONATTI D. A., AWANO C. M., CHIAPPIM W., VICELLI M. R., IBANEZ RUIZ A. « Structure and aggregation kinetics of vinyl-triethoxysilane-derived organic/silica hybrids ». *Journal of Applied Crystallography*. 2010. Vol. 43, n°5 Part 1, p. 1005-1011.
- [17] BURCHARD W. « Particle scattering factors of some branched polymers ». *Macromolecules*. 1977. Vol. 10, n°5, p. 919-927.
- [18] BEAUCAGE G., RANE S., SUKUMARAN S., SATKOWSKI M.M., SCHECHTMAN L.A., DOI Y. « Persistence Length of Isotactic Poly(hydroxy butyrate) ». *Macromolecules*. 1997. Vol. 30, n°14, p. 4158-4162.
- [19] GOMMES C.J., BLACHER S., GODERIS B., PIRARD J.P. « Phase separation during silica gel formation followed by time-resolved SAXS ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005. Vol. 238, n°1-4, p. 141-145.
- [20] CAHN J. W. « On spinodal decomposition. » *Acta Metallurgica*. 1961. Vol. 9, p. 795.
- [21] CAHN J. W., HILLIARD J. E. « Spinodal decomposition: A reprise ». *Acta Metallurgica*. 1971. Vol. 19, n°2, p. 151-161.
- [22] SANTILLI C. V., PULCINELLI S. H., CRAIEVICH A. F. « Porosity evolution in SnO₂ xerogels during sintering under isothermal conditions ». *Physical Review B*. 1995. Vol. 51, n°14, p. 8801-8809.
- [23] LIAO G., XIE Y., LUDWIG Jr. K.F., BANSIL R., GALLAGHER P. « Small-angle x-ray scattering study of kinetics of spinodal decomposition in N-isopropylacrylamide gels ». *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. 1999. Vol. 60, n°4 B, p. 4473-4481.
- [24] WANG Z.-G., HSIAO B.S., SIROTA E.B., SRINIVAS S. « A simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of the early stages of melt crystallization in polyethylene ». *Polymer*. 2000. Vol. 41, n°25, p. 8825-8832.
- [25] GUINIER A., FOURNET G. *Small-Angle Scattering of X-rays*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1955.
- [26] KINNING D.J., THOMAS E.L. « Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers ». *Macromolecules*. 1984. Vol. 17, n°9, p. 1712-1718.
- [27] HANSEN J. P., HAYTER J. B. « An analysisalytic structure factor for macro ion in solutions ». *Molecular Physics*. 1981. Vol. 42, p. 109.
- [28] HANSEN J.P., HAYTER J.B. « A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions ». *Molecular Physics*. 1982. Vol. 46, p. 652.
- [29] BOUDET N., BÉRAR J.F. *D2AM, status, highlights and plans for upgrade of the French anomalous CRG beam line at ESRF*. ESRF, 2009.
- [30] LANGFORD J. I. « A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function ». *Journal of Applied Crystallography*. février 1978. Vol. 11, n°1, p. 10-14.
- [31] AHTEE M., UNONIUS L., NURMELA M., SUORTTI P. « VOIGTIAN AS PROFILE SHAPE FUNCTION IN RIETVELD REFINEMENT. » *Journal of Applied Crystallography*. 1984. Vol. 17, n°pt 5, p. 352-357.

- [32] LANGFORD J. I., LOUER D. « Powder diffraction ». *Reports on Progress in Physics*. 1996. Vol. 59, n°2, p. 131-234.

Chapitre III : élaboration et étude microstructurale des gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

L'élaboration de gels homogènes et transparents dépend d'un grand nombre de paramètres expérimentaux, qu'ils soient physiques ou chimiques (Cf. Chapitre I). L'étude de l'influence de ces paramètres est donc fondamentale pour obtenir le matériau souhaité. Cependant une simple observation macroscopique des gels est loin d'être suffisante pour déterminer leur homogénéité. Il faut en effet observer la microstructure du matériau. La Diffusion Centrale des Rayons X (DCRX) constitue une méthode de caractérisation de choix dans ce cas (Cf. Chapitre II).

La première partie de ce chapitre sera tout d'abord consacrée à la présentation de l'élaboration des gels précurseurs d'oxyde d'étain *purs*. Une étude approfondie de l'élaboration de ces gels à partir d'isopropoxyde d'étain (IV) a été menée lors de travaux précédents [1, 2]. Des mesures de DCRX ont été effectuées pendant la gélification de sols précurseurs d'oxyde d'étain pour identifier l'effet des différents paramètres chimiques sur leur microstructure. Il est important de bien comprendre l'effet de tous les paramètres chimiques sur le gel précurseur d'oxyde d'étain pur avant d'étudier le gel mixte.

Dans une deuxième partie, nous présenterons le procédé d'élaboration des sols *mixtes* précurseurs de silice et d'oxyde d'étain à partir de deux alcoxydes : respectivement le tetraethoxysilane (TEOS) et l'isopropoxyde d'étain (IV), ainsi qu'une étude de leur microstructure par DCRX.

I. Les sols et gels précurseurs d'oxyde d'étain

1. Elaboration des gels précurseurs d'oxyde d'étain

a. L'isopropoxyde d'étain et les paramètres régissant la gélification

L'isopropoxyde d'étain ($\text{Sn}(\text{O-i-Pr})_4$) est un alcoxyde trimérique. Lorsque le nombre de monères composant un alcoxyde augmente, sa réactivité et sa solubilité baissent [3]. La baisse de réactivité de l'isopropoxyde d'étain est toutefois relative, bien qu'il soit moins réactif que le tertio butoxyde d'étain (TTBO) qui est monomérique ; il est cependant

nécessaire de le manipuler dans un environnement sec pour éviter toute précipitation intempestive. Sa solubilité en revanche est très diminuée. Il est, en effet, insoluble dans les alcools, qui sont les solvants les plus communs dans l'élaboration de sols. Il forme avec le propan-2-ol, son alcool parent, un complexe : $[\text{Sn}(\text{O-i-Pr})_4 \cdot \text{HO-i-Pr}]_2$. Les études précédentes ont montré qu'il était néanmoins soluble dans le toluène [2]. Le toluène est un solvant apolaire, l'eau n'est donc pas miscible avec celui-ci. L'ajout d'eau dans un sol ayant le toluène pour solvant conduit dans la majorité des cas à la précipitation du précurseur, surtout quand celui-ci est aussi réactif vis-à-vis de l'eau que l'isopropoxyde d'étain. La solution a été d'introduire un solvant mixte toluène/propan-2-ol, les deux étant parfaitement miscibles. Il est possible grâce à ce procédé de contrôler l'attaque de l'alcoxyde par l'eau en augmentant ou diminuant le taux de toluène par rapport au taux de solvant total. Nous nommerons P le rapport volumique des solvants ($V_{\text{toluène}}/V_{\text{solvants}}$), qui est donc un des paramètres clés du processus de gélification des sols précurseurs d'oxyde d'étain.

Malgré l'introduction de ce solvant mixte, l'isopropoxyde reste toujours très réactif vis-à-vis de l'eau. Une des solutions pour diminuer la réactivité des alcoxydes est de substituer leur(s) fonction(s) alkoxy par une fonction peu hydrolysable. L'emploi de β -diketones, tel que l'acétylacétone est dans ce cas très courant. $R_{\text{acac}} = [\text{acac}]/[\text{Sn}]$ est ici le deuxième paramètre clé.

Les autres paramètres qui régissent la gélification des sols précurseurs d'oxyde d'étain sont C_{Sn} , la concentration en oxyde d'étain et le rapport d'hydrolyse $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Sn}]$.

La procédure d'élaboration de gels précurseurs d'oxyde d'étain mise au point au laboratoire [2] est détaillée dans le paragraphe suivant.

b. Procédure expérimentale

L'isopropoxyde d'étain utilisé est fourni par la société ABCR GmbH & Co.KG®. Il se trouve sous forme de poudre $[\text{Sn}(\text{O-i-Pr})_4 \cdot \text{HO-i-Pr}]_2$. Dans un premier temps, il faut le diluer dans le toluène pour réaliser la solution mère. Sa solubilité est de 0,3 mol/L. La solution mère est préparée avec cette concentration. Du propan-2-ol et du toluène sont ensuite ajoutés à cette solution, les quantités de solvants sont calculées en fonction de la concentration C_{Sn} et du rapport volumique P souhaités. Puis l'acétylacétone est ajouté dans le sol précurseur d'oxyde d'étain. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 30 minutes, durée nécessaire à la réaction entre l'acétylacétone et le précurseur. L'eau est finalement ajoutée pour déclencher l'hydrolyse du sol. Il est possible de mettre le sol à l'étuve à 60 °C pour une gélification plus rapide. Une température supérieure risquerait de provoquer l'évaporation des

solvants, les températures d'ébullition à pression atmosphérique étant de 110,6 °C et de 82,4 °C respectivement pour le toluène et le propan-2-ol. Un schéma récapitulatif de la procédure expérimentale est proposé Figure 1.

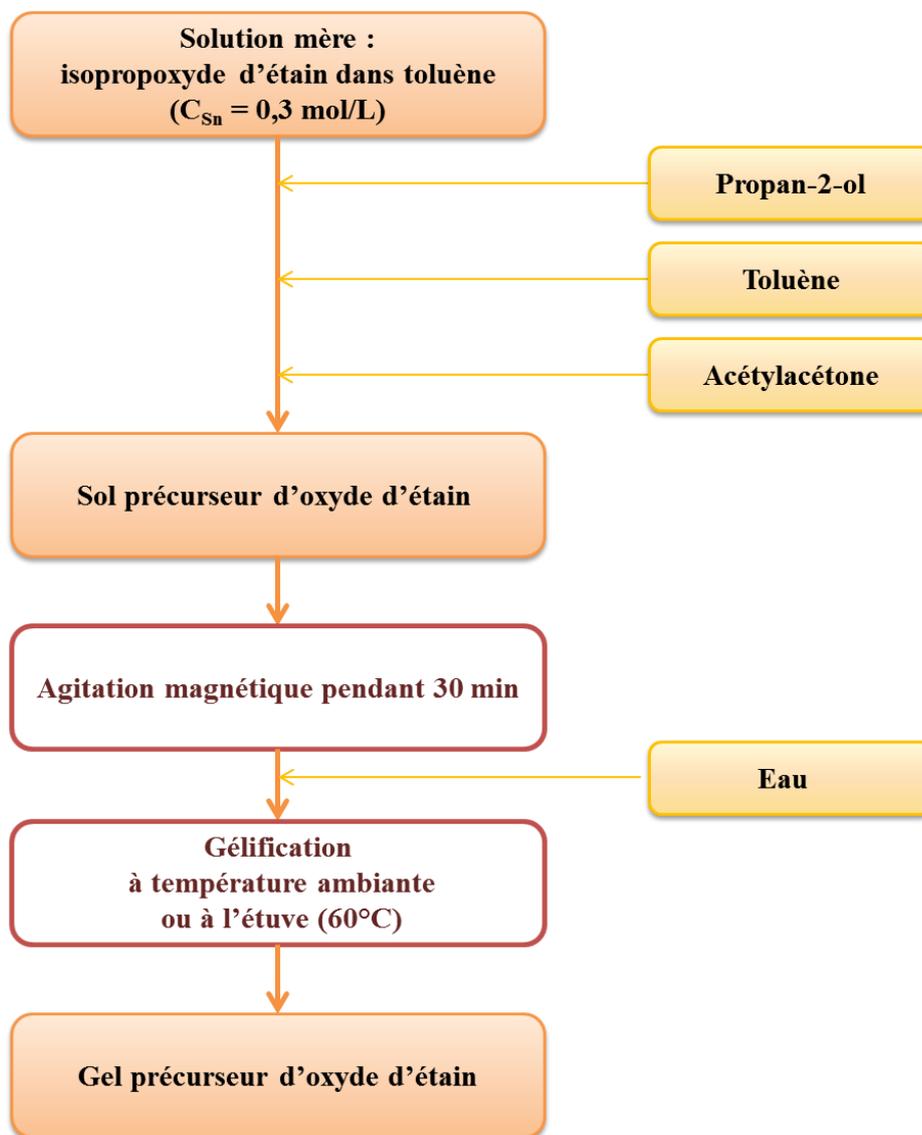


Figure 1 : étapes de l'élaboration d'un gel précurseur d'oxyde d'étain.

c. Elaboration de gels précurseurs de SnO_2 transparents

L'obtention d'un gel transparent est un critère de qualité lors de l'élaboration de gels. L'apparition de zones troubles ou l'obtention d'un gel « nuageux » est souvent synonyme de l'existence de zones précipitées.

Le temps de gel (t_g) est défini comme la durée nécessaire pour que le ménisque du sol devienne immobile. Les temps de gel énoncés dans cette partie sont issus de la thèse de Wael Hamd [1] et correspondent à une gélification à température ambiante.

Chaque atome d'étain possédant quatre liaisons hydrolysables le taux d'hydrolyse W est fixé à 4.

Le taux d'acétylacétone R_{acac} doit être fixé entre 1 et 5. Pour un taux inférieur à 1, il reste trop de groupements alkoxy et l'hydrolyse des précurseurs d'oxyde d'étain conduit à un précipité. Pour des taux supérieurs à 5, l'encombrement stérique autour des précurseurs devient trop important et le gel n'est jamais obtenu. Pour un taux entre 1 et 2, le nombre de substitutions devient assez important pour éviter la précipitation, puis un nombre de substitutions idéal de deux groupements alkoxy est atteint pour des taux compris entre 2 et 5. L'augmentation de R_{acac} de 2 à 5 a un effet important sur la vitesse de gélification, faisant croître le temps de gel de 1 heure à 3 jours (pour $W = 4$, $C_{Sn} = 0,1$ et $P = 0,4$).

En ce qui concerne le rapport volumique de solvants P et la concentration en alcoxyde C_{Sn} , Wael Hamd a établi une zone, présentée Figure 2, au sein de laquelle on obtient des gels transparents.

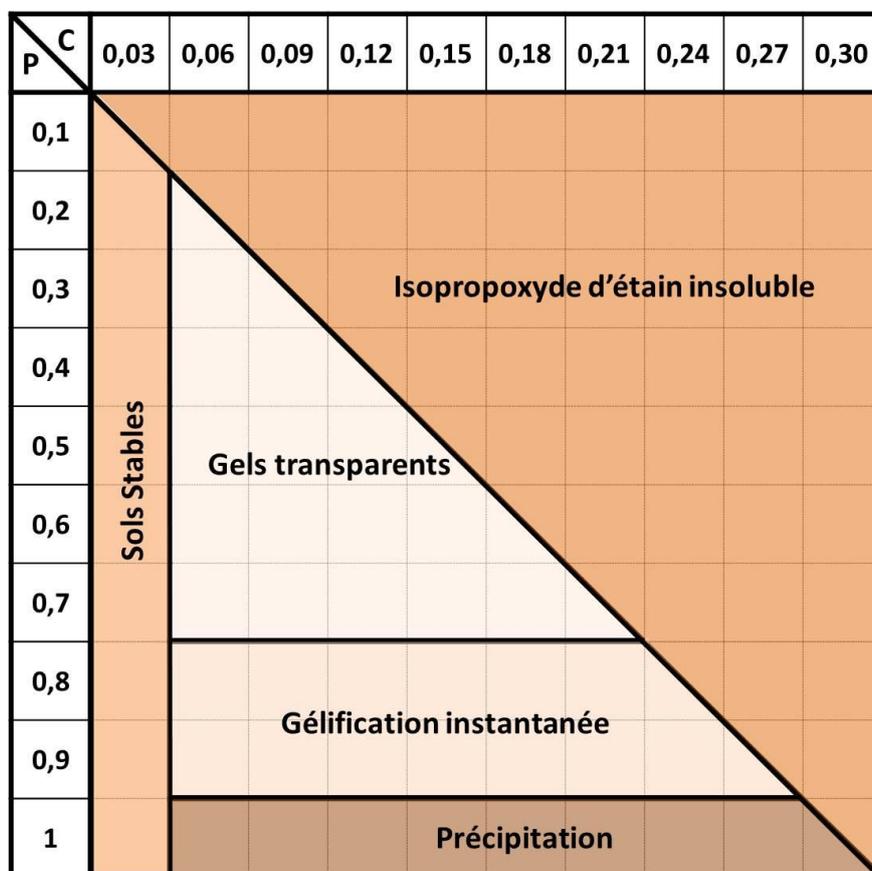


Figure 2 : zones de gélification possibles en fonction de la concentration C_{Sn} (en mol/L) et du rapport P ($R_{acac} = 2$ et $W = 4$) [2].

Pour un rapport $P = 0,6$ et $0,5$, bien que la gélification ne soit pas instantanée, elle reste très rapide, respectivement 2 et 8 min (pour $C_{Sn} = 0,1$ mol/L, $R_{acac} = 2$ et $W = 4$). De plus, les chances d'obtenir un gel trouble sont augmentées. C'est pourquoi le rapport P est couramment fixé à $0,4$. En ce qui concerne la concentration en précurseur, en dessous de $0,1$ mol/L le temps de gel augmente drastiquement. Les temps de gel sont de 75 minutes pour $C_{Sn} = 0,1$ mol/L, 215 minutes pour $C_{Sn} = 0,09$ mol/L et 3 jours pour $C_{Sn} = 0,06$ mol/L (pour $R_{acac} = 2$, $P = 0,4$ et $W = 4$). De plus, pour l'obtention de gels massifs, il est préférable de partir de sols les plus concentrés possibles, le retrait augmentant avec la diminution en quantité de précurseur. Au contraire, sous les mêmes conditions, l'augmentation de la concentration au-dessus de $0,1$ mol/L conduit rapidement à des gels troubles.

Les meilleures conditions pour obtenir des gels transparents (Cf. Figure 3) rapidement sont :

$$C_{Sn} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$R_{acac} = 2$$

$$P = 0,4 \text{ et } W = 4.$$



Figure 3 : gel précurseur d'oxyde d'étain élaboré avec les paramètres de référence.

Les valeurs de ces paramètres chimiques sont qualifiées de valeurs de référence pour la suite de l'étude. Cependant, elles ont été obtenues à partir de considérations macroscopiques. L'étude par DCRX va nous permettre d'étudier l'effet de ces paramètres sur la microstructure du gel.

2. Suivi de la gélification des sols précurseurs d'oxyde d'étain par DCRX

a. Conditions expérimentales

Les échantillons destinés aux expériences de DCRX ont été élaborés en laboratoire avant l'expérience, seule l'eau additionnelle n'étant pas introduite. Cette dernière a été introduite dans le sol au temps $t = 0$ début de la mesure. Des tubes en verre type Pyrex® de 3 mm de diamètre, 0,2 mm d'épaisseur et 76 mm de long fournis par la société Deutero GmbH®, ont été utilisés (Figure 4). Le porte-échantillon utilisé pour la DCRX peut contenir jusqu'à 20 tubes (Figure 5).

L'énergie du faisceau de rayons X a été fixée à 15 keV, les mesures ayant été faites en transmission, il fallait une énergie assez élevée pour avoir un coefficient de transmission élevé à travers ces échantillons contenant de l'étain (numéro atomique égal à 50). Le détecteur plan CDD a été placé de sorte à ce que le domaine de q étudié s'étende de 0,08 à 1,85 nm^{-1} . La durée d'acquisition des diagrammes a été fixée à 4 secondes. En prenant en compte la durée de lecture du détecteur CDD, la mesure pour un échantillon est de 30 secondes, ce qui permet de suivre la gélification *in situ* de plusieurs échantillons à la fois et ainsi d'optimiser l'utilisation du temps disponible pour l'expérience. Les courbes de DCRX sont normalisées par l'absorption des échantillons et par les fluctuations d'intensité du faisceau. L'étalonnage en unité du réseau réciproque a été effectué par l'acquisition dans les mêmes conditions du diagramme de diffraction du bécénate d'argent [4].

Les paramètres P et R_{acac} ont été modifiés un à un, les autres paramètres étant fixés à la valeur de référence. Des mesures ont été effectuées pour un rapport volumique P de 0,333 ; 0,4 et 0,5 ; et un taux d'acétylacétone variant de 2 à 5. Une attention toute particulière a été portée sur les mesures à P variant. Le rapport volumique des solvants est, en effet, le point essentiel de la nouvelle méthode d'élaboration de gels précurseurs d'oxyde d'étain car son effet n'a jamais été étudié. Dans cette optique, les mesures ont été effectuées à 5 °C, maximisant ainsi le temps de gélification et permettant un meilleur suivi. Les autres expériences ont été effectuées à température ambiante.



Figure 4 : tubes utilisés pour les expériences.

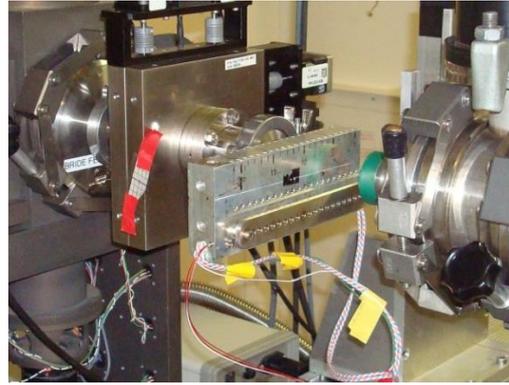


Figure 5 : porte-échantillon utilisé pour les expériences

b. Premières observations qualitatives

L'évolution temporelle de l'intensité diffusée par les sols précurseurs d'oxyde d'étain élaborés avec différentes valeurs de P est présentée Figure 6.

Sur ces graphiques, les grandes valeurs de q correspondent à la diffusion par les plus petites entités, que nous avons appelées particules élémentaires dans le chapitre II. À l'opposé, les plus grandes entités, en l'occurrence les agrégats fractals, diffusent aux plus petites valeurs de q . Deux comportements différents se dégagent de ces deux zones pour les trois graphiques :

- Pour les valeurs de q élevées, l'intensité diffusée est constante, ce qui porterait à croire qu'il n'y a pas beaucoup de changement concernant les particules élémentaires ;
- Pour les valeurs de q faibles, l'intensité diffusée croît avec le temps avec un déplacement de la valeur de q_{\max} (valeur de q pour laquelle le maximum d'intensité est atteint) vers les petites valeurs de q , ce qui est représentatif de la croissance des agrégats fractals au cours de la gélification.

Plus d'informations sont obtenues par la simulation des courbes de DCRX par les modèles présentés dans le chapitre II.

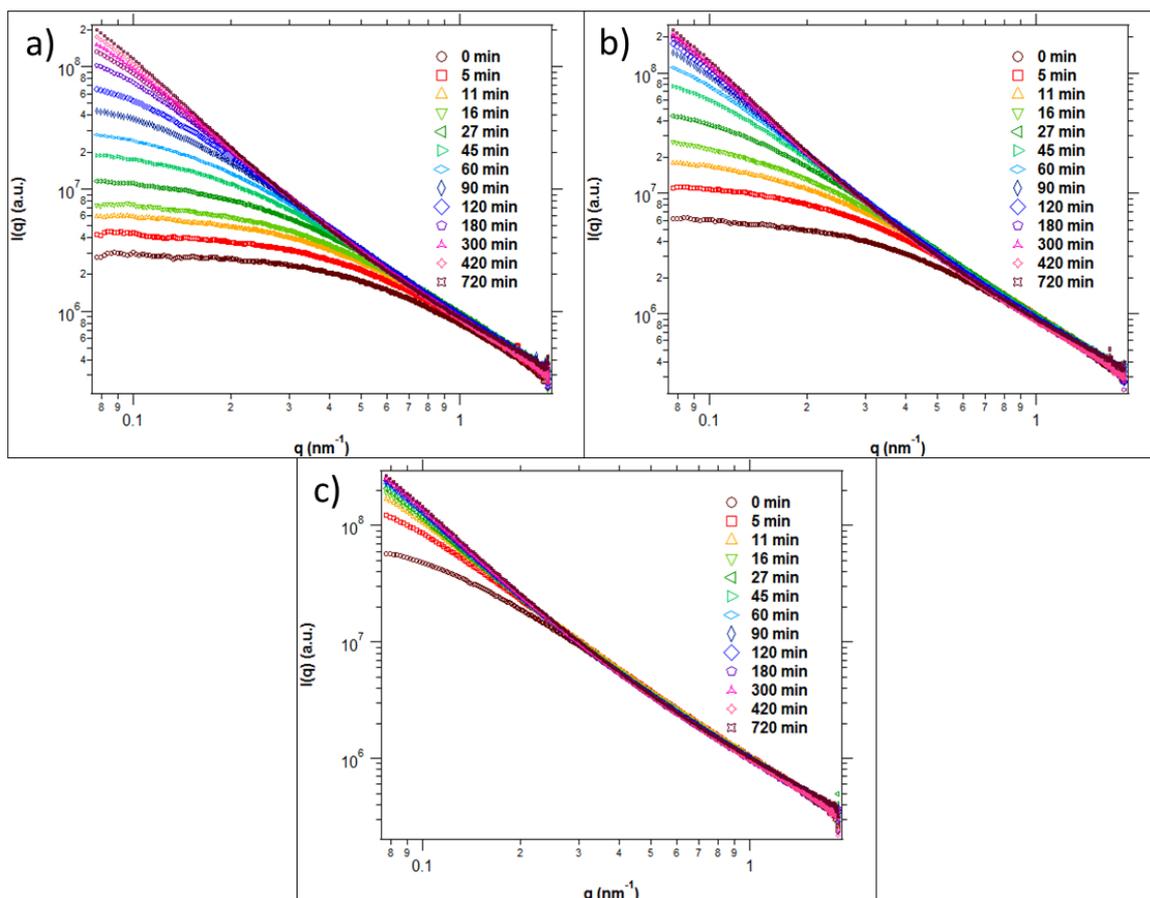


Figure 6 : évolution temporelle de l'intensité diffusée par des sols précurseurs d'oxyde d'étain dont le rapport volumique des solvants P est de 0,333 ; 0,4 et 0,5 respectivement pour a), b) et c) ; ($R_{\text{acac}} = 2$; $W = 4$).

c. Choix du modèle de simulation

Parmi les deux catégories de gels polymériques présentées dans le chapitre II, celle de l'agrégat fractal paraît la plus plausible. Les modèles correspondant aux polymères ont été testés mais ils n'ont pas permis de rendre compte de la forme et de l'évolution des courbes expérimentales. De plus sur la Figure 7, il est possible de voir que la pente aux grands q , censée être égale à -1 pour des particules élémentaires allongées est significativement différente de cette valeur.

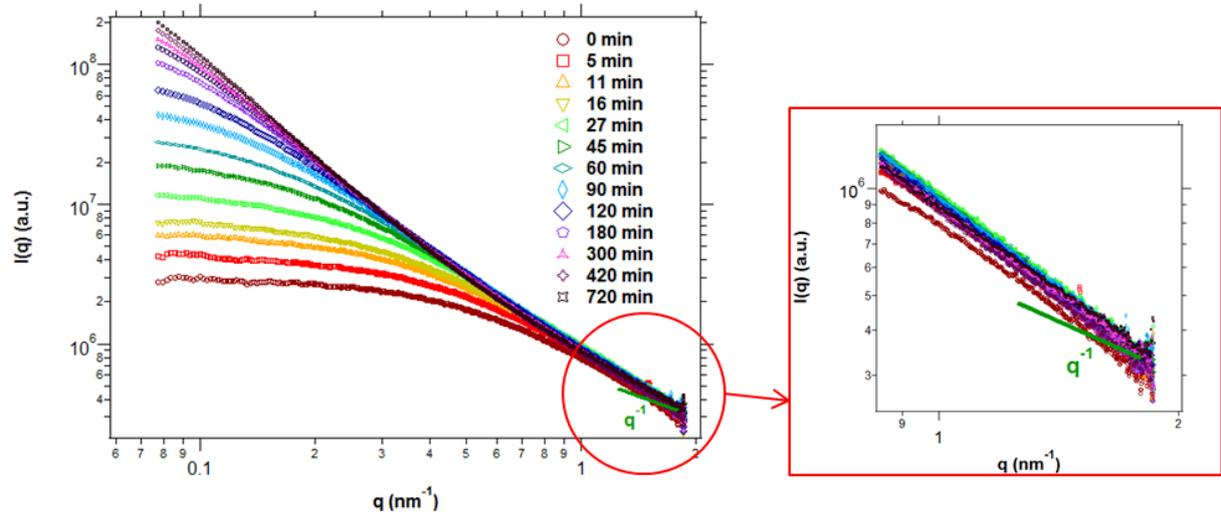


Figure 7 : comparaison entre la pente aux grands q par rapport à une pente en -1.

En ce qui concerne les modèles pour des agrégats fractals type colloïdal, le modèle unifié de Beaucage devient vraiment intéressant quand plusieurs objets de natures chimiques différentes diffusent, ou lorsque l'on souhaite étudier une structure sur plusieurs échelles distinctes. Dans le cas des sols précurseurs d'oxyde d'étain, une première observation des courbes de DCRX nous a permis de remarquer qu'il n'y avait pas vraiment de changement dans l'intensité diffusée par les particules élémentaires. Nous nous sommes donc orientés vers des modèles plus simples basés sur l'équation (13) du chapitre II.

En ce qui concerne le facteur de forme, nous avons choisi la fonction de Debye pour une sphère (16). Ceci non pas parce que nous pensons avoir une grande distribution pour la taille des particules élémentaires, mais parce que dans l'intervalle de q choisi, les fonctions (15) et (16) sont équivalentes [5]. La plus simple mathématiquement parlant a donc été préférée.

Les facteurs de structure proposés par Teixeira (21) et Freltoft (19) ont tous deux été testés. Bien qu'ils soient très proches l'un de l'autre, le modèle proposé par Freltoft nous a donné les meilleures simulations, celui de Teixeira s'écartant des données expérimentales aux grands q.

Finalement le modèle utilisé a pour expression :

$$I(q) = A \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\sqrt{2} \cdot q^2 \cdot r_0^2}{3}\right)^2} \cdot \left(1 + \frac{C \cdot \Gamma(D-1) \cdot \xi^D \cdot \sin((D-1) \cdot \arctan(q\xi))}{(1 + q^2 \cdot \xi^2)^{\frac{D-1}{2}} \cdot q \cdot \xi}\right) \quad (42)$$

Comme on peut le voir sur la Figure 8, ce modèle rend bien compte de la forme des courbes expérimentales.

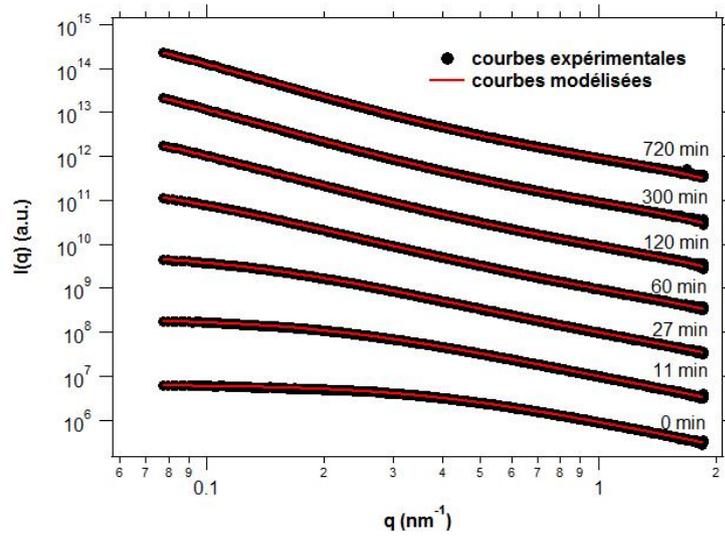


Figure 8 : courbes expérimentales et courbes calculées en utilisant le modèle de Freltoft.

d. Résultats

Les données expérimentales ont été corrigées en soustrayant à chaque courbe l'intensité diffusée par un tube rempli de propan-2-ol, puis elles ont été modélisées avec l'équation (42) avec les paramètres A , r_0 , C , D et ξ ajustables. La modélisation a été réalisée en utilisant la méthode des moindres carrés (Levenberg-Marquardt algorithm) avec la fonctionnalité « curve fitting tool » du logiciel Igor pro 6.22A®.

Nous nommerons τ le moment, au cours de la gélification, à partir duquel il n'y a plus d'évolution de la taille des agrégats fractals (i.e. lorsqu'il n'y a plus d'évolution de ξ). Deux phénomènes peuvent en être la cause : soit il n'y a plus de particules élémentaires disponibles, soit l'encombrement stérique causé par les autres agrégats et les différents composés chimiques est devenu trop important. Dans les deux cas, la croissance des agrégats est stoppée. Dans le premier cas, le sol ne peut geler, une suspension d'agrégats fractals est obtenue. Dans le deuxième cas, des liaisons se forment ensuite entre les différents agrégats pour créer le gel. Le τ mesuré ne correspond pas au temps de gel t_g , un laps de temps sépare ces deux valeurs. Il peut paraître surprenant que les t_g et τ donnés par la suite soient séparés par un grand intervalle de temps. Cependant les t_g sont observés en laboratoire sur des sols préparés dans des tubes à essais classiques. Les conditions d'expériences à l'ESRF sont un peu différentes. Les tubes sont notamment beaucoup plus petits et un léger phénomène d'évaporation des

solvants s'y produit. Les t_g sont donc donnés dans ce chapitre à titre indicatif et difficilement comparables avec le reste des données expérimentales.

i. Agrégation de particules élémentaires dans un sol précurseur d'oxyde d'étain

Lors de la modélisation préliminaire, il s'est avéré que la taille des particules élémentaires restait constante pendant la gélification dans tout le domaine étudié. En tenant compte des erreurs dues à la simulation, r_0 est égale à $0,7 \pm 0,2$ nm. Le rayon des particules premières étant constant, A est proportionnelle au nombre de particules élémentaires. Dans la suite de cette sous-partie, les résultats seront présentés en fonction de t/τ pour normaliser les courbes par rapport à la durée de création des agrégats. Pour toutes les expériences l'agrégation débute juste après l'addition d'eau.

La Figure 9 représente l'évolution du nombre de particules élémentaires et de la dimension fractale pour des sols précurseurs d'oxyde d'étain pour P et R_{acac} variant en fonction de t/τ .

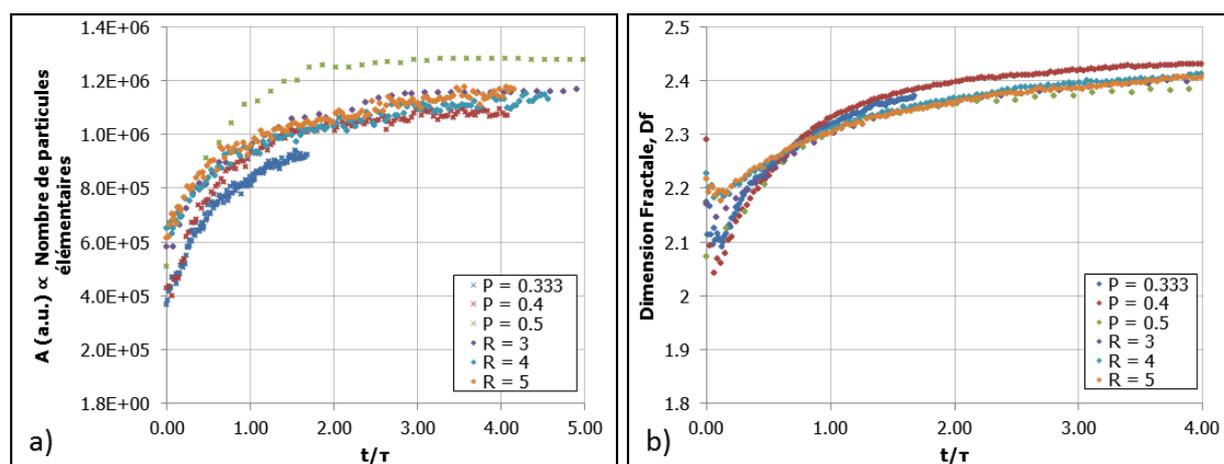


Figure 9 : évolution a) du nombre de particules élémentaires et b) de la dimension fractale au cours de la gélification en fonction de t/τ pour P et R_{acac} variant ($P = 0,4$; $R_{\text{acac}} = 2$ et $W = 4$ quand le paramètre n'évolue pas).

Concernant l'évolution du nombre de particules élémentaires, il est possible de remarquer qu'il croît jusqu'à une valeur comprise entre $t/\tau = 2$ et 3. Dans le cadre de la gélification d'un alcoxyde métallique, il est usuel de constater une formation rapide des particules élémentaires [6–8]. Dans le cas des gels précurseurs d'oxyde d'étain, un grand nombre de particules élémentaires est créé juste après l'ajout d'eau mais il continue d'évoluer après que les agrégats aient atteint leur taille maximale (i.e. à $t/\tau = 1$). Des particules sont donc créées pendant tout le procédé d'agrégation. Ce n'est qu'entre $t/\tau = 2$ et 3 que leur

nombre atteint un maximum, après une augmentation d'environ 45 % depuis le début de la gélification. Le manque de particules premières n'étant pas la cause de l'arrêt de la croissance des agrégats, celui-ci est probablement lié à l'accroissement de l'encombrement stérique.

Concernant l'évolution de la dimension fractale en fonction de t/τ , elle est la même au cours de la gélification pour tous les sols étudiés, les séries de points correspondant aux différentes expériences étant pratiquement superposées. Dans les premiers instants de la gélification, sa valeur est voisine 2,1, puis elle atteint 2,3 à $t/\tau = 1$, et continue d'augmenter jusqu'à 2,4. Cette évolution de la dimension fractale après que les agrégats fractals aient atteint leur taille maximale correspond à une légère densification de la structure du gel. Il est probable qu'elle soit induite par la lente création des particules élémentaires. Ces particules ne pouvant plus se fixer autour des agrégats, elles peuvent toujours se greffer en leur sein, densifiant la structure. L'évolution quasi similaire de la dimension fractale des agrégats implique que le procédé d'agrégation des particules élémentaires est le même quels que soient les paramètres chimiques initiaux.

ii. Influence du rapport volumique des solvants P

En prenant en compte les effets du toluène qui ont déjà été mentionnés (Cf. I.1.a) et les temps de gel observés macroscopiquement et indiqués sur le Tableau 1, nous savons que la cinétique de gélification des sols précurseurs d'oxyde d'étain diminue avec l'augmentation de P. Ce phénomène est aussi visible sur la Figure 6, sur laquelle l'intensité diffusée aux petits q croît plus rapidement au fur et à mesure que P augmente. D'autres études ont montré l'effet accélérateur du toluène pour la gélification de sols précurseurs d'alcoxyde métallique [9,10]. L'effet du toluène étant connu, les différents paramètres de simulation vont être observés en fonction de t/τ .

La variation du nombre total de particules élémentaires, proportionnel à A, pour différentes valeurs de P a déjà été représentée sur la Figure 9. La variation de la taille des agrégats ξ et la variation du nombre de particules par agrégat, proportionnel à B, sont représentés Figure 10. Des valeurs de ξ ont été déterminées grâce au modèle (42) après la disparition de la zone de Guinier hors de la zone de q étudiée. Ces valeurs ne peuvent donc pas être considérées comme précises, mais elles permettent d'appréhender l'évolution et les valeurs finales de la taille des agrégats.

P	0,333	0,4	0,5
t_g (min)	1800	900	300
τ (min)	451	187	33
A initial	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
A max	$9,18 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^6$	$1,26 \cdot 10^6$
Df max	2,37	2,43	2,42
ξ (nm) max	35	63	104
B max	$2,54 \cdot 10^3$	$1,06 \cdot 10^4$	$3,54 \cdot 10^4$

Tableau 1 : temps de gel (t_g), temps de création des agrégats (τ), valeur initiale du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires, et valeurs maximales de la taille des agrégats (ξ), de leur dimension fractale (Df), du paramètre A et du paramètre B qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires par agrégats, dans des sols précurseurs d'oxyde d'étain élaborés avec un rapport volumique des solvants égale à 0,333 ; 0,4 et 0,5 ($R_{\text{acac}} = 2$, $W = 4$).

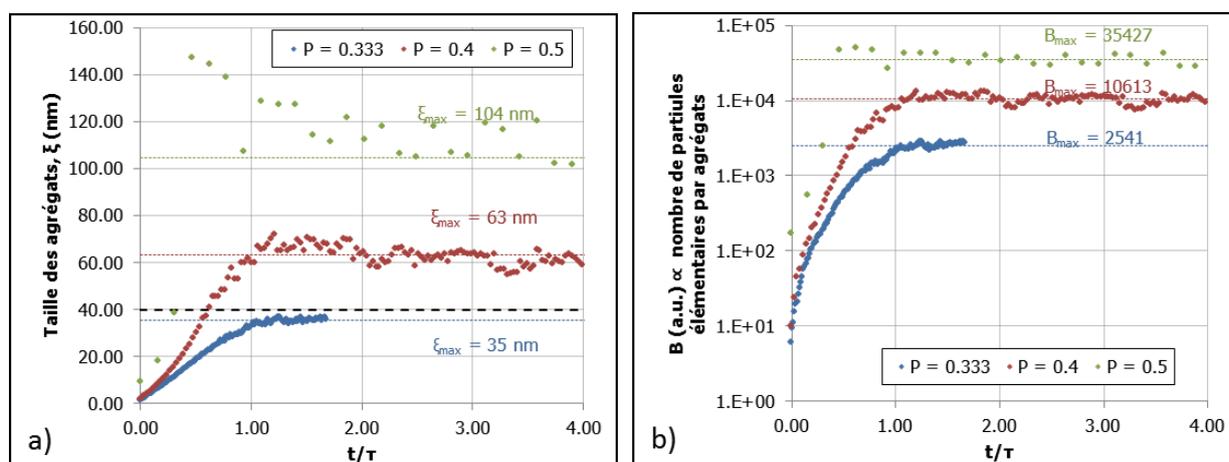


Figure 10 : évolution a) de la taille des agrégats et b) du paramètre B qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires par agrégat pour des sols précurseurs d'oxyde d'étain élaborés avec un rapport volumique des solvants égal à 0,333 ; 0,4 et 0,5 ($R_{\text{acac}} = 2$, $W = 4$) [la ligne en pointillés noirs sur a) correspond à la limite d'observation de la zone de Guinier sur la plage de q choisie].

Le toluène favorise la création de particules élémentaires et la formation de gros agrégats composés de nombreuses particules élémentaires. En effet, si l'on considère les valeurs finales de ξ et B, il est facile de remarquer qu'elles augmentent avec le rapport volumique des solvants.

La création de plus de particules élémentaires lorsque le taux de solvant P augmente peut paraître surprenante car tous les sols sont élaborés avec une concentration identique ($C_{\text{Sn}} = 0,1 \text{ mol/L}$). Cependant, le toluène est un solvant hautement hydrophobe. Il est compréhensible qu'il favorise la création de particules élémentaires. Plus grande est la quantité de toluène ajoutée au sol, plus efficace est l'attaque de l'eau sur les groupes isopropoxydes. La différence de taille des agrégats est une conséquence de cette différence de particules élémentaires créées. Ce résultat est développé dans le paragraphe dédié à l'étude des processus d'agrégation.

iii. Influence du taux d'acétylacétone

L'influence du taux d'acétylacétone a été étudiée pour $R_{\text{acac}} = 2, 3, 4$ et 5 ; les courbes DCRX obtenues avec $R_{\text{acac}} = 1$ ne présentant aucune évolution. Les résultats principaux obtenus avec la modélisation des courbes de DCRX correspondantes sont présentés dans le Tableau 2.

R_{acac}	2	3	4	5
t_g (min)	75	200	1000	4320
τ (min)	32	34	130	143
A max	$1,12 \cdot 10^6$	$1,20 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^6$
Df max	2,36	2,44	2,41	2,41
ξ (nm) max	43	38	30	29
B max	$4,09 \cdot 10^3$	$3,45 \cdot 10^3$	$1,79 \cdot 10^3$	$1,76 \cdot 10^3$

Tableau 2 : paramètres de modélisation pour des sols précurseurs d'oxyde d'étain pour différents R_{acac} variant ; le reste étant paramétré comme la référence.

L'augmentation du taux d'acétylacétone n'a pas d'influence sur le nombre de particules élémentaires créées et sur la dimension fractale. Seule la taille des agrégats ξ diminue légèrement, accompagnée logiquement d'une diminution du nombre de particules élémentaires par agrégats.

Comme prévu, l'effet majeur de la complexation par l'acétylacétone est une baisse des cinétiques de gélification. La similarité des résultats pour $R_{\text{acac}} = 4$ et 5 peut être expliquée par le fait qu'à partir de $R_{\text{acac}} = 4$, si la réaction est totale, tous les radicaux alcooliques sont complexés ; l'effet complexant de l'acétylacétone ayant déjà atteint son maximum. Seuls les

temps de gel différent pour ces deux taux. L'acétylacétone ajoutée et n'ayant pas réagi se retrouve parmi les solvants et ralentit la cohésion entre les agrégats fractals. L'effet de l'acétylacétone devrait décroître ensuite graduellement entre $R_{\text{acac}} = 4$ et 2, mais ce n'est pas le cas ici. Les valeurs trouvées pour les paramètres de simulation sont très proches pour $R_{\text{acac}} = 2$ et 3. Il est possible qu'un souci soit survenu lors de la gélification du sol $R_{\text{acac}} = 3$.

iv. Discussion autour du processus d'agrégation

Comme vu dans le chapitre I, le processus d'agrégation peut être déduit de la dimension fractale d'un système. Dans notre cas, nous avons constaté que la dimension fractale des agrégats évoluait entre 2,1 au début du processus pour atteindre un maximum de 2,4 en fin de gélification. Une dimension fractale de 2,1 correspond à un processus RLCA [11], limité par la réaction entre les entités qui s'agrègent. Ce résultat peut paraître dans un premier temps surprenant. En effet, si l'on se réfère aux études précédentes [9,10], le toluène accélère l'hydrolyse des alcoxydes métalliques ; les agrégats formés ont une dimension fractale de 1,8 correspondant à un mécanisme d'agrégation DLCA, limité par la diffusion. Cependant nous utilisons un agent qui complexe notre précurseur et réduit considérablement sa réactivité face à l'hydrolyse.

Plusieurs éléments confortent la thèse du processus RLCA :

- la dimension fractale qui est de 2,1 au début de toutes les expériences ;
- pour un mécanisme RLCA, les entités pénètrent facilement les agrégats et beaucoup viennent s'y fixer, densifiant ainsi leur structure. L'augmentation de la dimension fractale au cours de la gélification découlerait de ce phénomène ;
- Le t_g est significativement différent de τ . Même si les expériences pour mesurer ces deux valeurs ne sont pas réalisées exactement dans les mêmes conditions, l'écart est trop important pour que ce ne soit que le résultat du changement de volume des échantillons. Les liaisons entre agrégats prennent donc du temps à se former. Ceci peut être expliqué par un mécanisme d'agrégation limité par la réaction.

Ce n'est pas la première fois que l'on conclut à un procédé d'agrégation RLCA avec des valeurs de dimensions fractales excédant la valeur finale de 2,4 trouvée pour les gels précurseurs d'oxyde d'étain. Par exemple, lors des travaux de Gaboriaud *et al.* [6] des dimensions fractales jusqu'à 2,55 ont été obtenues.

Il est possible d'aller plus loin dans la détermination du processus d'agrégation. Deux sous-catégories du processus RLCA peuvent être discernées : les processus « Reaction Limited Monomer-Cluster Aggregation » (RLMCA) et « Reaction Limited Cluster-Cluster Aggregation » (RLCCA). Comme leur nom l'indique, pour le processus RLMCA l'étape la plus limitante est la réaction entre les particules élémentaires et les clusters, et pour le processus RLCCA il s'agit de la réaction entre clusters. Parmi les expériences, des éléments laisseraient penser que le mécanisme que nous observons ici est du type RLCCA.

Si on compare les expériences à P et à R_{acac} variants, deux échantillons ont été préparés avec les paramètres chimiques de référence mais ils ne conduisent pas à la création d'agrégats fractals de même taille. Dans le sol qui gélifie à 5 °C des agrégats de 63 nm sont créés (Tableau 1), et dans celui qui gélifie à 22 °C des agrégats de 42 nm sont obtenus (Tableau 2). Une augmentation de la température accroît également la réactivité des alcoxydes. Comment peut-on alors expliquer qu'à 22 °C les agrégats fractals soient plus petits qu'à 5 °C ? L'explication qui paraît la plus probable est que l'agrégation se produise selon un processus RLCCA. Si l'on compare les deux expériences, à la création du sol, plus de particules élémentaires sont créées à 22 °C ($A = 6.10^5$) qu'à 5 °C ($A = 4.10^5$), ce qui par ailleurs atteste bien de la hausse de la réactivité des alcoxydes avec la température. Le nombre de particules élémentaires croît dans les deux sols pendant la gélification pour atteindre la même quantité ($A = 1,06.10^6$ à 5 °C et $A = 1,12.10^6$ à 22 °C). Si plus de particules élémentaires sont créées en début de réaction à 22 °C, on peut supposer que ces particules vont également créer plus de clusters au début de la gélification. Or si ces clusters qui grossissent essentiellement par ajout de particules élémentaires à leur structure sont plus nombreux, en fin de gélification ils seront également composés de moins de particules élémentaires, puisque celles-ci seront partagées entre un grand nombre de ces entités. Ceci est d'autant plus vrai que le nombre de particules élémentaires créées en cours de gélification est le même pour les deux expériences.

Le processus RLCCA permet également d'expliquer les différences de taille d'agrégats fractals pour les expériences à P variant. À P variant, toutes les expériences commencent avec le même nombre de particules élémentaires ($A = 4.10^5$), mais un plus grand nombre de particules est créé en cours de gélification quand P augmente. En supposant que l'on parte d'un nombre de clusters équivalent pour chaque expérience, il est normal que si le nombre de particules élémentaires disponibles augmente, les agrégats soient plus gros quand P est plus grand puisqu'ils se partagent un plus grand nombre de particules élémentaires.

Les différences de taille entre les agrégats fractals à R_{acac} variant peuvent être expliquées par le caractère complexant de l'acétylacétone. Quand le taux d'acétylacétone

augmente, on diminue la réactivité des alcoxydes et on augmente probablement le caractère RLCCA de la réaction. Les chances que les clusters coalescent étant encore diminuées, il est normal que les agrégats finaux soient plus petits.

Enfin, la modification des paramètres chimiques n'a que peu d'influence sur le mécanisme d'agrégation. Les paramètres P et R_{acac} influencent surtout la cinétique d'agrégation. Cette dernière est plus rapide lorsque l'on augmente le volume de toluène et on diminue la concentration d'acétylacétone. La croissance des agrégats fractals se produit essentiellement par intégration de particules élémentaires aux agrégats formés, le processus le plus lent étant la coalescence d'agrégats entre eux (processus RLCCA).

L'effet des différents paramètres chimiques sur la structure et sur le processus d'agrégation des gels précurseurs d'étain ayant été déterminé, nous allons maintenant étudier les gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain.

II. Les sols et gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

1. Elaboration de sols mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

a. Les gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

Parmi tous les matériaux élaborés à l'aide du procédé sol-gel, la silice est sans doute le cas le plus étudié. Les travaux qui lui sont dédiés [12] sont à l'origine d'un grand nombre des connaissances sur le procédé sol-gel et la gélification. Les sols précurseurs de silice sont souvent le modèle de référence des études du procédé sol-gel.

Une des caractéristiques distinctives des alcoxydes de silice est leur réactivité. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, elle est très faible comparée aux alcoxydes métalliques, principalement à cause du nombre de coordination faible ($N = 4$) de l'atome de silicium qui rend ses alcoxydes plus stables. C'est pourquoi un catalyseur est souvent utilisé, la gélification d'un sol précurseur de silice sans additif pouvant prendre plusieurs mois. Les acides remplissent parfaitement ce rôle : les ions H^+ facilitent l'attaque de l'eau sur le précurseur, favorisant ainsi la réaction d'hydrolyse. Il est aussi possible de promouvoir la condensation. Pour cela, on utilise généralement une base. La Figure 11 indique quelles sont les réactions privilégiées en fonction du pH de l'eau ajoutée. Lorsque l'on souhaite élaborer un sol mixte précurseur de silice et d'oxyde métallique, ce point devient

très contraignant. Pour obtenir un gel homogène, il est nécessaire que les cinétiques d'hydrolyse des deux précurseurs soient similaires ; une différence de réactivité conduisant irrémédiablement à la ségrégation du composé le plus réactif.

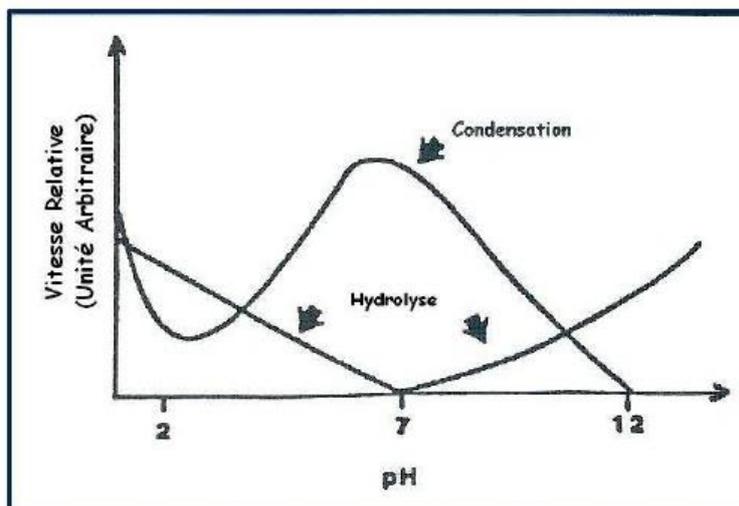


Figure 11 : cinétique d'hydrolyse et de condensation du TEOS en fonction du pH de l'eau ajoutée [13,14].

Dans le cadre de l'élaboration de gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain, plusieurs méthodes ont été utilisées jusqu'à présent pour satisfaire à cette condition. La solution la plus courante consiste à utiliser un précurseur beaucoup moins réactif que les alcoxydes d'oxyde d'étain. Le groupe de Chiodini & al. utilise le diacétate dibutylétain (DBTDA) [15,16]. D'autres groupes, dont le nôtre, utilisent ou ont utilisé des sels d'étain comme SnCl_4 [17, 18, 19] ou $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ encore moins réactif [1, 20, 21]. La gélification est en moyenne de deux semaines pour les sols élaborés à partir de sels d'étain. Un temps de gélification nettement plus faible est obtenu avec le DBTDA. Chiodini & al. ont réussi à baisser le temps de gel à 24 heures pour des gels contenant 3 à 10% d'oxyde d'étain mais la méthode nécessite une évaporation constante des solvants [15]. Sans cette évaporation, la gélification des sols approche deux semaines également [16]. Il ne s'agit donc pas à proprement parler de gélification et le contrôle du processus d'agrégation est dans ce cas délicat.

Dans ce travail, nous avons préféré utiliser un alcoxyde comme précurseur d'oxyde d'étain. Nous avons fait ce choix car les réactions chimiques entre deux alcoxydes sont plus simples qu'entre deux précurseurs de natures différentes et conduisent plus facilement à des gels homogènes. De plus, l'utilisation d'un alcoxyde comme précurseur d'oxyde d'étain réduit considérablement le temps de gel, ce qui peut être un avantage si l'on souhaite produire ce matériau à l'échelle industrielle.

Seul le groupe de Chiodini & al a testé l'élaboration de gels avec un alcoxyde. Des essais avec le TTBO complexé avec de l'acétylacétone ont été effectués en parallèle avec ceux sur le DBTDA [15], mais ils ont conduit à de moins bons résultats. Les gels préparés à partir de l'alcoxyde ne pouvaient dépasser 0,5% d'étain, les gels de plus hauts taux étant tous opaques.

Nous proposons ici une nouvelle méthode pour obtenir ces gels mixtes à partir de TEOS et de l'alcoxyde d'étain dont nous avons étudié la gélification seule dans la partie précédente : l'isopropoxyde d'étain dilué dans le toluène. Nous montrerons que cette méthode permet d'obtenir des gels en moins de 36 heures avec des taux en étain élevés (50% atomique par rapport au silicium au maximum).

b. Les paramètres régissant leur gélification

Pour élaborer les sols mixtes nous avons choisi de préparer deux sols précurseurs de silice et d'oxyde d'étain purs séparément, puis de les mélanger dans des proportions calculées pour obtenir le taux d'étain souhaité.

En ce qui concerne le sol précurseur d'isopropoxyde d'étain, les conditions de référence ($C_{Sn} = 0,1$ mol/L ; $R_{cac} = 2$; $P = 0,4$ et $W = 4$) définies pour l'élaboration des gels précurseurs d'oxyde d'étain purs sont conservées. Il semblait logique de partir de la composition donnant le gel précurseur d'oxyde d'étain pur de meilleure qualité pour obtenir le mixte. Pour accélérer l'obtention du gel mixte, sa gélification est effectuée à l'étuve à 60 °C. À cette température, le sol précurseur d'oxyde d'étain pur gélifie en une vingtaine de minutes. Il a été nécessaire de paramétrer ensuite le sol précurseur de silice pur pour obtenir une vitesse de gélification équivalente à 60 °C. La catalyse de la gélification du sol mixte est effectuée en utilisant un acide. L'acide chlorhydrique (HCl) a été choisi ; une étude antérieure dans notre groupe ayant montré qu'il conduisait à des gels mixtes précurseurs d'alcoxyde de silicium et d'étain homogènes, à l'inverse de l'acide nitrique (HNO₃) qui conduit à une séparation de phases entre respectivement les précurseurs de silice et d'oxyde d'étain [22]. Pour obtenir des gels précurseurs de silice rapidement, la concentration en silicium C_{Si} a été fixée à 1 mol/L, le taux d'HCl ($R'_{HCl} = [HCl]/[Si]$) a été fixé à 2,5 et le taux d'hydrolyse ($W' = [H_2O]/[Si]$) à 10. Dans ces conditions, que nous considérons comme référence, il est possible d'obtenir des gels précurseurs de silice en 20 minutes à 60 °C.

Le taux d'acide fixé est très élevé. L'utilisation de taux d'acide aussi élevés pour élaborer des gels est très peu présente dans la littérature, les processus de catalyse d'hydrolyse et de condensation étant souvent décrits avec un pH entre 1 et 14 (Figure 11). Cependant il est

nécessaire d'atteindre ce taux, pour que les sols gélifient assez rapidement. L'acide chlorhydrique joue ici un double rôle de catalyseur de la réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium et de stabilisateur de l'isopropoxyde d'étain. Nous discuterons des effets d'un taux aussi élevé de HCl sur le gel mixte dans la suite de ce chapitre. Comme HCl a un effet sur les deux précurseurs, il est nécessaire de définir son taux par rapport à ces derniers, soit $R_{\text{HCl}} = [\text{HCl}]/([\text{Sn}]+[\text{Si}])$. Pour un gel de 10 % en Sn, quand R'_{HCl} est égal à 2,5, R_{HCl} est égal à 2,25. Pour obtenir des gels de plus haut taux d'étain rapidement, nous avons remarqué qu'il était nécessaire que la concentration en ions H^+ atteigne 3.10^{-2} mol/L ce qui correspond à $R_{\text{HCl}} = 2,25, 3,35, 4,45, 5,5$ et $6,6$ respectivement pour 10, 20, 30, 40 et 50% en Sn. La comparaison entre les temps de gel pour $R_{\text{HCl}} = 2,25$ et R_{HCl} correspondant aux 3.10^{-2} mol/L d'ion H^+ est donnée Tableau 3.

% Sn	10		20		30		40		50	
R_{HCl}	2,25	-	2,25	3,35	2,25	4,45	2,25	5,55	2,25	6,6
t_g (heures)	5	-	24	10	96	24	>1 semaine	26	>1 semaine	26

Tableau 3 : temps de gel des sols mixtes précurseurs de silice et d'isopropoxyde d'étain pour différents taux de Sn et R_{HCl} .

c. Procédure expérimentale

Comme il l'a été mentionné dans la partie précédente, les deux sols purs sont tout d'abord préparés séparément :

- le sol précurseur d'oxyde d'étain est préparé comme décrit dans la première partie de ce chapitre. Seule l'eau est rajoutée après que les deux sols aient été mélangés ;
- en ce qui concerne le sol de silice, le tétraéthoxysilane (TEOS) a donc été choisi comme précurseur. Il est fourni par la compagnie Sigma-Aldrich® et se présente sous forme liquide, l'alcoxyde étant dilué dans de l'éthanol. Pour éviter toute réaction intempestive pouvant nuire aux réactions d'hydrolyse et de condensation incluant de l'isopropoxyde d'étain, le solvant utilisé pour l'élaboration des sols précurseurs de silice est également l'alcool parent de l'alcoxyde d'étain : le propan-2-ol. Le TEOS est donc rajouté au propan-2-ol. L'acide est ensuite introduit, puis l'eau. De ce fait, l'hydrolyse du précurseur de silice est déclenchée avant le mélange des deux sols. Celui-ci étant moins réactif

que le précurseur d'oxyde d'étain, cela paraissait nécessaire. Une discussion sur l'utilité de cette hydrolyse, accompagnée de données de DCRX est présentée dans la suite de ce chapitre. La durée de pré-hydrolyse avait été fixée à 30 minutes avant que les mesures de DCRX ne soient effectuées, cette durée nous ayant permis d'obtenir des gels transparents ; ce temps de pré-hydrolyse est fixé comme référence.

Après la pré-hydrolyse de la silice, les deux sols sont mélangés. Le sol précurseur d'oxyde d'étain est versé progressivement (par quantité de 100 μl) dans le sol précurseur de silice sous agitation magnétique pour une bonne homogénéisation du mélange. L'eau correspondant au sol précurseur d'oxyde d'étain est ajoutée, ainsi que l'acide chlorhydrique manquant pour atteindre le R_{HCl} fixé. Le sol mixte ainsi obtenu est placé à l'étuve à 60 °C pour qu'il gélifie.

Le procédé d'élaboration d'un gel mixte précurseur de silice et d'oxyde d'étain est résumé sur la Figure 12.

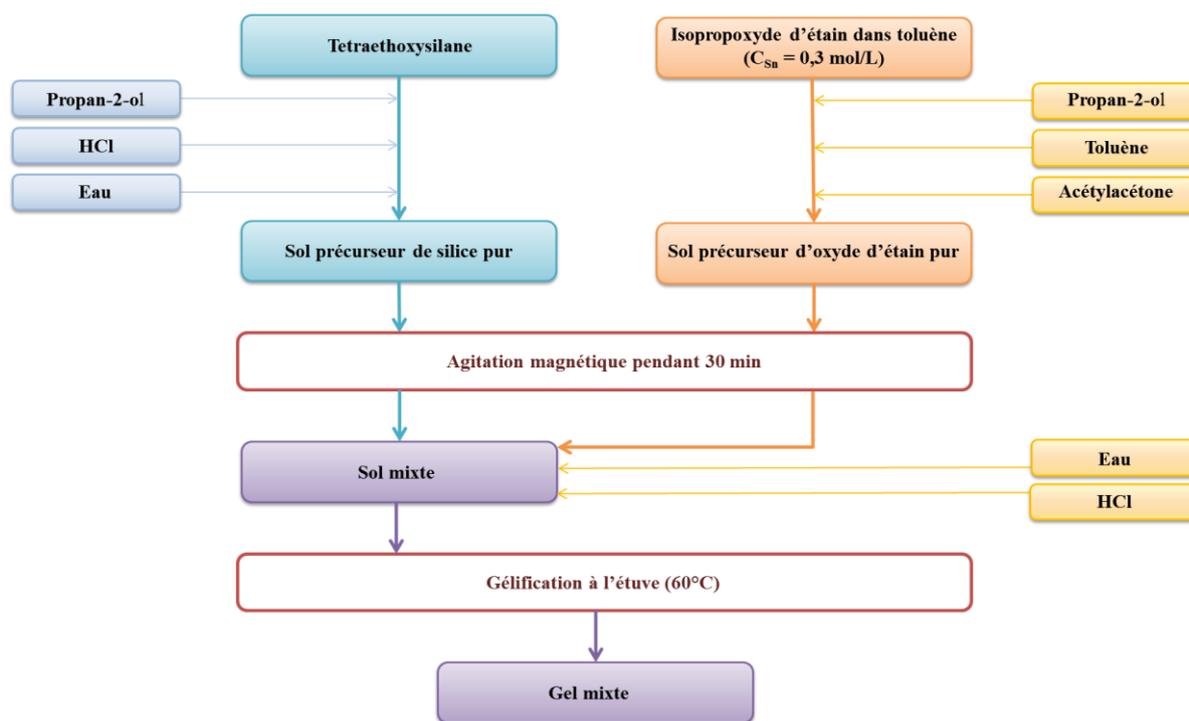


Figure 12 : étapes de l'élaboration d'un gel mixte précurseur de silice et d'oxyde d'étain.

2. Suivi par DCRX de la gélification des sols précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

a. Conditions expérimentales

Comme pour les sols précurseurs d'oxyde d'étain, les expériences ont été menées sur la ligne D2AM de l'ESRF. Les tubes capillaires présentés dans le paragraphe I.2.a de ce chapitre ont été de nouveau utilisés. Le porte-échantillon a été cette fois-ci muni de deux résistances afin de maintenir les sols à $60\text{ }^\circ\text{C}$ et ainsi de réduire la durée nécessaire à la gélification. Les courbes de diffusion ont été modélisées à l'aide de la même équation que pour les sols précurseurs d'oxyde d'étain (équation 42). L'énergie du faisceau de rayons X a été fixée à 16 KeV et le domaine de q observé par DCRX a été légèrement décalé par rapport aux expériences précédentes ; il s'étend dans ce cas de $0,098$ à $2,70\text{ nm}^{-1}$. Le but était de pouvoir observer davantage la zone correspondant aux grands q et donc aux particules élémentaires. Cependant la diffusion des tubes capillaires s'est révélée plus importante que la diffusion des particules élémentaires dans cette zone pour certaines expériences, empêchant ainsi l'accès aux données de simulation les concernant (Figure 13). C'est pourquoi dans la suite des simulations nous nous sommes davantage concentrés sur les agrégats fractals. La simulation des données non faussées par la diffusion des tubes nous a néanmoins donné le même résultat pour la taille des particules élémentaires : soit $r_0 = 0,3 \pm 0,1\text{ nm}$. Nous supposons qu'elle reste constante quel que soit le taux d'étain.

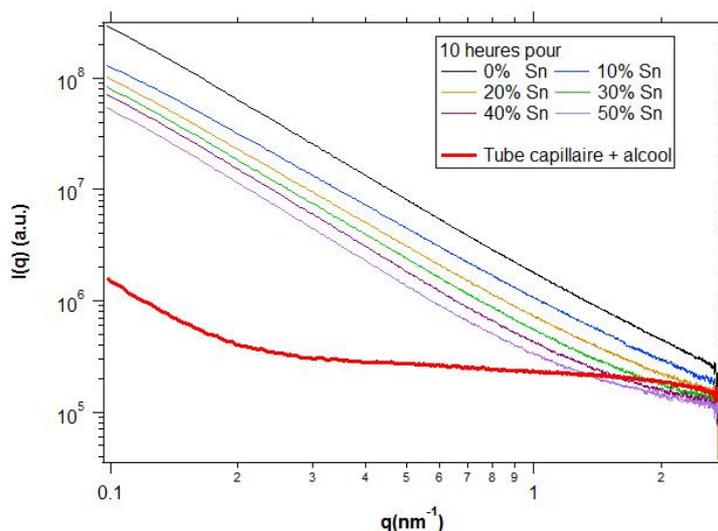


Figure 13 : diffusion par les tubes capillaires remplis avec un mélange toluène et propan-2-ol comparée à la diffusion par des sols précurseurs de silice et d'oxyde d'étain contenant différents taux d'étain au bout de 10 heures à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, les données de DCRX obtenues pendant la gélification des sols mixtes pour différents taux d'étain vont être comparées avec les données obtenues sur des sols précurseurs de silice, le but étant de discuter de l'homogénéité des sols. Puis, nous étudierons l'effet des différents paramètres intervenant lors de l'élaboration des sols mixtes sur leur gélification. Les influences du temps d'hydrolyse, du taux d'acide chlorhydrique, du taux de toluène et d'acétylacétone seront ainsi tour à tour présentées. Lorsqu'un paramètre varie les autres sont fixés à leur valeur de référence définie précédemment. En ce qui concerne l'influence du temps d'hydrolyse, l'expérience a été menée sur un sol mixte contenant 10 % de Sn et pré-hydrolysé pendant 0, 30, 60 et 120 minutes. Pour les autres expériences, un sol mixte contenant 30 % de Sn a été utilisé. Le champ d'investigation du taux d'acide chlorhydrique est $R_{\text{HCl}} = 2,25, 3,35 \text{ et } 4,4$. Le champ d'investigation du rapport volumique des solvants est réduit à $P = 0,333 \text{ et } 0,4$, des valeurs supérieures conduisant à une séparation de phases au sein du sol mixte. L'évolution de la taille des agrégats, de leur dimension fractale et du nombre de particules élémentaires en cours de gélification est présentée pour chaque paramètre étudié.

b. Généralités sur les gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

i. Observation qualitative des courbes de DCRX correspondant à des sols mixtes contenant différents taux d'étain

La Figure 14 représente l'évolution des courbes de diffusion centrale des rayons X par des gels mixtes contenant de 10 à 50 % d'étain et par un gel de silice pur.

Globalement, il est possible de remarquer que l'intensité intégrale diffusée par les sols décroît quand le taux d'étain augmente. Bien que l'étain possède plus d'électrons que le silicium, lorsque l'on augmente le taux d'étain, la procédure d'élaboration du sol mixte à partir d'un sol précurseur de silice à $C_{\text{Si}} = 1 \text{ mol/L}$ et d'un sol précurseur d'oxyde d'étain à $C_{\text{Sn}} = 0,1 \text{ mol/L}$ entraîne une forte réduction de la concentration et donc une diminution de l'intensité diffusée.

Comme pour les courbes DCRX obtenues à partir des sols précurseurs d'oxyde d'étain, il n'y a pas d'évolution aux grands angles pour une même série de courbes quel que soit le taux d'étain, ce qui est en accord avec le fait que la taille des particules élémentaires ne varie pas. Il est possible de remarquer, en comparant les différentes séries, que la valeur de la pente aux grands angles augmente avec le taux d'étain. Le gel mixte se rapprocherait alors d'un polymère au fur et à mesure que le taux d'étain augmente. Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué sur la Figure 13, l'augmentation de la pente aux grands angles est due à

l'intensité intégrée qui diminue lorsque le taux d'étain augmente. La diffusion du tube devient plus importante que la diffusion du sol qu'il contient pour des taux de 30, 40 et 50 %. Bien que nous ayons corrigé les données par la diffusion d'un tube contenant du toluène et du propan-2-ol, des résidus subsistent dans les zones où la diffusion du tube était nettement supérieure à celle du sol.

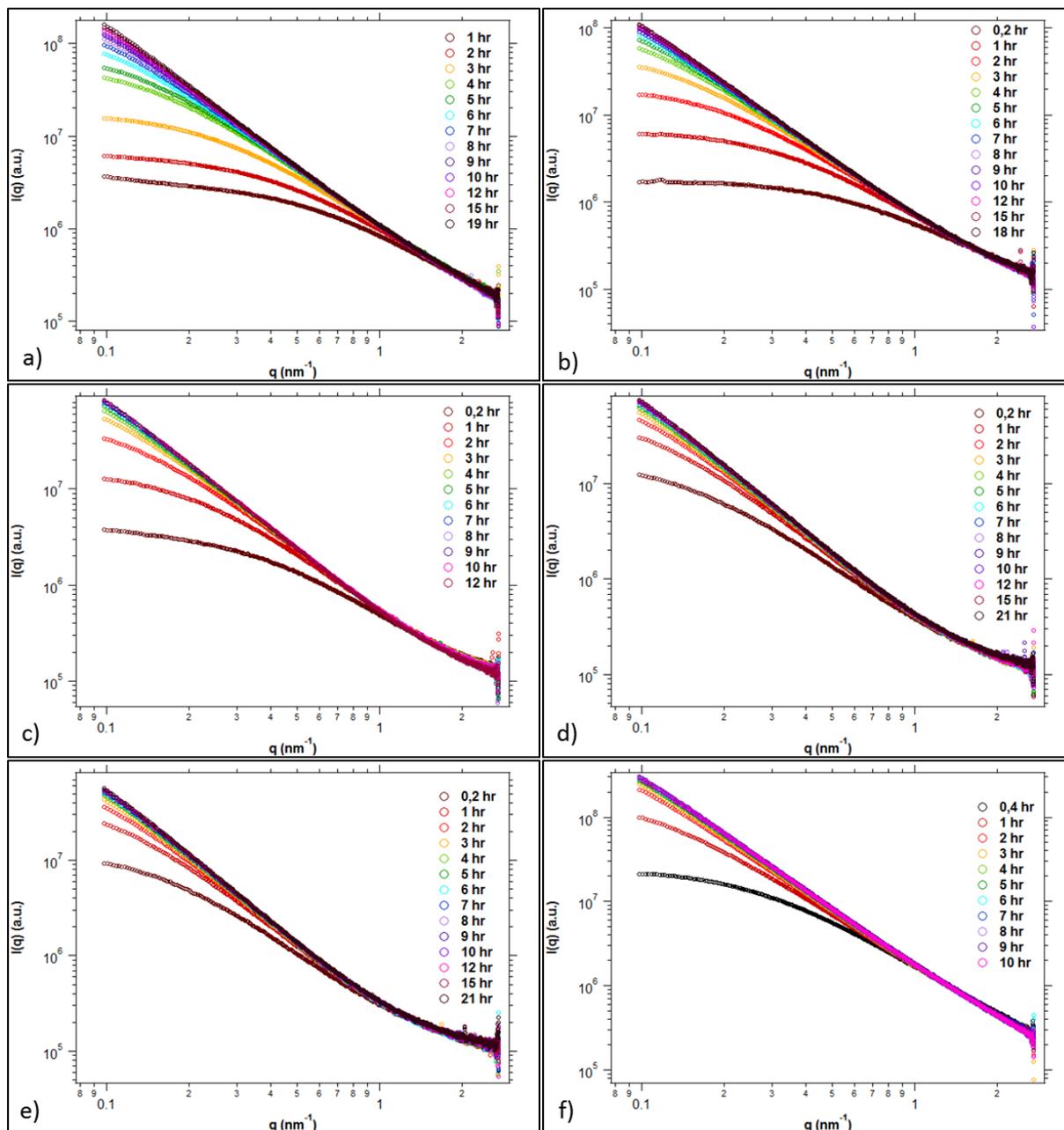


Figure 14 : évolution des courbes de DCRX pour des gels mixtes élaborés avec les paramètres chimiques de référence et contenant a) 10 %, b) 20 %, c) 30 %, d) 40 % et e) 50 % d'étain et pour le gel de silice pur f).

Dans la zone des petits q , il est possible de voir une nette évolution de l'intensité diffusée traduisant la croissance des agrégats fractals. Cette évolution est d'autant plus rapide

que le taux d'étain augmente, ce qui signifie que la création d'agrégats fractals est plus rapide pour des taux d'étain élevés. Ceci est assez surprenant compte-tenu du fait que le temps de gel augmente avec le taux. Ce résultat sera commenté plus loin.

Lorsque leur évolution cesse, le profil des courbes de diffusion obtenues sur les sols mixtes est similaire à celui des courbes obtenues à partir du sol précurseur de silice pur (avec tout de même un décalage notable aux grands q , mais nous avons expliqué cet aspect précédemment). Le précurseur d'oxyde d'étain semble s'être parfaitement intégré au réseau du précurseur de silice.

ii. Structure des sols mixtes

L'évolution de la taille des agrégats, de leur dimension fractale et du nombre de particules élémentaires, déterminés grâce à la simulation des courbes DCRX, sont représentées Figure 15. Les valeurs maximales de tous ces paramètres sont reportées dans le Tableau 4.

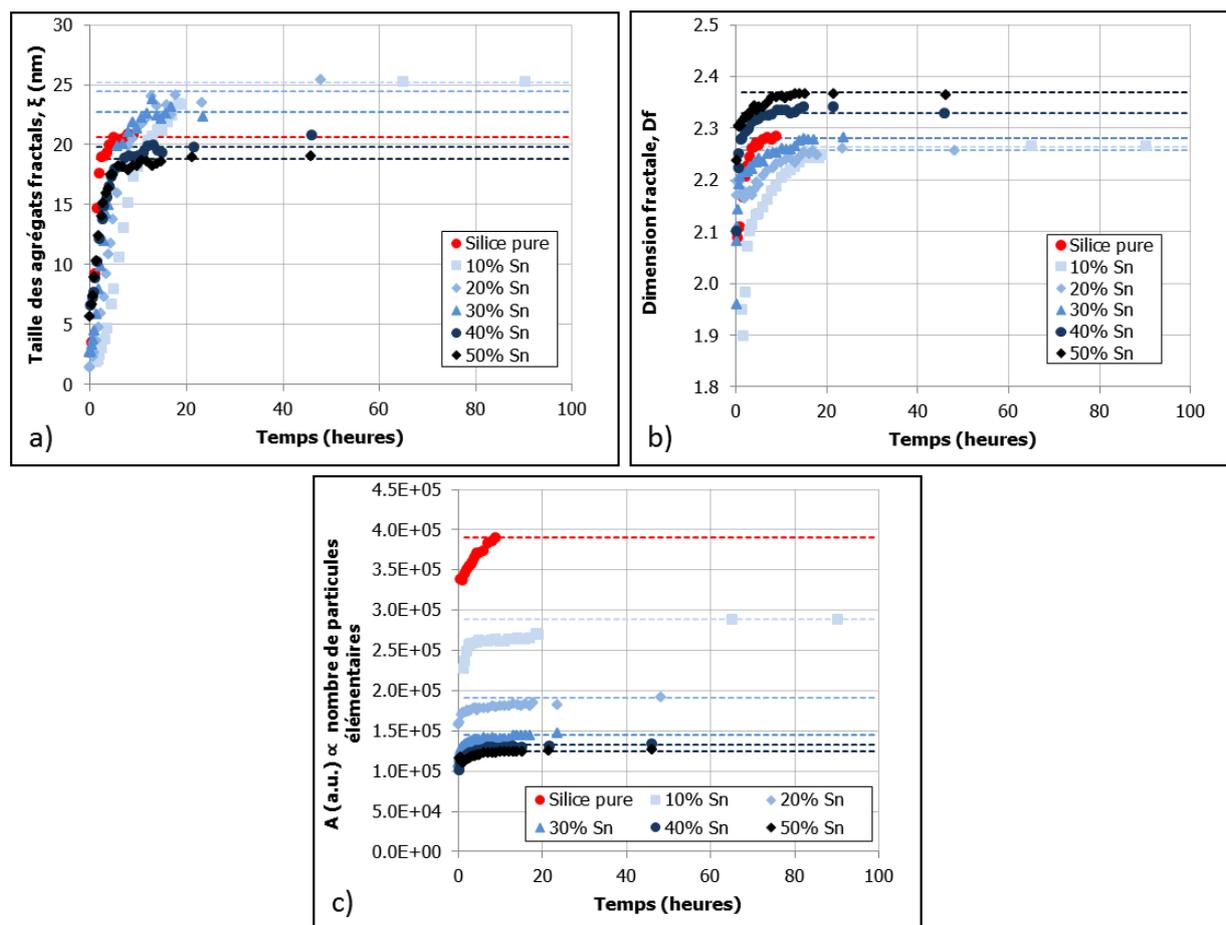


Figure 15 : évolution a) de la taille des agrégats, b) de leur dimension fractale et c) du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires au cours de la gélification d'un sol mixte dont le taux d'étain varie de 0 à 50 % (les paramètres chimiques sont fixés à leur valeur de référence).

% Sn	Si pur	10%	20%	30%	40%	50%
$C_{(Si+Sn)}$	1 mol/L	0,526 mol/L	0,357 mol/L	0,270 mol/L	0,217 mol/L	0,182 mol/L
A max	$3,9 \cdot 10^5$	$2,89 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^5$
Df max	2,28	2,26	2,26	2,28	2,33	2,37
ξ max	21 nm	25 nm	24 nm	23 nm	20 nm	19 nm
τ	171 min	790 min	648 min	383 min	314 min	298 min

Tableau 4 : temps de création des agrégats fractals (τ) et valeurs maximales de la taille des agrégats (ξ), de leur dimension fractale (Df) et du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires, dans des sols mixtes dont le taux d'étain varie de 0 à 50 %.

En ce qui concerne le paramètre A, qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires dans le sol (puisque leur taille est constante au cours de la gélification), il est possible de remarquer que sa valeur maximale diminue lorsque le taux d'étain augmente dans les xérogels mixtes. Ce fait est lié au phénomène décrit dans le paragraphe précédent sur l'intensité totale diffusée. Il est le résultat de la baisse de la concentration en alcoxyde.

Concernant la taille des agrégats et leur dimension fractale, le fait le plus marquant est la similarité des valeurs finales se rapportant aux sols mixtes et au sol précurseur de silice. Les structures d'un sol de silice et d'un sol mixte pour tout taux d'étain sont donc très similaires. Seule la dimension fractale pour un taux de 50 % (Df = 2,37) d'étain s'éloigne un peu de celle du gel précurseur de silice pur (Df = 2,28). Les sols mixtes gélifient en adoptant la même structure que les sols précurseurs de silice pure. En considérant que les gels obtenus sont parfaitement transparents et que les courbes de diffusion ne présentent aucun pic qui pourrait être dû à de la séparation de phases, il semble possible d'affirmer que les gels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain sont homogènes à l'échelle moléculaire.

c. Influence de la variation de paramètres liés à l'élaboration des sols mixtes

i. Influence du temps d'hydrolyse

Lors de l'élaboration des sols mixtes, avant le mélange des deux sols précurseurs de silice et d'oxyde d'étain purs, le sol précurseur de silice est pré-hydrolysé pendant 30 minutes.

Le but de cette étape est d'accélérer la gélification des sols précurseurs de silice, bien moins réactifs que les sols précurseurs d'oxyde d'étain et ainsi de faciliter l'homogénéisation du précurseur d'oxyde d'étain dans le réseau précurseur de silice. La durée de la pré-hydrolyse avait été choisie suite à des observations macroscopiques concernant la viscosité du sol précurseur de silice après cette étape. Lors de la campagne de mesures de DCRX sur les gels mixtes, des expériences ont été menées en faisant varier ce paramètre pour étudier son effet sur la structure des gels mixtes. La Figure 16 présente l'évolution au cours de la gélification des paramètres suivants : taille des agrégats, dimension fractale des agrégats et nombre de particules élémentaires pour un sol mixte contenant 10 % d'étain et dont le sol précurseur de silice a été pré-hydrolysé pendant différentes durées : 0, 30, 60 et 120 minutes. Le Tableau 5 donne les valeurs maximales de ces paramètres et les temps τ , pour lesquels l'agrégat fractal cesse de croître, correspondant à chacune des pré-hydrolyses.

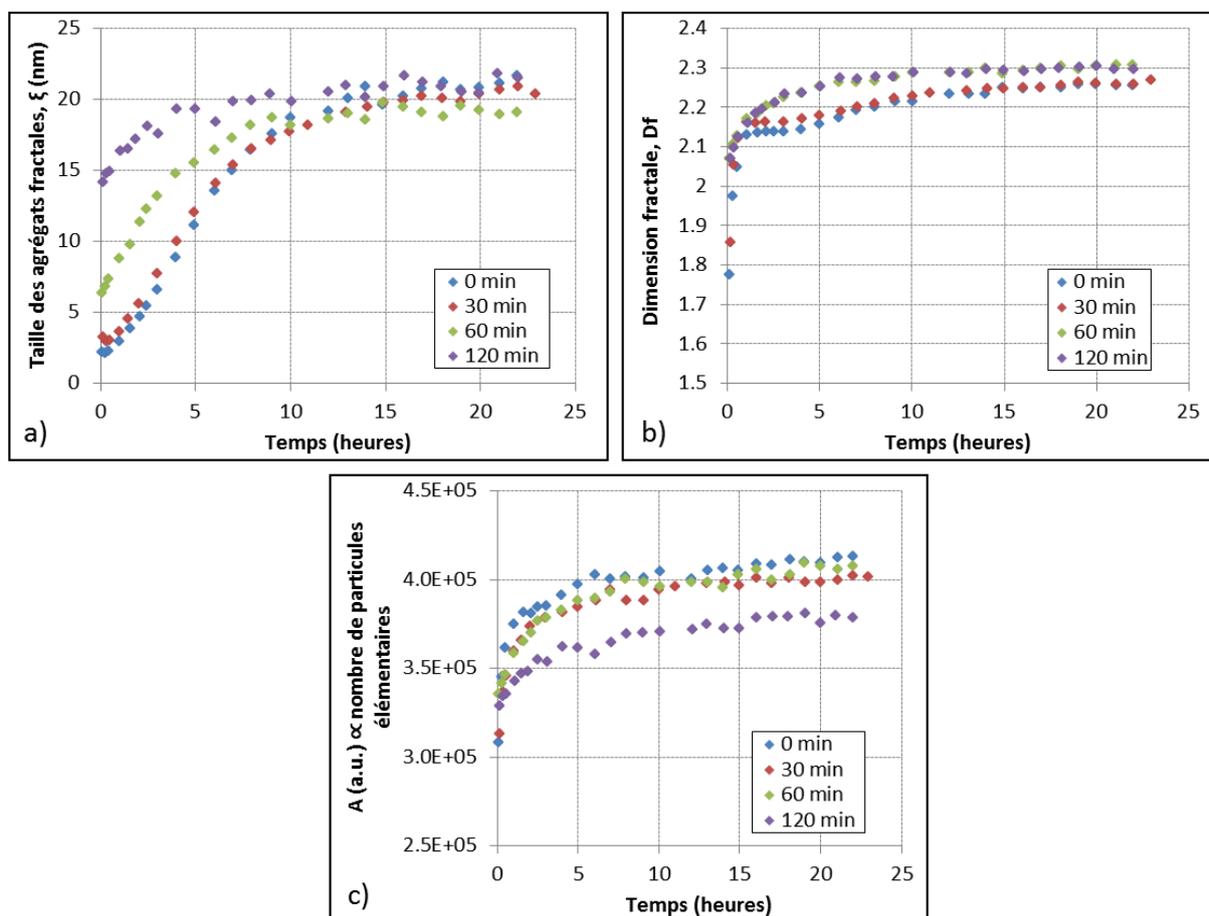


Figure 16 : évolution a) de la taille des agrégats, b) de leur dimension fractale et c) du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires dans un sol mixte contenant 10 % d'étain et dont le sol précurseur de silice a été pré-hydrolysé pendant différentes durées (0, 30, 60 et 120 minutes) (les paramètres chimiques sont fixés à leur valeur de référence).

Concernant l'évolution de l'ensemble des paramètres, le premier point remarquable est la similarité entre les données recueillies par la simulation des courbes de DCRX concernant les sols pré-hydrolysés pendant 0 et 30 minutes. Les agrégats cessent en effet de croître au bout de durées très proches ; la pré-hydrolyse de 30 minutes n'accélère donc pas la vitesse d'agrégation des particules élémentaires et la gélification des sols mixtes. Il est cependant nécessaire de pré-hydrolyser le sol précurseur de silice durant plus de 30 minutes pour accélérer la gélification des sols mixtes.

Si l'on observe l'évolution des différents paramètres, les agrégats finaux obtenus pour les expériences correspondant à des durées de pré-hydrolyse du sol précurseur de silice différentes ont tous les mêmes tailles : 20 nm. La dimension fractale du gel mixte augmente légèrement quand la pré-hydrolyse a duré au moins une heure, passant de 2,25 à 2,3. Le nombre de particules élémentaires créées reste constant avec une valeur de A aux alentours de 4.10^5 , sauf pour une pré-hydrolyse de 120 minutes où elle descend à $3,7.10^5$. La structure du gel n'est donc pas fondamentalement modifiée par la pré-hydrolyse du sol de silice puisque les paramètres déterminés en fin d'agrégation sont quasiment les mêmes pour toutes les expériences, à part éventuellement pour la pré-hydrolyse de 120 min pour laquelle le nombre de particules finales a légèrement diminué.

Temps préhydrolyse	0 min	30 min	60 min	120 min
ξ à $t = 0$	2 nm	3 nm	6 nm	14 nm
ξ max	21 nm	20 nm	19 nm	21 nm
Df max	2,24	2,25	2,29	2,28
A max	$4,08.10^5$	$3,99.10^5$	$4,04.10^5$	$3,74.10^5$
τ	633 min	632 min	444 min	242 min

Tableau 5 : valeur après le mélange des de sol de la taille des agrégats (ξ) et valeur à la fin du processus d'agrégation de la taille des agrégats, de leur dimension fractal (Df) et du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaire, ainsi que la durée au bout de laquelle les agrégats ont atteint leur taille maximum τ (les paramètres chimiques sont fixés à leur valeur de référence).

En revanche le paramètre variant de manière significative est la taille des agrégats en début de gélification. La taille des agrégats initiaux augmente par rapport au sol mixte sans pré-hydrolyse des sols précurseurs de silice lorsque la pré-hydrolyse atteint 60 et 120 minutes. Dans ces deux cas, le précurseur n'a pas seulement subi des réactions d'hydrolyse : il a

commencé à se condenser et à former des agrégats fractals de précurseur de silice. La création d'agrégats de précurseur de silice avant le mélange des sols purs risque de nuire à l'homogénéité du sol par ségrégation du précurseur d'oxyde d'étain hors des zones correspondant aux agrégats de précurseur de silice déjà formés. Ceci est d'autant plus vrai que l'agrégat initial est gros, comme pour la pré-hydrolyse de 120 minutes pour laquelle la taille de l'agrégat à l'instant initial (15 nm) est proche de sa taille finale (20 nm).

Finalement des durées de pré-hydrolyse du sol précurseur de silice supérieures à 60 minutes nuisent à l'homogénéité du sol. Par rapport à un sol mixte préparé sans pré-hydrolyse du sol précurseur de silice, un sol mixte élaboré avec une pré-hydrolyse de 30 minutes n'a pas d'influence sur les paramètres qui ont été mesurés et présentés en Figure 16 et dans le Tableau 5. Cependant, cela ne signifie pas que la pré-hydrolyse est inutile. Pendant cette période de pré-hydrolyse, le précurseur de silice n'a pas subi de réactions de condensation ou très peu, les tailles des agrégats de précurseur de silice étant équivalentes à celles de l'expérience sans pré-hydrolyse. En revanche, il a sûrement subi des réactions d'hydrolyse, qui permettront aux précurseurs de silice de se condenser plus facilement avec les précurseurs d'oxyde d'étain. Des mesures de spectroscopie infrarouge permettraient d'identifier les différentes liaisons créées pendant le temps de pré-hydrolyse et de confirmer cette hypothèse.

ii. Influence du taux d'acide chlorhydrique R_{HCl}

L'influence du taux d'acide chlorhydrique est difficile à appréhender car celui-ci peut avoir différents effets sur les alcoxydes.

Il est bien connu que les acides forts ont un effet catalyseur sur les alcoxydes, et particulièrement sur les alcoxydes de silice comme le TEOS. Ils favorisent son hydrolyse pour des pH qui restent supérieurs à 1 (Figure 11) et sont à l'origine de la formation des gels de silice à structure polymérique [12]. C'est cet effet qui est souvent recherché lorsque de l'acide chlorhydrique est rajouté dans un sol précurseur de silice et c'est pourquoi dans la littérature les taux de HCl utilisés pour élaborer ces sols sont souvent faibles. Lorsque le pH est inférieur à 1 des groupes $SiOH_2^+$ se créent par protonation des alcoxydes. Ils ont la propriété de se condenser facilement et forment donc rapidement des gels de type colloïdal [23]. Mais pour une certaine quantité d'ions H^+ , la protonation des alcoxydes peut conduire à leur stabilisation. La charge électrique apportée par les protons entourant les alcoxydes entraîne des phénomènes de répulsion entre ces groupes, réduisant grandement la vitesse de condensation. Ces phénomènes ont déjà été observés sur divers alcoxydes comme des précurseurs d'oxyde de titane [24,25] ou d'alumine [26] mais jamais sur des précurseurs d'oxyde d'étain. Une

augmentation de la quantité d'acide suffit ensuite à déstabiliser le sol et permettre la condensation [24].

Comme il est possible de le voir avec l'exemple d'un sol mixte contenant 30 % d'étain sur la Figure 17, le sol est stabilisé dès $R_{\text{HCl}} = 1$. Le problème est le temps de gel qui est très long si l'on n'augmente pas la quantité d'acide chlorhydrique dans le sol mixte. Le gel est obtenu en 24 heures pour $R_{\text{HCl}} = 4,45$ et en 3 semaines pour $R_{\text{HCl}} = 2,25$. Les sols élaborés avec $R_{\text{HCl}} = 1,5$ et 1 n'ont pas gelé au bout de trois mois.



Figure 17 : sols mixtes contenant 30 % d'étain préparés avec différent ratio d'acide chlorhydrique ($R_{\text{HCl}} = 4,45$; 2,25 ; 1,5 ; 1 ; 0,5 et 0 de gauche à droite) par rapport à l'alcoxyde d'étain et leur état après un mois passé dans l'étuve à 60 °C.

L'étude de la variation du taux d'acide chlorhydrique par DCRX a été effectuée à partir d'un échantillon contenant 30 % d'étain. La variation de la taille des agrégats, de leur dimension fractale et du nombre de particules élémentaires pendant les vingt premières heures de la gélification de ces sols est présentée Figure 18.

La durée au bout de laquelle les agrégats atteignent leur taille maximale est d'environ 6 heures pour $R_{\text{HCl}} = 4,45$ alors que pour des valeurs de $R_{\text{HCl}} = 2,25$ et 3,35, les agrégats n'ont toujours pas atteint leur taille maximale au bout de 20 heures. Pour ces dernières valeurs de R_{HCl} , la dimension fractale évolue de manière similaire pour atteindre 2,2 au bout de 20 heures. Cette valeur est moins élevée que pour $R_{\text{HCl}} = 4,45$ pour lequel D_f est égale à 2,29. Au vu des expériences précédentes, on peut penser qu'elle continuera d'augmenter au fur et à mesure que les agrégats grossiront. L'évolution du nombre de particules élémentaires et la quantité produite au bout de 20 heures sont identiques pour des taux de 2,25 et 3,35, la quantité étant plus faible qu'à $R_{\text{HCl}} = 4,45$. Cependant au regard de la cinétique d'agrégation, on peut supposer que le maximum n'a pas encore été atteint. Augmenter le taux de HCl ne

semble pas avoir réellement d'effet sur la structure du gel. Les valeurs des différents paramètres structuraux mesurés après 20 heures pour $R_{\text{HCl}} = 2,25$ et $3,35$ sont en effet très proches des valeurs maximales déterminées pour $R_{\text{HCl}} = 4,45$ et tendent à les atteindre. En revanche l'évolution cinétique de la croissance des agrégats est significativement améliorée pour $R_{\text{HCl}} = 4,45$, ce qui justifie l'utilisation de taux aussi élevés.

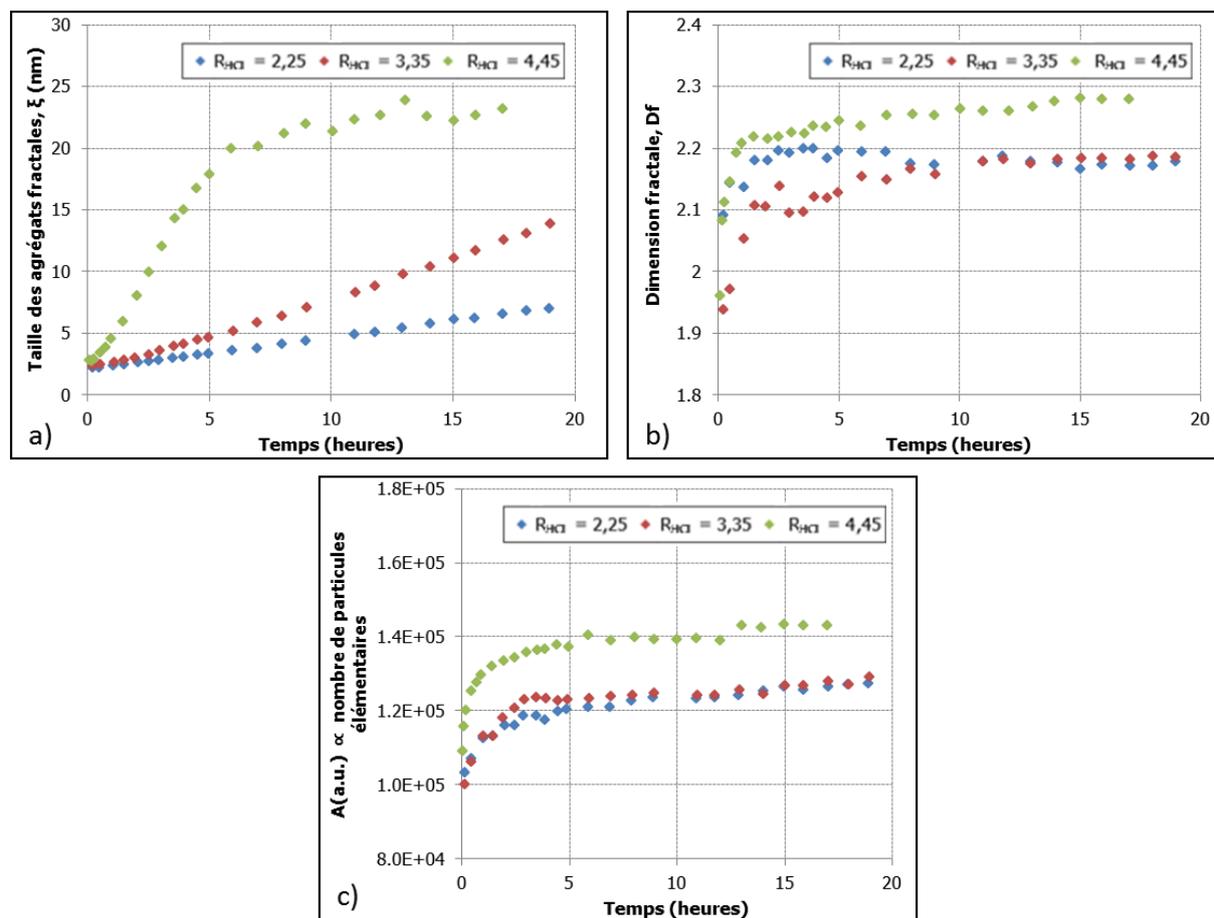


Figure 18 : évolution a) de la taille des agrégats, b) de leur dimension fractale et c) du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires dans un sol mixte contenant 30 % d'étain et pour différents taux d'acide chlorhydrique $R_{\text{HCl}} = 2,25, 3,35$ et $4,45$ (les autres paramètres sont fixés à leur valeur de référence).

iii. Influence des paramètres régissant la gélification du sol précurseur d'oxyde d'étain pur sur le sol mixte

L'acétylacétone est ajouté pour stabiliser le sol précurseur d'oxyde d'étain avant le mélange des deux sols pour former le sol mixte. Cependant on peut se demander s'il a un effet ; l'acide chlorhydrique ayant déjà un rôle de stabilisant de l'alcoxyde d'étain.

Pendant la campagne de mesures de DCRX, nous avons comparé la gélification d'un sol préparé avec $R_{\text{acac}} = 0$ et un autre préparé avec $R_{\text{acac}} = 2$. L'évolution des différents paramètres

structuraux des deux sols est présentée Figure 19. En dehors de quelques points aberrants, il apparaît clairement que l'évolution au cours de la gélification des paramètres structuraux est exactement la même pour $R_{\text{acac}} = 0$ et 2. Il semble que l'emploi combiné d'acétylacétone et d'acide chlorhydrique ne stabilise pas plus un alcoxyde métallique que l'emploi de l'acide chlorhydrique seul, ceci est en accord avec les travaux de Y. Fu *et al* [27].

Le rôle du rapport volumique des solvants a été étudié pour différents pourcentages d'étain. Des taux de $P = 0,5$ n'ont pas pu être atteints pour des taux de 30 et 50 %, la quantité d'eau étant trop élevée dans le sol à cause des taux d'acide chlorhydrique ajoutés pour ces taux. Une séparation de phases avec apparition d'un liquide surnageant au-dessus du sol se produit dans ces cas. Dans l'ensemble, il n'y a que peu de variations de la taille des agrégats finaux, de la dimension fractale et du nombre de particules élémentaires dans les sols mixtes pour un même taux d'étain. Le Tableau 6 donne les valeurs maximales de ces paramètres pour des sols mixtes élaborés avec des taux d'étain de 10, 30 et 50 % et pour différents rapports volumiques de solvants P.

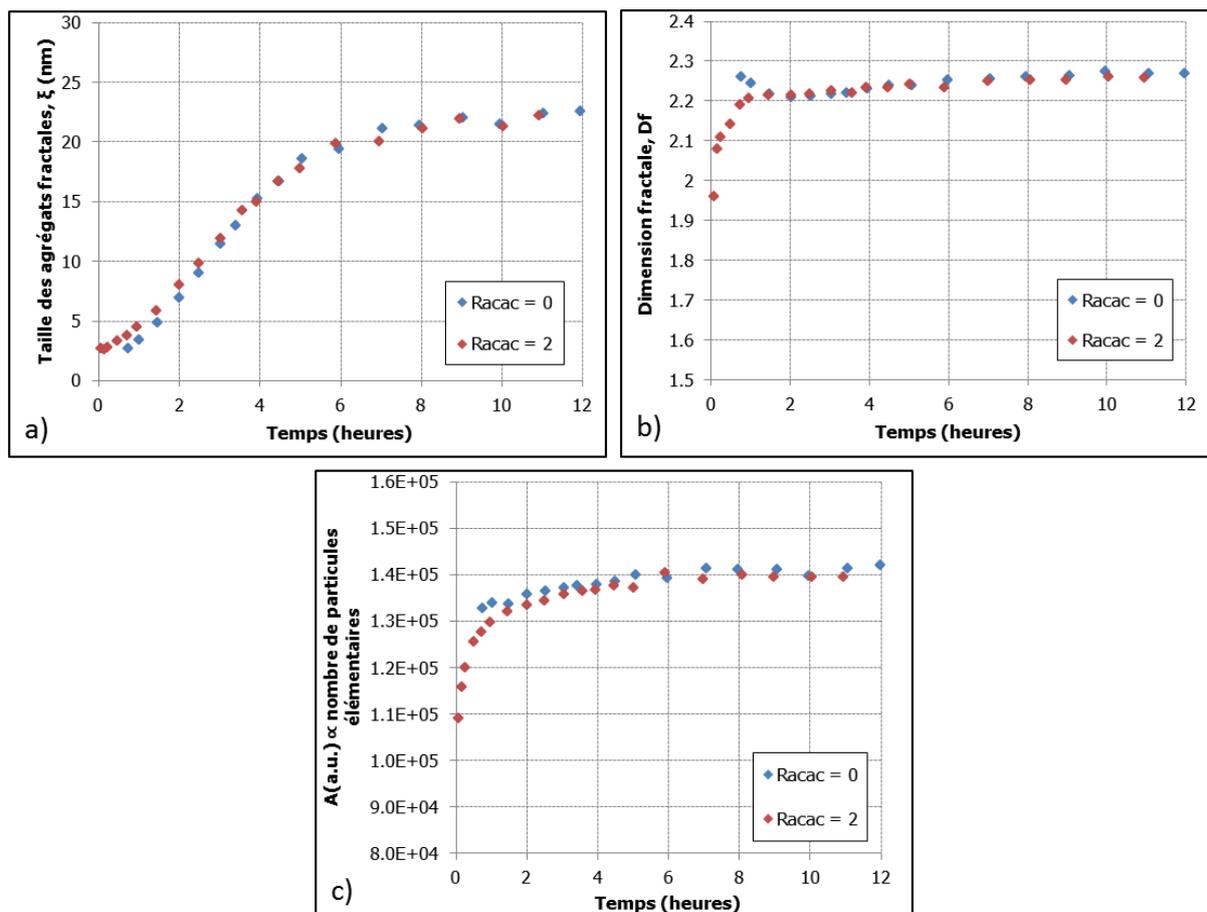


Figure 19 : évolution de a) la taille des agrégats, b) de leur dimension fractale et c) du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires dans un sol mixte contenant 30 % d'étain et pour différents taux d'acétylacétone $R_{\text{acac}} = 0$ et 2 (les autres paramètres sont fixés à leur valeur de référence).

%Sn	10%			30%		50%	
P	0,333	0,4	0,5	0,333	0,4	0,333	0,4
P*	0,18	0,21	0,26	0,27	0,32	0,30	0,36
A max	$2,68.10^5$	$2,66.10^5$	$2,83.10^5$	$1,4.10^5$	$1,4.10^5$	$1,1.10^5$	$1,25.10^5$
D_f max	2,23	2,24	2,26	2,28	2,26	2,22	2,37
ξ max	22 nm	23 nm	22,5 nm	20,5 nm	22,5 nm	16 nm	19 nm
τ	828 min	732 min	402 min	476 min	393 min	Pas atteint après 1200 min	225 min

Tableau 6 : valeurs maximales de la taille des agrégats (ξ), de leur dimension fractale (D_f) et du paramètre A qui est proportionnel au nombre de particules élémentaires dans des sols mixtes élaborés avec des taux d'étain de 10, 30 et 50 % et pour différents rapports volumiques de solvants (P correspondant au rapport volumique dans le sol précurseur d'étain pur et P* dans le sol mixte) ; les autres paramètres sont fixés à leur valeur de référence.

On remarque que la dimension fractale reste quasiment constante, ce qui est en accord avec les observations effectuées sur le sol précurseur d'oxyde d'étain pur. La taille des agrégats finaux est quasiment la même pour toutes les expériences. Pour rappel, en ce qui concerne les sols précurseurs d'oxyde d'étain, de grands écarts avaient été observés en faisant varier P. Cette valeur est aussi très proche de la taille des agrégats observée pour un sol précurseur de silice pur. Quel que soit le taux de toluène, les sols mixtes gélifient toujours selon le modèle du sol précurseur de silice pur.

D'autre part, on peut observer une légère augmentation du nombre de particules élémentaires créées, ce qui est aussi en accord avec les observations précédentes sur les sols précurseurs d'oxyde d'étain. Cette augmentation est accompagnée d'une nette croissance de la cinétique de création d'agrégats, les valeurs de τ augmentant avec P croissant. Il est difficile de comparer les différents pourcentages en termes de cinétique, le taux d'acide chlorhydrique augmentant également, mais au sein d'un même pourcentage ce phénomène est bien visible et l'écart entre les durées de croissance des agrégats semble augmenter avec le taux d'étain. Ce n'est pas évident pour un taux de 30 % d'étain, mais celui à 50 % d'étain présente un écart très important entre le sol à $P = 0,4$ dont les agrégats ont atteint leur taille maximale en 3 heures et 45 minutes et le sol à $P = 0,333$ pour lequel les agrégats n'ont toujours pas atteint leur taille finale au bout de 20 heures.

L'effet du toluène a l'air d'être principalement cinétique, la structure des gels mixtes n'étant pas fondamentalement affectée par sa variation. Son action est plus efficace lorsque le

taux d'étain augmente, le précurseur d'oxyde d'étain étant bien plus hydrolysable que celui de silice.

3. Processus d'agrégation dans les sols mixtes

Si l'on considère la dimension fractale des différents gels mixtes, variant entre 2,26 et 2,37, il semblerait que le mécanisme d'agrégation soit également limité par la réaction. Il d'agit donc d'un mécanisme RLCA.

Un fait reste néanmoins surprenant : si l'on observe les durées au bout desquelles les agrégats cessent de croître, τ , du Tableau 4, on peut voir que les agrégats sont créés plus rapidement quand le taux d'étain augmente alors qu'expérimentalement les temps de gel croissent. Cela pourrait s'expliquer par l'augmentation du taux d'acide chlorhydrique. Les particules élémentaires sont créées plus rapidement par condensation des alcoxydes lorsque l'on augmente R_{HCl} , l'agrégation va donc également être plus rapide. Par contre en augmentant R_{HCl} , la quantité d'ions H^+ dans la solution croît et les entités présentes dans la solution deviennent de plus en plus protonées. Au fur et à mesure que les clusters formés dans le sol grandissent, les forces répulsives augmentent, le nombre de protons à leur périphérie devenant plus important. Les espèces les plus grosses forment difficilement des liaisons entre elles, ce qui explique pourquoi le sol gélifie très lentement alors que les agrégats sont créés très rapidement. En d'autres termes, en augmentant R_{HCl} , le caractère RLCCA de l'agrégation se déroulant dans le sol est exacerbé. Ceci explique aussi pourquoi les agrégats formés sont plus petits et de dimension fractale plus élevée lorsque l'on augmente le taux d'étain et donc R_{HCl} .

III. Conclusion

Nous sommes parvenus à obtenir des gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain transparents avec des taux allant jusqu'à 50 % d'étain. La gélification des sols mixtes est rapide et conduit à la formation de gels mixtes homogènes, ce qui est primordial si l'on souhaite contrôler la cristallisation de l'oxyde d'étain par séparation de phases dans le matériau après séchage.

Comme pour les sols précurseurs d'oxyde d'étain, la gélification est engendrée par un mécanisme d'agrégation RLCCA. La modification des paramètres chimiques liés au sol précurseur d'oxyde d'étain (le rapport volumique des solvants et le taux d'acétylacétone)

n'entraîne pas de modification de la structure du sol mixte, l'oxyde d'étain s'intégrant parfaitement au réseau de silice.

De l'acide chlorhydrique doit être ajouté en grande quantité pour permettre aux sols mixtes de geler, cette quantité augmentant avec le taux d'étain. Ce paramètre est responsable du caractère RLCCA de la réaction, les réactions de condensation étant privilégiées aux taux d'acide chlorhydrique atteints. L'agrégation entre clusters est par ailleurs rendue de plus en plus difficile quand ce taux augmente.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la méthode de séchage qui a permis d'obtenir des xérogels mixtes massifs. Nous aborderons également l'étude de la séparation de phases au sein de ces matériaux, ainsi que son influence sur la cristallisation de l'oxyde d'étain.

Références du chapitre III

- [1] HAMD W. *Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO_2* . Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- [2] HAMD W., BOULLE A., THUNE E., GUINEBRETIERE R. « A new way to prepare tin oxide precursor polymeric gels ». *Journal of Sol-Gel Science and Technolog.* 2010. Vol. 55, n°1, p. 15-18.
- [3] TUROVA N.Y., TUREVSKAYA E.P., YANOVSKAYA M.I., YANOVSKY A.I., KESSLER V.G., TCHEBOUKOV D.E. « Physicochemical approach to the studies of metal alkoxides ». *Polyhedron.* 1998. Vol. 17, n°5, p. 899 - 915.
- [4] GILLES R., KEIDERLING U., WIEDENMANN A. « Silver behenate powder as a possible low-angle calibration standard for small-angle neutron scattering ». *Journal of Applied Crystallography.* 1998. Vol. 31, n°6, p. 957-959.
- [5] PETERLIK H., FRATZL P. « Small-angle X-ray scattering to characterize nanostructures in inorganic and hybrid materials chemistry ». *Monatshefte fur Chemie.* 2006. Vol. 137, n°5, p. 529-543.
- [6] GABORIAUD F., CHAUMONT D., NONAT A., CRAIEVICH A. « Fractal structure of basic silica gels with low Ca content ». *Journal of Applied Crystallography.* 2000. Vol. 33, n°3 I, p. 597-599.
- [7] TORMA V., PETERLIK H., BAUER U., RUPP W., HUSING N., BERNSTORFF S., STEINHART M., GOERIGK G., SCHUBERT U. « Mixed silica titania materials prepared from a single-source sol-gel precursor: A time-resolved SAXS study of the gelation, aging, supercritical drying, and calcination processes ». *Chemistry of Materials.* 2005. Vol. 17, n°12, p. 3146 -3153.
- [8] COSTE S., LECOMTE A., THOMAS P., CHAMPARNAUD-MESJARD J.C. « Dynamic scaling properties of TeO_2 -based gels ». *Langmuir.* 2008. Vol. 24, n°21, p. 12568-12574.
- [9] DIAO Y., WALAWENDER W. P., SORENSEN C. M., KLABUNDE K. J., RICKER T. « Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry ». *Chemistry of Materials.* 2002. Vol. 14, n°1, p. 362-368.
- [10] RANJIT K. T., MARTYANOV I., DEMYDOV D., UMA S., RODRIGUES S., KLABUNDE K. J. « A review of the chemical manipulation of nanomaterials using solvents: Gelation dependent structures ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2006. Vol. 40, n°2-3, p. 335-339.
- [11] MEAKIN P. « Aggregation kinetics ». *Physica Scripta.* 1992. Vol. 46, n°4, p. 295.
- [12] BRINKER C.J. « Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure ». *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1988. Vol. 100, n°1-3, p. 31-50.

- [13] BOILOT J.P., MUGNIER J. *Ceramics Material (Processes, Properties and Application)*. Wiley -ISTE, 2007. Chap 14.
- [14] MOUGENOT M. *Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mesoporeuse fonctionalisée*. Thèse de l'Université de Limoges, 2007.
- [15] CHIODINI N., MORAZZONI F., PALEARI A., SCOTTI R., SPINOLO G. « Sol-gel synthesis of monolithic tin-doped silica glass 1 ». *Journal of Materials Chemistry*. 1999. Vol. 9, n°10, p. 2653-2658.
- [16] CHIODINI N., PALEARI A., DIMARTINO D., SPINOLO G. « SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system ». *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81, n°9, p. 1702-1704.
- [17] MASCHIO R. D., DIRE S., CARTURAN G., ENZO S., BATTEZZATI L. « Phase separation in gel-derived materials, separation and crystallization of SnO₂ within an amorphous SiO₂ matrix ». *Journal of Materials Research*. 1992. Vol. 7, n°2, p. 435-443.
- [18] ZHU J., TAY B.Y., MA J. « Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO₂/SnO₂-SiO₂ on neutral template ». *Journal of Materials Processing Technology*. 2007. Vol. 192-193, p. 561-566.
- [19] LEPOUTRE S., SMATT J.-H., LABERTY C., AMENITSCH H., GROSSO D., LINDEN M. « Detailed study of the pore-filling processes during nanocasting of mesoporous films using SnO₂/SiO₂ as a model system ». *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 123, n°1-3, p. 185-192.
- [20] HAYAKAWA T., NOGAMI M. « 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* [En ligne]. 2005. Vol. 6, n°1, p. 66-70.
- [21] TRAN T. T. V. *Vitrocéramiques nano-structurées SiO₂-SnO₂ sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie sol-gel : caractérisation structurale et activation par des ions terres rares*. Thèse de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies, 2011.
- [22] WU Y.C., HAMD W., THUNE E., BOULLE A., ROCHAS C., GUINEBRETIERE R. « Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxide precursors ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009. Vol. 355, n°16-17, p. 951-959.
- [23] CURRAN M.D., STIEGMAN A. E. « Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. Vol. 249, n°1, p. 62-68.
- [24] YOLDAS B.E. « Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters ». *Journal of Materials Science*. 1986. Vol. 21, n°3, p. 1087-1092.

- [25] TERABE K., KATO K., MIYAZAKI H., YAMAGUCHI S., IMAI A., IGUCHI Y. « Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide ». *Journal of Materials Science*. 1994. Vol. 29, n°6, p. 1617-1622.
- [26] SONG K.C., CHUNG I.J. « The structure formations of aluminum hydroxide gels under HCl and NH₄OH conditions ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1989. Vol. 108, n°1, p. 37-44.
- [27] FU Y., JIN Z., NI Y., DU H., WANG T. « Microstructure, optical and optoelectrical properties of mesoporous nc-TiO₂ films by hydrolysis-limited sol-gel process with different inhibitors ». *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, n°19, p. 5634-5640.

Chapitre IV : génération de nanocristaux au sein de xérogels précurseurs de silice et d'oxyde d'étain

La séparation de phases et la cristallisation qui ont lieu pendant un traitement thermique au sein des xérogels mixtes et homogènes sont les étapes clés de la création des nanocristaux d'oxyde d'étain. Une bonne compréhension des paramètres régissant la séparation de phases puis la cristallisation est indispensable si l'on veut maîtriser la taille de ces cristaux qui est un des paramètres influençant les propriétés de luminescence. Dans ce chapitre, sont présentés les travaux concernant l'étude de la séparation de phases et la cristallisation des nanoparticules d'oxyde d'étain à l'aide de la diffusion centrale des rayons X (DCRX), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG).

Dans un premier temps, dans la continuité du troisième chapitre, il est nécessaire de présenter le passage du gel au xérogel. Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, le séchage des gels est une étape critique du procédé d'élaboration de verres par voie sol-gel. L'obtention d'échantillons massifs exempts de toutes fissures ne peut être réalisée que par une parfaite maîtrise des conditions dans lesquelles le séchage s'opère.

I. Séchage des gels mixtes

Après leur obtention, les gels sont laissés à l'étuve à 60 °C pendant deux semaines. Durant ce temps, le réseau polymérique est consolidé par la création de nouvelles liaisons [1], ce qui réduit les chances de rompre le réseau pendant l'étape de séchage.

Le séchage est ensuite réalisé en deux temps. Dans un premier temps, le gel est placé sous atmosphère saturée en eau à l'étuve à 60 °C pendant une semaine. Cette méthode est inspirée des travaux de Nogami *et al.* [2]. Elle permet d'une part une évaporation lente des solvants et d'autre part l'hydrolyse des groupes alcoxydes qui n'auraient pas réagi, grâce à un apport d'eau supplémentaire. Le dispositif expérimental est représenté Figure 1. Dans un premier bac rempli d'eau est disposé un second bac lesté par du sable et dans lequel sont placés les flacons contenant les gels. Les bouchons des flacons et le couvercle du premier bac sont troués pour que les solvants puissent s'échapper après évaporation. Les quantités élaborées ne dépassant généralement pas 40 ml, une semaine est nécessaire pour que la

première étape du séchage décrite par Hench [3] se produise. Elle correspond à une évaporation des solvants à un taux constant en surface du gel, à la fin de celle-ci le gel cesse de s'affaisser (Cf. Chapitre I). Les étapes suivantes correspondent à l'évacuation des solvants restant dans les pores par le réseau capillaire. Ces étapes sont les plus critiques et peuvent endommager la structure monolithique du gel si elles sont réalisées trop brutalement. Le gel est alors sorti de l'étuve et son séchage se termine à température et atmosphère ambiantes. La durée de séchage du gel est, de cette manière, rallongée par rapport à un séchage complet à l'étuve. Il peut durer jusqu'à deux mois en fonction du volume préparé. Cette procédure est cependant nécessaire si l'on souhaite obtenir des xérogels massifs non fissurés. À la fin de cette procédure de séchage, les xérogels peuvent être facilement manipulés et découpés. La Figure 2 représente les diverses étapes du passage du gel au xérogel et les échantillons mis en forme pour les expériences de caractérisation.

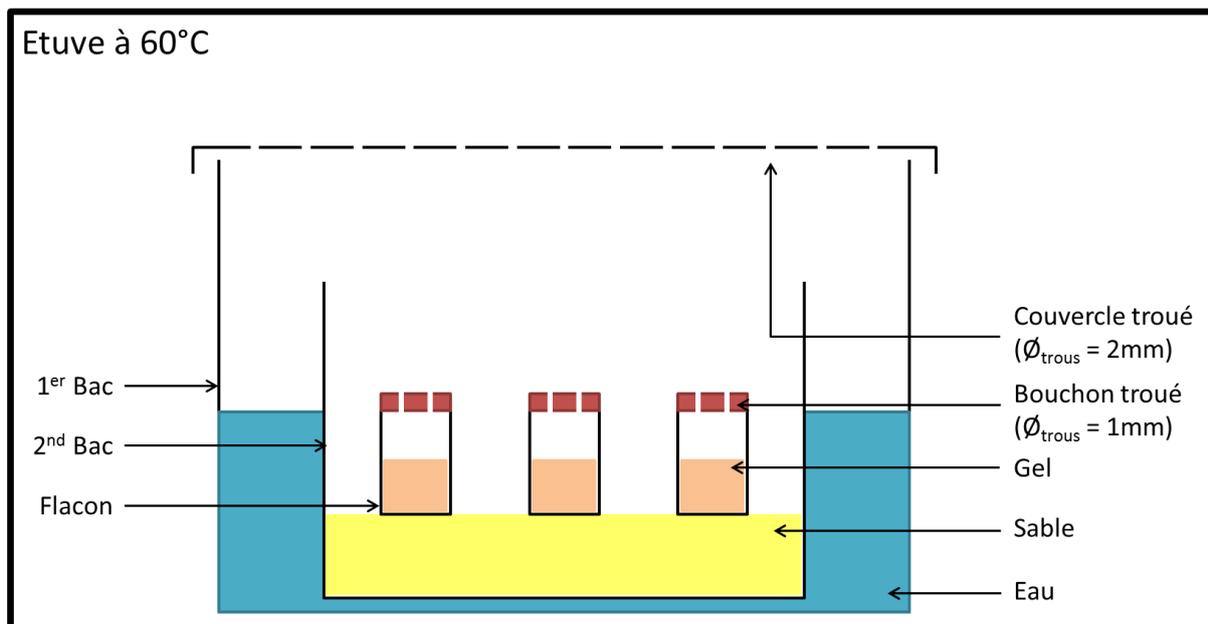


Figure 1: dispositif expérimental de séchage sous atmosphère saturée en eau.

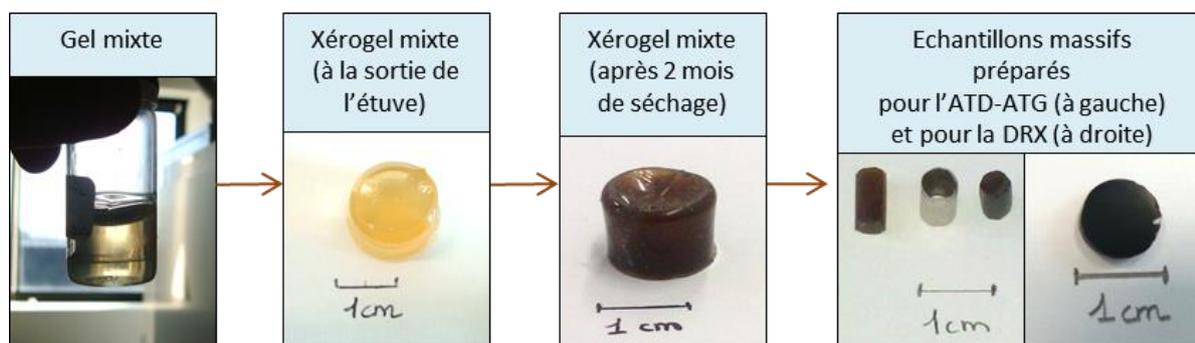


Figure 2 : étapes d'élaboration d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain.

II. Séparation de phases et cristallisation de l'oxyde d'étain au sein d'un xérogel mixte au cours d'un traitement thermique

1. Méthodes de caractérisation utilisées

L'étude de la séparation de phases et de la cristallisation au sein de xérogels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain a été effectuée à l'aide de trois méthodes de caractérisation présentées dans le chapitre II : la diffusion centrale des rayons X (DCRX), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermique différentielle et thermo-gravimétrique (ATD-ATG).

a. Les expériences de DCRX

Les expériences de DCRX ont été menées sur la ligne D2AM de l'ESRF. L'énergie du faisceau a été fixée à 16 keV, pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le chapitre III. La caméra CDD a été placée de telle sorte que le domaine étudié s'étende dans le réseau réciproque de $q = 0,78$ à $q = 2,21 \text{ nm}^{-1}$. De manière identique à la DCRX sur les gels, ce domaine de q nous permet d'étudier à la fois les phénomènes se produisant sur les grandes et les plus petites entités composant le xérogel. La durée de mesure sur un échantillon varie de 1 à 10 secondes ce qui porte à une trentaine de secondes l'acquisition d'un diagramme de diffusion si l'on prend en compte la durée de lecture de la caméra CDD. Une photo du porte-échantillon utilisé est présentée Figure 3. Il contient trois emplacements et est muni de deux résistances permettant de chauffer les échantillons jusqu'à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons (Figure 4) ont été usinés de telle sorte qu'ils ne dépassent pas $500 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. La même méthode que pour la DCRX sur les gels a été utilisée pour corriger les données brutes.

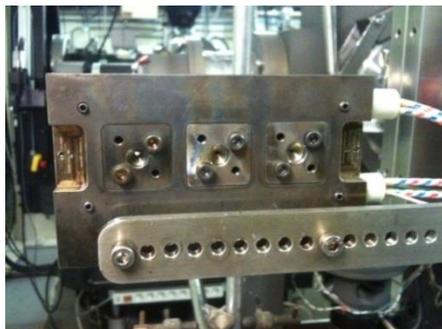


Figure 3 : porte-échantillon chauffant



Figure 4 : échantillon de xérogel mixte contenant 10 % d'étain préparé pour la DCRX..

La modélisation des données expérimentales a été réalisée avec la fonction unifiée de Beaucage pour permettre de prendre en compte les différentes échelles de la nanostructure des xérogels. Elle a été effectuée en utilisant le programme IRENA mis au point par Jan Ilavsky [4] et qui s'utilise sous Igor Pro®.

b. Les expériences de DRX

Les expériences de DRX ont été menées sur la ligne DIFFABS de la source synchrotron SOLEIL. Les mesures ont été effectuées en configuration $\theta-2\theta$. Par rapport à une configuration asymétrique où l'angle d'incidence est constant, cette géométrie permet de limiter la surface irradiée et donc la contribution de l'appareil à l'élargissement des raies. Cependant dans cette configuration le faisceau incident pénètre d'autant plus profondément dans l'échantillon que l'angle θ augmente. Une énergie relativement peu élevée de 10 keV a donc été utilisée pour éviter que le faisceau ne traverse totalement l'échantillon et que des pics dus au porte-échantillon apparaissent sur les diagrammes de diffraction. Les expériences *in situ* ont été réalisées à l'aide d'un four Anton Paar DHS 900 pouvant chauffer jusqu'à 650 °C.

La taille des nanocristaux d'oxyde d'étain a été déterminée par la méthode de la largeur intégrale présentée dans le chapitre II. La modélisation par la fonction de Voigt a été réalisée à l'aide du logiciel Peakoc®. La contribution de l'appareillage a été mesurée à l'aide d'une poudre de dioxyde de cérium. La taille moyenne des nanocristaux a été évaluée à partir du pic correspondant à la famille de plans (211). Les pics correspondant aux familles de plans (110) et (101) auraient été en principe assez intenses pour être correctement modélisés par une fonction de Voigt, mais ils se trouvent à la même position que la bosse due à la diffusion diffuse par la matrice amorphe de silice, ce qui rend leur modélisation difficile. La détermination de la taille des nanocristaux à partir d'une seule famille de plans implique

l'obtention de leur dimension dans une seule direction de l'espace. Cependant dans ce système silice-oxyde d'étain obtenu par voie sol-gel les cristaux d'oxyde d'étain ne présentent pas de grandes variations de dimension selon les différentes directions de l'espace [5]. La mesure réalisée permet d'évaluer la taille moyenne des cristaux qui sont donc considérés comme sphériques.

Les diagrammes de diffraction, et en particulier la largeur des raies, évoluent avec les conditions de traitement thermique. Nous avons cependant constaté que les profils peuvent être correctement modélisés en maintenant le paramètre de profil ϕ constant.

c. Les expériences d'ATD-ATG

Les analyses thermiques différentielles et thermo-gravimétriques ont été réalisées avec le cycle thermique suivant : une montée en température jusqu'à 700 °C avec une rampe de 5 °C/min.

Les échantillons ont d'abord été préparés sous forme de poudre puis ont été façonnés de telle sorte qu'ils soient sous forme de massifs (Figure 2). Il est, en effet, plus correct d'effectuer les analyses thermiques sur des échantillons massifs puisqu'il s'agit de la forme que l'on souhaite donnée aux matériaux finaux. De plus, effectuer l'analyse thermique sur une poudre pourrait engendrer une cristallisation hétérogène de l'oxyde d'étain à la surface des grains de poudre et ainsi modifier le signal mesuré.

Cependant la Figure 5 montre que les diagrammes d'analyse thermique différentielle présentent les mêmes pics exo et endothermique pour un échantillon massif et une poudre. Il en est de même pour l'analyse thermo-gravimétrique qui présente des courbes quasiment superposables si l'on fait abstraction de la différence entre les premières pertes de masse dues à la présence de plus ou moins d'eau dans l'échantillon initiale comme nous allons l'expliquer dans le paragraphe suivant.

L'analyse thermique ayant été plus complète sur les poudres, nous présenterons les résultats obtenus sur des poudres dans le paragraphe suivant.

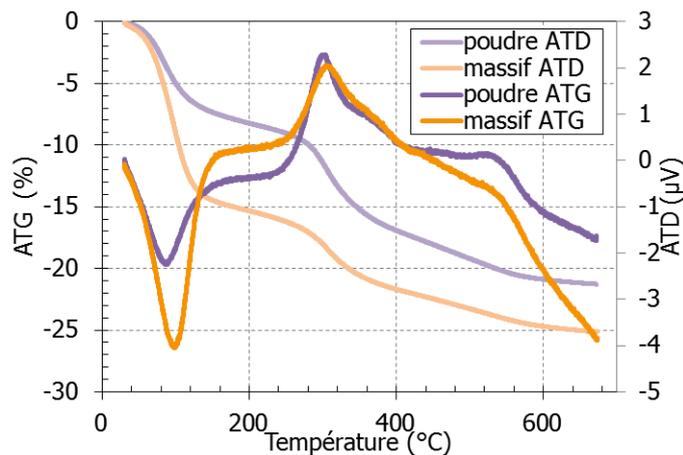


Figure 5 : comparaison des courbes ATD-ATG mesurées à partir d'échantillons pulvérulents ou massifs de xérogel mixte contenant 20 % d'étain.

2. Les différentes températures caractéristiques des xérogels mixtes

Afin de déterminer les différentes températures caractéristiques des transformations ayant lieu dans un xérogel précurseur de silice et d'étain, un échantillon contenant 20 % d'étain a été étudié en analyse thermique différentielle et thermo gravimétrique. Ces expériences ont été effectuées sur une poudre pour les raisons qui ont été évoquées dans le paragraphe précédent.

Les graphiques de l'ATD et de l'ATG sont présentés Figure 6. Pour deux des trois échantillons présentés, un palier a été effectué pendant le traitement thermique à 250 °C pendant 3 et 10 heures, respectivement.

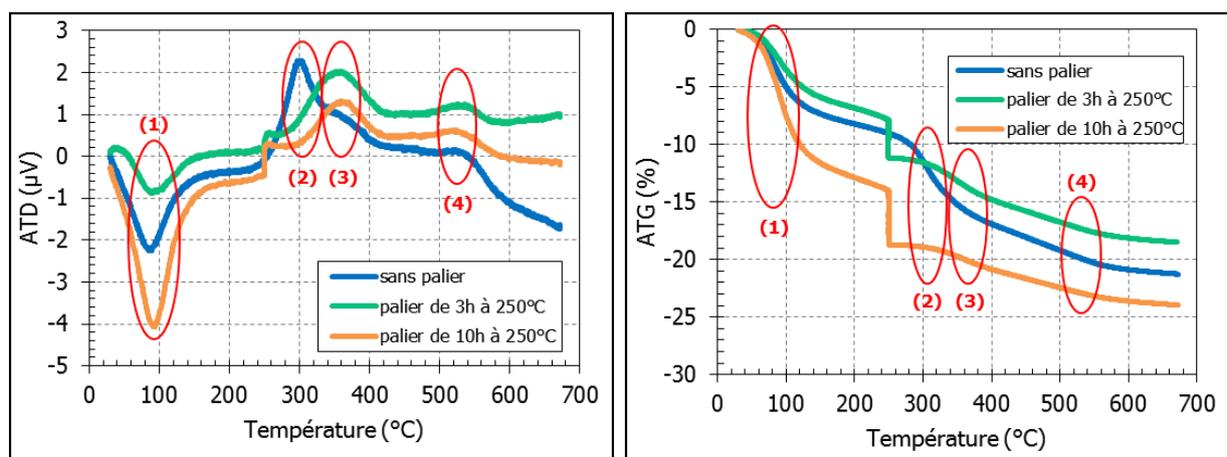


Figure 6 : ATD-ATG sur une poudre obtenue à partir de xérogels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain contenant 20 % d'étain.

Le premier pic (1) endothermique accompagné d'une grande perte de masse correspond à un départ d'eau. S'il reste trop d'eau dans l'échantillon, ce pic peut être gênant pour la lecture complète du diagramme puisque la différence de potentiel qui lui est associée peut devenir bien plus importante que celle des autres phénomènes. L'intensité des autres pics étant ainsi réduite relativement au pic de départ d'eau, il est possible que certains deviennent indétectables sur le diagramme. Afin d'éviter ce problème, tous les échantillons ont donc été traités à 115 °C pendant 4 heures avant d'être introduit dans l'ATD.

Le second (2) et le troisième (3) pics sont tous deux exothermiques et sont également très rapprochés. Le second pic disparaît si un prétraitement thermique est effectué à 250 °C pendant au moins trois heures. Il correspond donc à une réaction se produisant à 250 °C ou légèrement avant. Il est également accompagné d'une forte perte de masse, visible dans le cercle (2) pour la courbe sans palier, et par les gaps à 250 °C pour les courbes avec palier. Il y a donc de fortes probabilités pour que ce phénomène corresponde à un départ d'organiques. Le troisième pic est lui associé à une perte de masse beaucoup plus faible. Pour déterminer la nature des phénomènes correspondant à chacun de ces pics, des expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées sur des échantillons traités à 250 °C et à 350 °C. Les diagrammes correspondants sont reportés sur la Figure 7. L'échantillon traité 10 heures à 250 °C ne présente aucun pic de diffraction, le matériau est donc toujours amorphe après un traitement thermique à cette température. En revanche, après seulement deux heures supplémentaires à 350 °C, les pics de diffraction correspondant à la cassitérite apparaissent. Le pic (2) ne peut donc pas correspondre à la cristallisation de l'étain puisque l'échantillon est toujours amorphe après avoir subi un traitement thermique de 10 heures à 250 °C, il s'agit donc de la décomposition des précurseurs organométalliques. Le pic (3) est induit par la cristallisation de l'oxyde d'étain en cassitérite.

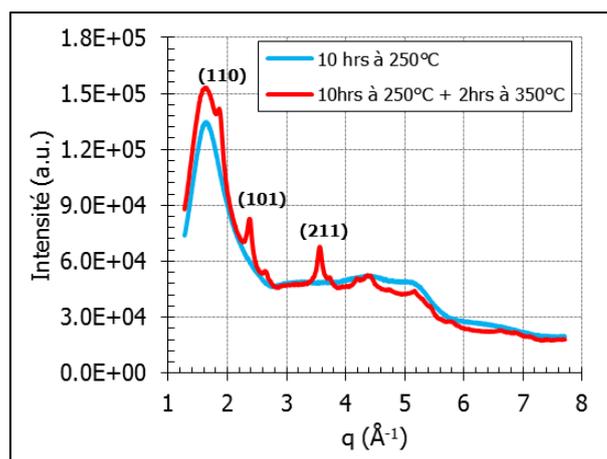


Figure 7 : diagrammes de DRX mesuré sur un xérogel mixte contenant 20 % d'étain traité pendant 10 heures à 250 °C puis 2 heures à 350 °C.

Le dernier pic (4) (sur les diagrammes d'ATG-ATD) correspond au départ de carbone libre présent au sein du matériau ; les xérogels passant d'une couleur brune à transparent lorsque l'on dépasse 500 °C.

Pour un échantillon contenant 20 % d'étain, les phénomènes, qui se produisent dans les xérogels, sont donc successivement la déshydratation dès le début du traitement thermique, puis le départ de composés organiques à 250 °C, la cristallisation de l'oxyde d'étain à partir de 300°C et enfin le départ du carbone libre à partir de 500 °C. La modification du pourcentage d'étain ne fait, quant à elle, que légèrement varier ces températures.

3. La séparation de phases au sein des xérogels mixtes

a. Stabilité de la matrice de silice

Avant d'étudier la séparation de phases dans les xérogels mixtes, il fallait s'assurer que le réseau de silice reste bien stable aux températures qui ont été utilisées pour l'étude. La Figure 8 montre l'évolution de l'intensité diffusée par un xérogel précurseur de silice chauffé à 300 °C. On peut remarquer que l'intensité diffusée reste constante au cours du temps, ce qui signifie que le réseau de silice ne subit pas d'évolution durant ce traitement thermique. Il en est de même pour les autres températures, ce qui n'est pas surprenant pour un réseau de silice amorphe dont la température de transition vitreuse est de 1473 °C [6]. En revanche, il est possible d'observer un maximum sur le graphique. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, la présence d'un maximum sur un diagramme de diffusion suppose l'existence d'une longueur de corrélation entre les entités diffusantes données par la position du pic. Le

xérogel étant constitué d'un réseau de tétraèdres SiO_4 , la seule entité étant susceptible de provoquer la présence de ce maximum est la porosité. La courbe de DCRX correspondant au gel de silice a donc été modélisée en utilisant la fonction unifiée de Beaucage. Deux niveaux ont été utilisés, un niveau pour les agrégats de silice et un pour la porosité. Pour tenir compte de la longueur de corrélation associée à la porosité, le niveau a été multiplié par la fonction [7,8] :

$$F(q) = \frac{1}{1 + k \cdot P(q, \zeta)} \quad (43)$$

où k est un facteur décrivant le degré de corrélation qui peut être compris entre 1 et 5,92, ζ est le rayon de corrélation et $P(q, \zeta)$ est le facteur de forme pour une sphère donnée par l'équation (43) en remplaçant r_0 par ζ . Dans le cas d'entités fortement corrélées, il est possible d'utiliser d'autres fonctions pour $P(q, \zeta)$. Dans le cas présenté ici, l'équation (43) suffit.

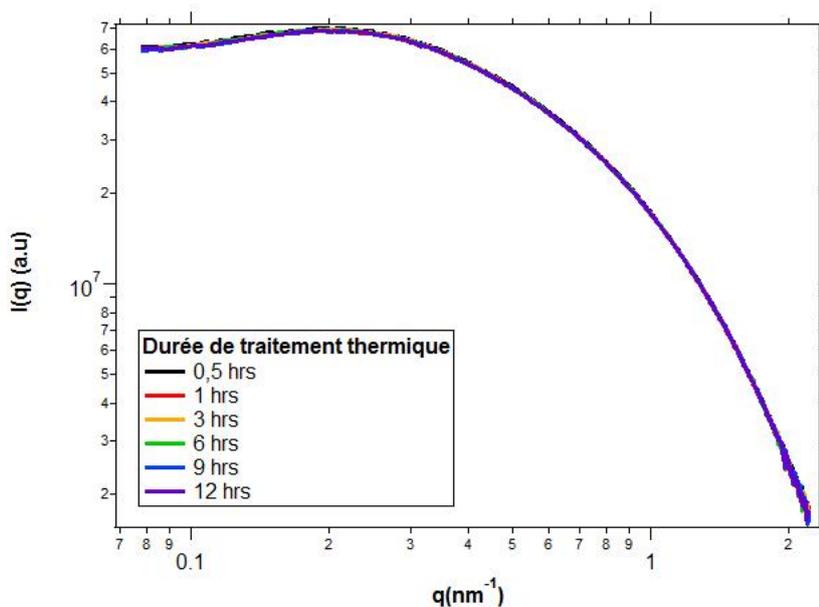


Figure 8 : évolution de l'intensité diffusée par un xérogel précurseur de silice à 300 °C.

La modélisation de la courbe de DCRX obtenue à partir d'un xérogel précurseur de silice pur à 300 °C est présentée Figure 9 avec les deux niveaux de la fonction unifiée de Beaucage. Les entités élémentaires constituant la silice ont un rayon de giration de 1,5 nm et une dimension fractale de 4.

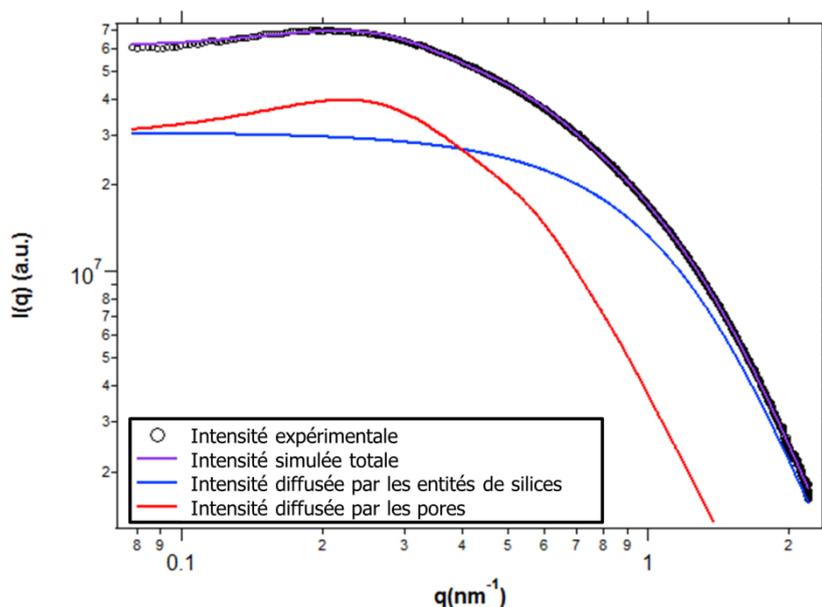


Figure 9 : modélisation du signal de diffusion d'un xérogel précurseur de silice et contribution de chacune des entités diffusantes sur le signal total diffusé.

La porosité a pour rayon de giration 3 nm et une dimension fractale de 3,58. La corrélation entre les pores est faible, le facteur k étant égal à 0,6 et la longueur de corrélation étant de 21 nm.

Cette porosité est probablement due au taux d'acide chlorhydrique très élevé utilisé pour accélérer la gélification des sols mixtes. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'ajout d'une grande quantité de HCl entraîne une agrégation de particules élémentaires en agrégats fractals qui vont ensuite créer des liaisons entre eux pour former le gel. Ce type d'agrégation entraîne généralement deux types de porosités dans le gel une fois sec [1, 9] : une microporosité à l'intérieur des agrégats qui correspond aux espaces entre les particules élémentaires et une mésoporosité qui correspond aux espaces entre les agrégats fractals. La porosité observée ici correspond aux mésopores qui sont situés entre les agrégats fractals. Il est d'ailleurs possible de remarquer la similitude entre le paramètre ξ mesuré pour un *gel* précurseur de silice et le rayon de corrélation entre les pores qui approche les 21 nm dans les deux cas.

b. Etude de la séparation de phases dans les xérogels mixtes

Les mesures de DCRX ont été effectuées sur des xérogels contenant 0, 10, 20, 30 ou 50 % d'étain sous traitement isotherme à 250, 300, 350 et 450 °C. La confection de matériaux luminescents à partir de silice et d'oxyde d'étain ne nécessite pas de doper la silice avec une

très grande quantité d'étain, le dopage dépassant rarement 10 % dans la littérature. Cependant le diagramme binaire SiO₂-SnO₂ étant inconnu, et le procédé d'élaboration sol-gel nous permettant de doper jusqu'à 50 % en étain les verres de silice, il est intéressant d'étudier la séparation de phases dans des xérogels dopés avec ce taux. Comme dans le chapitre III, une première analyse qualitative des courbes de DCRX va être présentée pour ensuite aborder les résultats de leur modélisation.

i. Analyse qualitative des courbes de DCRX

α. Effet de la composition

L'évolution de l'intensité diffusée par des xérogels mixtes lors d'un traitement thermique à 300 °C est présentée Figure 10. La température de 300 °C est au seuil de la cristallisation, cependant le taux de cristallisation est encore très faible à cette température et l'évolution observée sur les courbes de DCRX est principalement due à la séparation de phases. Le départ des organiques entraîne une baisse de l'intensité diffusée sur l'ensemble des courbes de DCRX pendant la première demi-heure. Pour n'observer que les variations d'intensité dues aux migrations de l'oxyde d'étain, les graphiques sont présentés à partir de 30 minutes.

Pour une même composition, il est possible d'observer sur la majorité des diagrammes de diffusion, une évolution de l'intensité diffusée aux petits q . Compte tenu de la différence de numéro atomique entre le silicium et l'étain, une augmentation de l'intensité ne peut être due qu'à la naissance et la croissance de zones riches en oxyde d'étain. En revanche aux grands q , il semble n'y avoir aucune évolution ; la taille des entités élémentaires constituant le xérogel mixte reste constante au cours du temps. Il est donc difficile de prévoir le processus de séparation de phases ayant lieu dans ces échantillons à partir de la description de ces courbes. Il est possible cependant de remarquer qu'il n'y a pas de point de croisement des courbes de diffusion, ni de pic relatif à la corrélation entre les zones riches en étain.

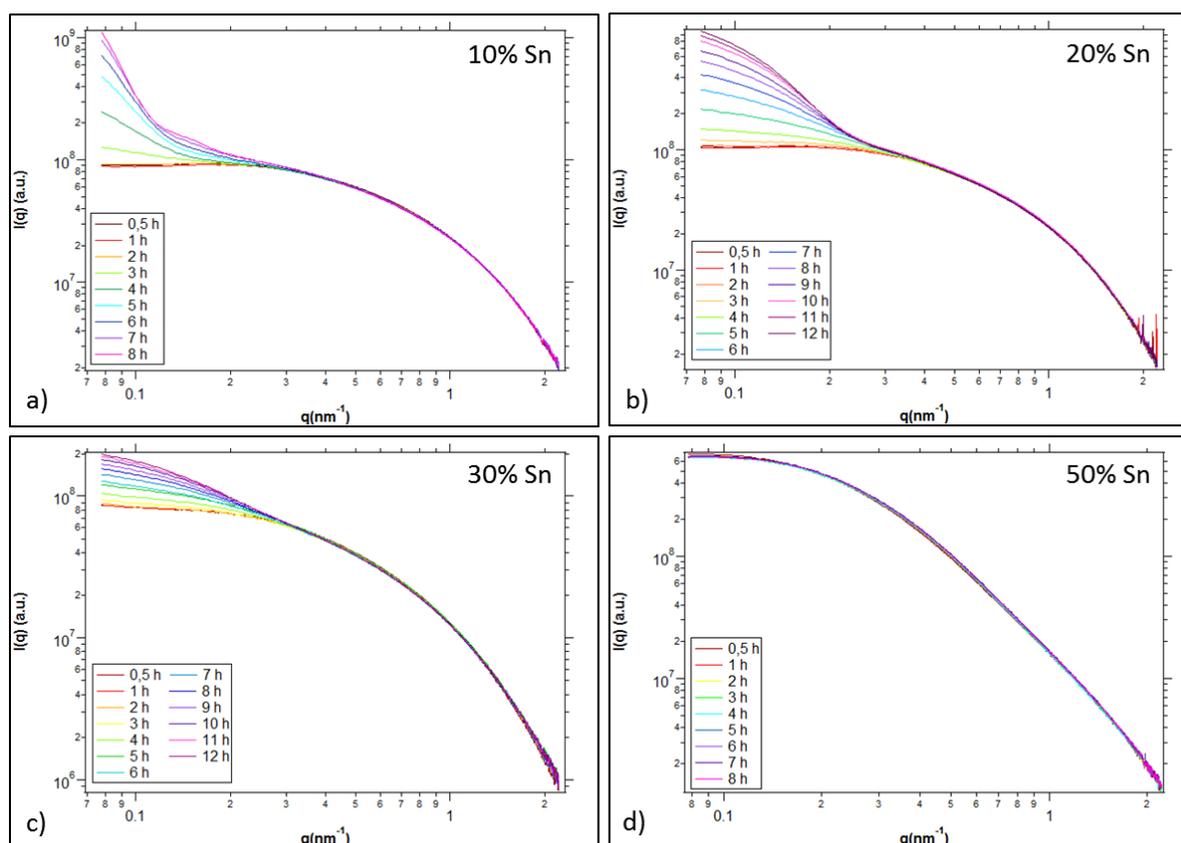


Figure 10 : évolution de l'intensité diffusée lors d'un traitement thermique à 300 °C par des xérogels mixtes contenant a) 10 %, b) 20 %, c) 30 % et d) 50 % d'étain.

En comparant les différentes compositions, il est possible de voir que l'évolution de l'intensité aux grands q est d'autant plus importante que le taux en étain diminue. Les zones riches en oxyde d'étain se forment donc plus rapidement quand le taux d'oxyde d'étain est bas. Le cas du xérogel contenant 50 % d'étain est cependant à part. Après 30 min de traitement thermique, les courbes de DCRX des xérogels contenant 10, 20 et 30 % d'étain sont quasiment identiques alors que celle du xérogel contenant 50 % d'étain atteint une intensité beaucoup plus élevée aux grands q dès le début du traitement thermique. Il semblerait donc que la séparation de phases soit quasi-spontanée dans les xérogels contenant 50 % d'étain.

β . Effet de la température

Pour observer l'effet de la température choisie lors des traitements isothermes, les xérogels mixtes contenant 30 % d'étain ont été utilisés. La Figure 11 présente l'évolution de l'intensité diffusée par un xérogel de cette composition pour des traitements thermiques à 250, 300, 350 et 450 °C. L'intensité diffusée par le xérogel mixte contenant 30 % d'étain à 450 °C a très vite augmenté et a rapidement provoqué la saturation de la caméra CDD même pour des

temps de mesure très courts, c'est pour cela que très peu de mesures ont été réalisées sur cet échantillon.

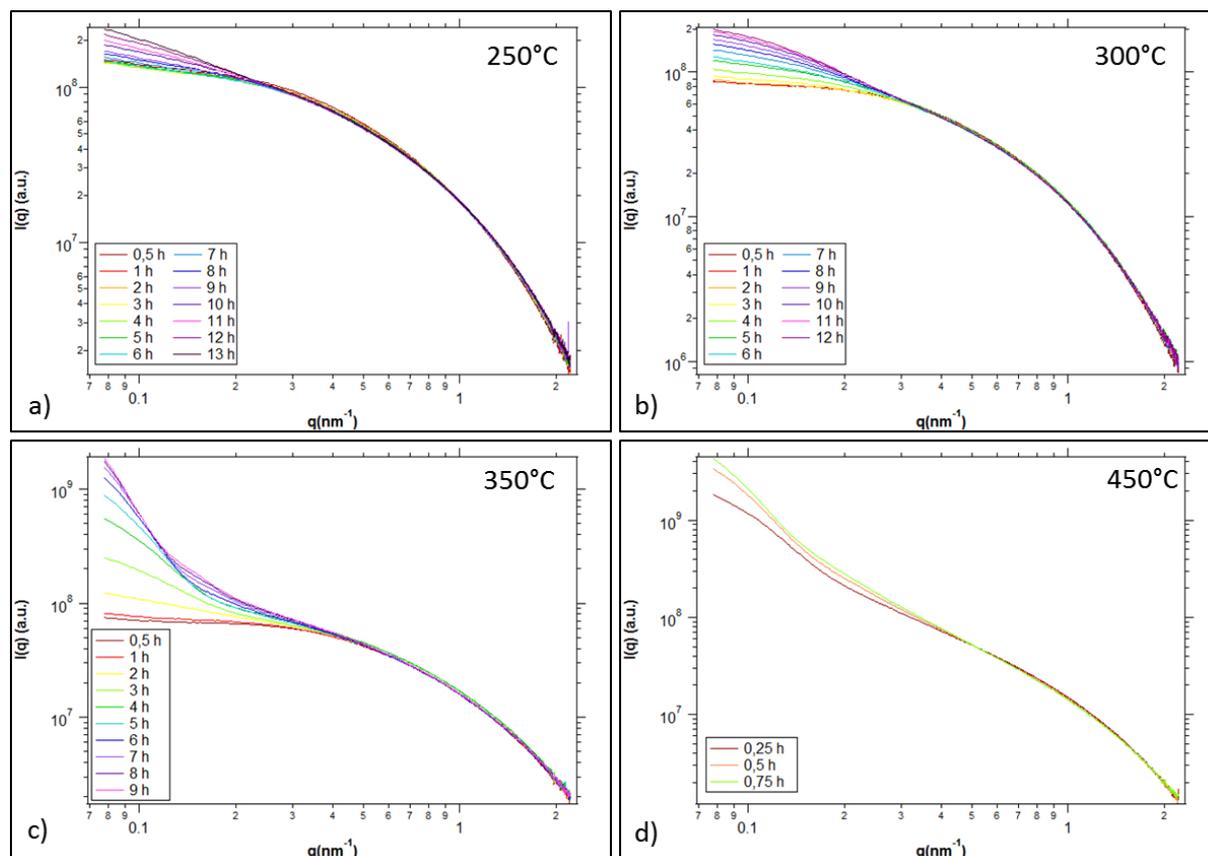


Figure 11 : évolution de l'intensité diffusée par un xérogel mixte contenant 30 % d'étain lors de traitements isothermes à a) 250 °C, b) 300 °C, c) 350 °C et d) 450 °C.

Globalement, lorsque la température augmente, il est possible d'observer une croissance de la vitesse avec laquelle l'intensité diffusée aux grands q augmente. La diffusion de l'étain dans la matrice du xérogel étant favorisée par la température, la séparation de phases s'en trouve accélérée également. Il a été cependant nécessaire de faire attention lors de la modélisation des courbes. A partir de 350 °C, l'évolution de l'intensité n'est plus seulement assimilée à la séparation de phases mais elle est aussi due à la cristallisation de l'oxyde d'étain.

ii. Analyse quantitative des courbes de DCRX

α . Méthode de modélisation

La modélisation des courbes de DCRX associées aux xérogels mixtes a été effectuée en utilisant l'équation unifiée de Beaucage, en attribuant un niveau à chaque type d'entité diffusante. La modélisation effectuée au préalable sur les xérogels précurseurs de silice a été

utilisée comme base à la modélisation des xérogels mixtes. La structure des gels mixtes étant très proche du gel précurseur de silice, celle des xérogels doit l'être aussi. Les deux premiers niveaux ont donc été attribués à la diffusion d'entités élémentaires contenant à la fois du silicium et de l'étain (niveau 1) et à la porosité (niveau 2). Les paramètres de modélisation ont été légèrement modifiés en se basant sur la zone des grands q , cette dernière restant quasiment constante au cours du traitement isotherme lors des expériences menées.

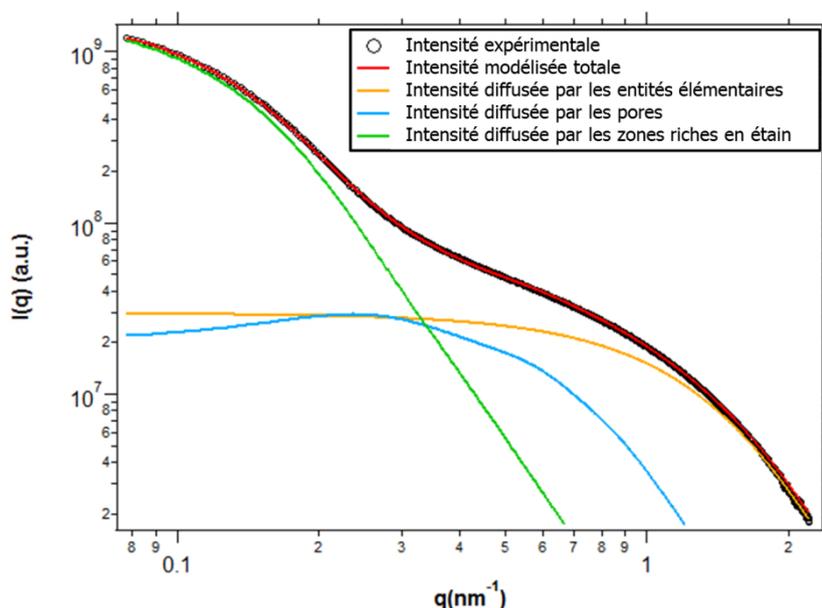


Figure 12 : modélisation d'une courbe de DCRX obtenue à partir d'un xérogel mixte contenant 10 % en étain et traité 4 heures à 450 °C et contribution de chaque type d'entités diffusantes.

Un troisième niveau a été utilisé pour rendre compte de l'évolution de l'intensité diffusée aux petits q , qu'il est possible d'observer sur les Figures 10 et 11. Ce niveau a donc été attribué aux zones riches en étain. La Figure 12 donne l'exemple d'une modélisation d'une courbe de DCRX obtenue à partir d'un xérogel mixte avec l'utilisation de trois niveaux comme décrit précédemment.

Cette méthode a été très efficace pour modéliser les courbes pour lesquelles il est possible d'observer une grande évolution aux petits q ou une grande différence par rapport à la courbe de DCRX correspondant au xérogel de silice. Les séries de courbes en question sont les séries a), b) et d) de la Figure 10 et la série c) de la Figure 11.

Le bon accord entre les courbes modélisées et les courbes de DCRX expérimentales est illustrée Figure 13 avec l'échantillon contenant 30 % d'étain traité à 350 °C. Lorsque l'évolution est moins forte, il est difficile de modéliser la partie correspondant aux corrélations fractales ou à la zone de Porod de l'équation unifiée de Beaucage. Cette zone se trouve, en effet, sous l'intensité diffusée par la porosité et les entités élémentaires et est donc

difficilement accessible. Seule la partie de Guinier a été simulée dans ce cas. Les séries de courbes correspondantes sont les séries a) et b) de la Figure 11.

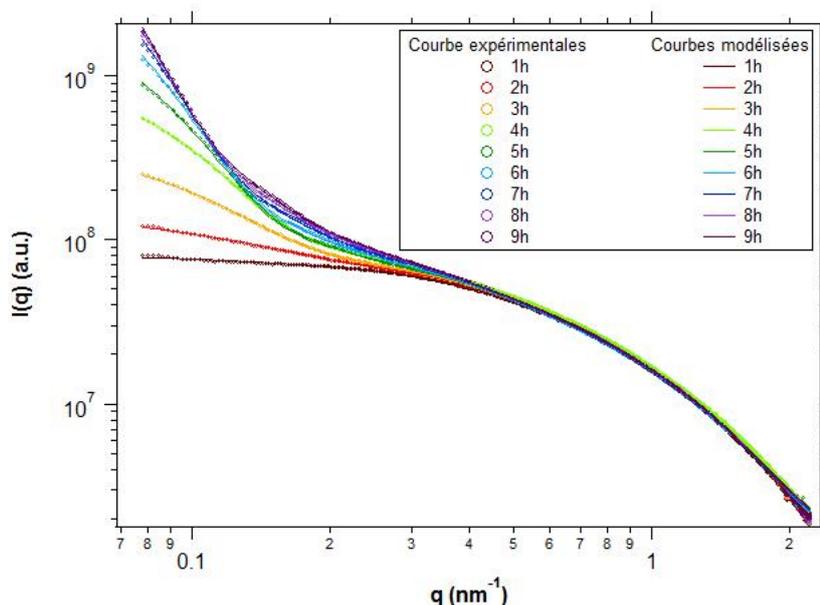


Figure 13: modélisation d'une série de courbes de DCRX obtenues à partir d'un échantillon contenant 30 % d'étain traité à 350°C.

β . Les xérogels contenant 10 % d'étain

Les séries de courbes de DCRX obtenues à partir de xérogels mixtes contenant 10 % d'étain et traitées à 300 et 450 °C ont été modélisées avec l'équation unifiée de Beaucage. Les paramètres des niveaux correspondant aux entités élémentaires et à la porosité ne varient que très peu par rapport à ceux fixés pour les xérogels de silice. Ceci conforte l'idée que l'étain s'est complètement intégré dans le réseau de silice. La série de courbes de DCRX obtenues à partir du xérogel contenant 10 % d'étain traité à 250 °C ne présente pas une évolution assez importante sur la plage de q étudiée pour pouvoir être simulée avec un troisième niveau. L'évolution des courbes de DCRX a été attribuée à la diffusion des zones riches en étain. L'évolution des paramètres correspondants aux zones riches en étain est présentée sur la Figure 14. Ces paramètres sont le rayon de giration moyen des zones riches en étain, l'intensité en $q=0$ diffusée par les zones riches et la dimension fractale de ces zones.

L'intensité diffusée en $q = 0$ est proportionnelle à la quantité et à la densité électronique de l'entité diffusante (Cf. Chapitre II). La quantité et la densité électronique des zones riches en étain peuvent toutes les deux varier, si respectivement le volume de ces zones augmente dans le xérogel mixte et si le ratio d'étain augmente. Sa croissance peut donc être due à deux phénomènes différents, les deux pouvant se produire en même temps.

L'intensité diffusée en $q = 0$ par les entités élémentaires de silice et d'oxyde d'étain (niveau 1 de l'équation unifiée de Beaucage) a été mesurée constante et est censée être la même pour des échantillons de même composition. Cependant, nous avons pu remarquer de légères différences dans les valeurs obtenues par modélisation. Nous pensons que cette différence est due à un problème d'épaisseur, cette dernière pouvant légèrement varier entre deux échantillons. Bien que l'intensité diffusée soit déjà normalisée par l'intensité transmise au travers des différents échantillons, il semble que l'effet de leur épaisseur n'ait pas été complètement corrigé. Pour que ce problème n'affecte pas la lecture de l'intensité diffusée en $q = 0$ par les zones riches en étain, cette intensité a été normalisée par celle diffusée en $q = 0$ par les entités élémentaires de SiO_2 et SnO_2 .

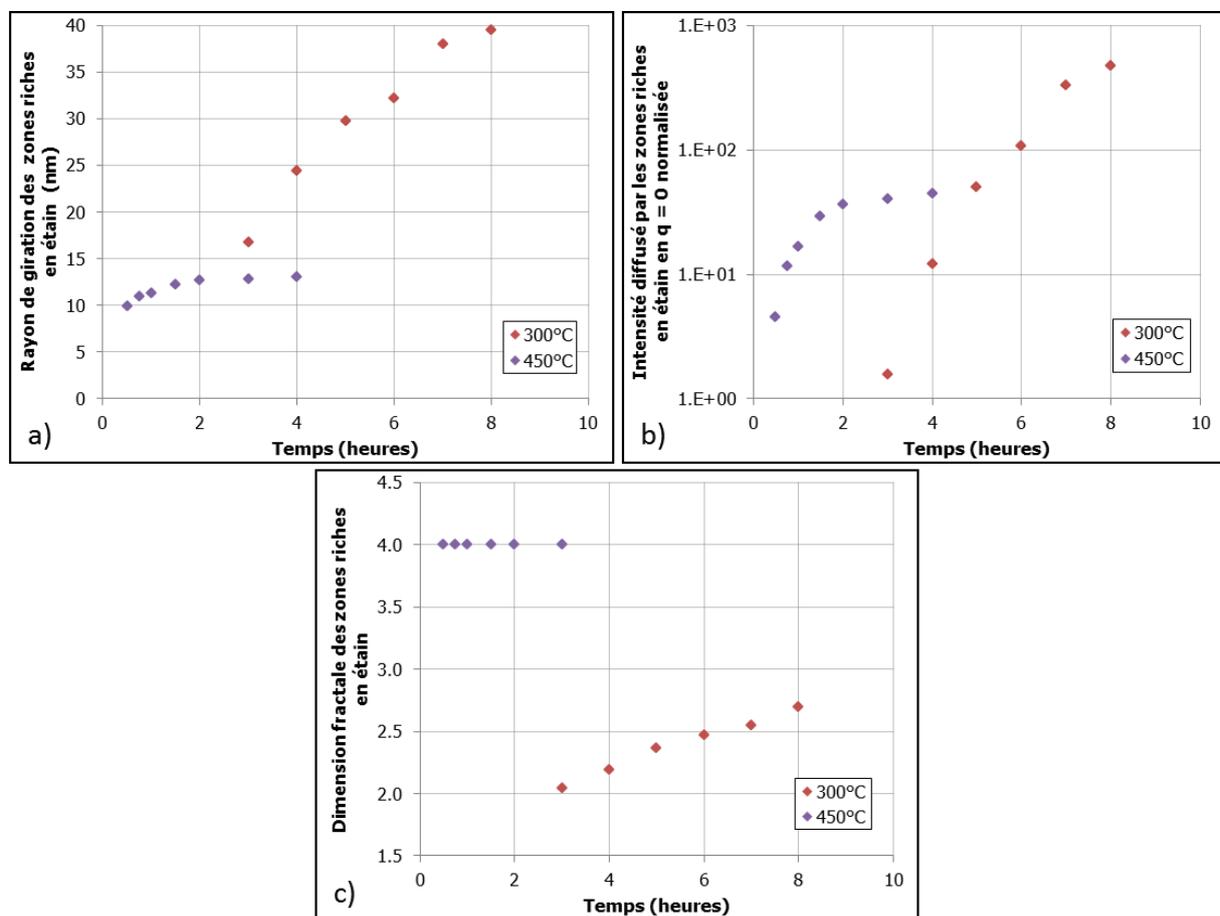


Figure 14 : évolution a) du rayon de giration, b) de l'intensité en $q = 0$ et c) de la dimension fractale obtenus à partir de la modélisation de l'intensité diffusée par les zones riches en étain dans des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain et traités.

L'évolution des différents paramètres est très différente pour les deux traitements thermiques. Pour le traitement à 300 °C, il est possible d'observer une augmentation continue de la taille et de l'intensité en $q = 0$ sur huit heures et une évolution de la dimension fractale

de 2 à des valeurs approchant 3. En revanche, le traitement thermique à 450 °C donne des résultats très différents. La taille des zones riches en étain et l'intensité en $q = 0$ atteignent un maximum au même moment du traitement thermique et leur évolution est bien moins importante que pour le traitement à 300 °C. La dimension fractale de ces zones est constante au cours du traitement et égale à 4.

γ. Les xérogels mixtes contenant 30 % d'étain

Les séries de courbes de DCRX présentées Figure 11, obtenues à partir de xérogels contenant 30 % d'étain traités à différentes températures ont été modélisées. Les évolutions du rayon de giration et du volume de ces zones sont présentées Figure 15 pour les traitements isothermes à 250, 300, 350 et 450 °C. La dimension fractale a été obtenue uniquement pour les traitements à 350 et 450 °C pour les raisons énoncées précédemment.

Concernant l'évolution du rayon de giration, il est possible de voir qu'il est quasiment identique pour les traitements à 250 et 300 °C et qu'il n'évolue quasiment pas en fonction du temps. Ce n'est qu'à partir de 350 °C qu'une évolution peut être observée. La cinétique de croissance des zones riches en étain s'accélère ensuite avec la température. Concernant l'intensité en $q = 0$, il est possible de remarquer qu'elle croît au cours du temps pour toutes les expériences. La cinétique de croissance s'accélère aussi avec la température, la diffusion de l'étain étant lente à 250 et 300 °C par rapport aux deux autres températures. Enfin concernant la dimension fractale, seul le traitement thermique à 350 °C donne des résultats réellement exploitables, le traitement thermique à 450 °C ayant été trop court. Il est possible cependant de remarquer que pour ce traitement thermique la dimension fractale croît de 2 à 3.

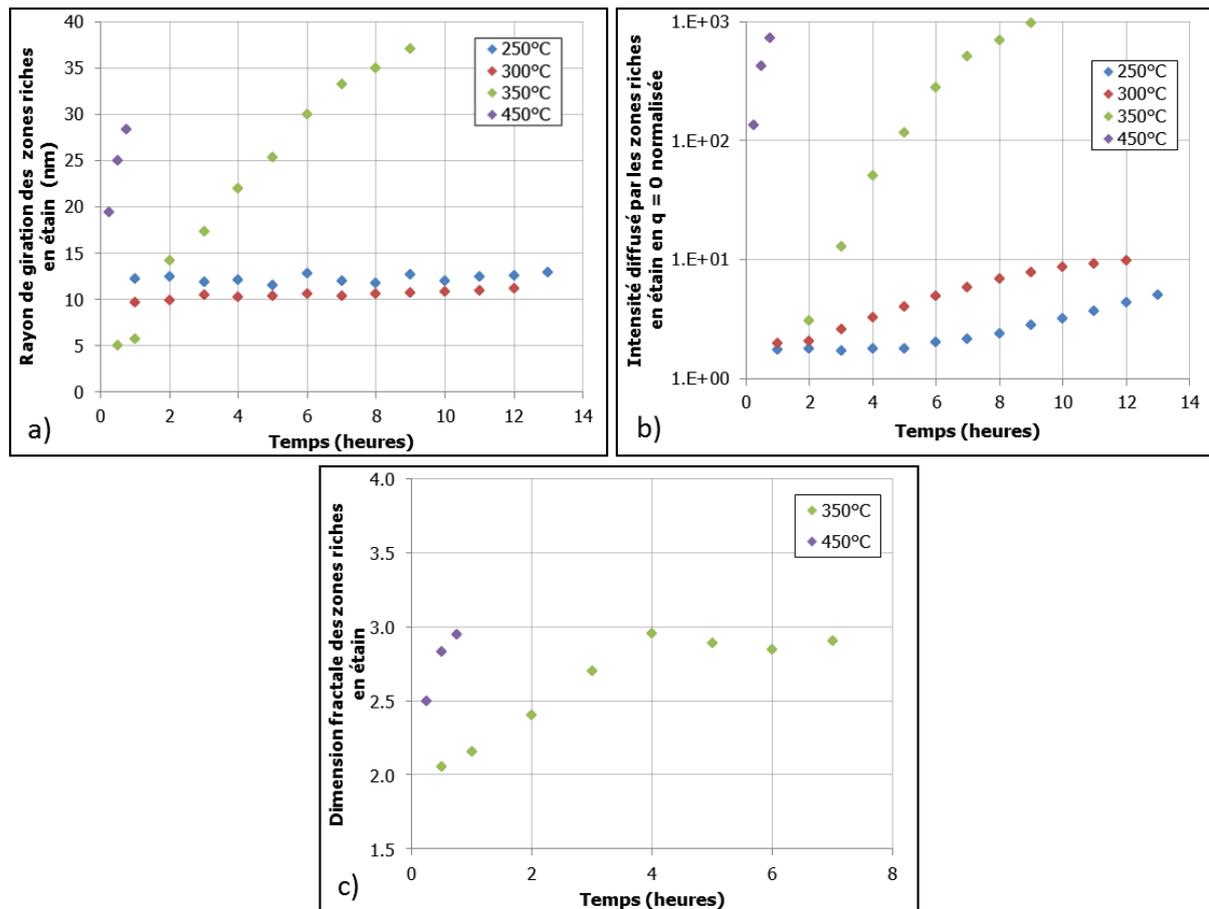


Figure 15 : évolution a) du rayon de giration, b) de l'intensité en $q = 0$ et c) de la dimension fractale obtenus à partie de la modélisation de l'intensité diffusée par les zones riches en étain dans des xérogels mixtes contenant 30 % d'étain traités à différentes températures.

δ . Les xérogels mixtes contenant 50 % d'étain

Comme nous l'avons observé précédemment l'intensité des xérogels mixtes contenant 50 % d'étain n'évolue quasiment pas lors d'un traitement à 300 °C. La simulation des courbes de DCRX obtenues avec ces xérogels a permis de mesurer le rayon de giration et la dimension fractale des zones riches en étain à respectivement 6,5 nm et 3,8.

iii. Discussion autour de la séparation de phases suite aux résultats de DCRX

La mesure et la modélisation des courbes de diffusion centrale nous permettent donc de mettre en évidence plusieurs aspects.

1. Pour les xérogels mixtes contenant 30 % d'étain et traités thermiquement à 250 et 300 °C, on observe une augmentation très lente de l'intensité en $q = 0$ et pratiquement pas de croissance de la taille des zones riches en étain. Cette taille reste proche de la dizaine de nanomètres.

2. Nous observons une augmentation rapide de la taille et du volume des zones riches en étain, sans qu'un maximum ne soit atteint au cours de la durée de traitement isotherme, effectué pour le xérogel mixte contenant 30 % d'étain traité à 350 °C et le xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité à 300 °C. La taille de ces zones a atteint 40 nm après respectivement 8 et 10 heures de traitement thermique. Une évolution de la dimension fractale est également observée de 2 à 3.
3. Pour le xérogel contenant 10 % d'étain et traité à 450 °C, on observe une augmentation rapide et un maximum atteint pour la taille et le volume des zones riche en étain. Ces maxima de taille et de volume sont beaucoup plus faibles que les valeurs atteintes pour le deuxième comportement. La dimension fractale des zones riches en étain reste égale à 4 tout au long du traitement thermique.

Le troisième comportement peut être expliqué simplement. La température de 450 °C est bien au-dessus de la température de cristallisation de l'oxyde d'étain en cassitérite. Les zones riches en étain observées correspondent à des nanocristaux d'oxyde d'étain. Rappelons qu'une dimension fractale de 4 correspond à des particules parfaitement lisses. L'intensité en $q = 0$ est ici directement proportionnelle au volume de phase cristallisée, la densité des zones riches en étain étant fixe puisqu'elles ne sont constituées que d'oxyde d'étain.

Les premier et deuxième comportements observés correspondent au mécanisme de séparation de phases. La dimension fractale peut donner un bon indice pour identifier ce dernier [10]. Pour un processus de germination, des entités denses et lisses sont créées, leur dimension fractale est donc égale à 4. Pour un mécanisme de décomposition spinodale dans un système binaire, la dimension fractale est censée être égale à 2 puis croître vers 4. Au cours du traitement thermique, elle croît de 2 à 3. Cette valeur non entière de la dimension est en accord avec la formation de zones riches en étain interconnectées dans une matrice de silice continue. Une telle microstructure est compatible avec un processus de séparation de phases par décomposition spinodale. Lorsque la durée augmente encore, les zones riches en étain croissent, l'interface entre les zones riches et pauvres en étain devient de plus en plus lisse et la dimension fractale passe de 3 à 4.

Nous avons remarqué précédemment que l'évolution des différentes courbes de diffusion obtenues sur les xérogels contenant 10 et 30 % d'étain (Figure 10 et Figure 11) ne présentaient ni de point de croisement des courbes, ni de pic de corrélation des zones riches en

étain dans l'intervalle de q étudié. Pourtant, dans le cas des xérogels correspondant au deuxième comportement, bien que ces phénomènes attribués à la décomposition spinodale ne soient pas visibles, la dimension fractale évolue de 2 à 3. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, cette évolution est observée pour le mécanisme de séparation de phases. De plus, le « rayon de giration » des zones riches en étain dépasse 40 nm en fin de traitement thermique. Il sera possible de voir dans la suite du chapitre que cette valeur ne peut pas être associée à un germe, les nanocristaux d'oxyde d'étain n'atteignant jamais cette taille. Il s'agit plutôt d'une longueur moyenne séparant les zones riches en étain (ces longueurs étant toutefois suffisamment dispersées pour qu'il n'apparaisse pas de pic de corrélation). Il semblerait donc que la séparation de phases se produise par décomposition spinodale pour ces échantillons.

Bien que la dimension fractale n'ait pas été modélisée pour les expériences correspondantes au premier cas, il est probable que le mécanisme régissant leur séparation de phases soit aussi de la décomposition spinodale. En effet, elles ont été effectuées avec un xérogel contenant également 30 % d'étain mais traité à plus basse température. La taille des zones riches en étain n'augmentant pas en cours de traitement thermique, l'augmentation de l'intensité en $q = 0$ doit être due à l'enrichissement des zones en étain.

Dans le cas du xérogel contenant 50 % d'étain, la séparation de phases est quasi-immédiate et la dimension fractale approche 4. Le rayon de giration des zones riches en étain est seulement égal à 6,5 nm, ce qui est petit par rapport aux rayons de giration supérieurs à 40 nm, observés pour les xérogels dont le mécanisme de séparation de phases semble être la décomposition spinodale. Il serait donc vraisemblable que le mécanisme de séparation de phases soit, pour cet échantillon, de la germination.

Les processus de séparation de phases se produisant dans les xérogels mixtes semblent donc être :

- la décomposition spinodale pour les xérogels contenant 10 et 30 % d'oxydes d'étain,
- la germination pour les xérogels en contenant 50 %.

Les températures favorisant ces processus se situent aux alentours de 300 et 350 °C, celle-ci variant un peu avec le taux d'étain. La cristallisation peut également se produire à ces températures. Le but de ces recherches étant d'essayer de maîtriser la séparation de phases pour pouvoir ensuite cristalliser des nanoparticules d'oxyde d'étain de tailles contrôlées, il est

absolument nécessaire de choisir une température inférieure à 300 °C pour le prétraitement thermique favorisant la formation d'un grand nombre de zones riches en étain. C'est pourquoi il a été décidé d'effectuer le prétraitement thermique à 250 °C, même si sa durée risque d'être importante.

c. Etude de l'effet du traitement thermique de germination sur la cristallisation de l'oxyde d'étain dans les xérogels mixtes

Dans cette partie, nous nous sommes restreints à l'étude de xérogels contenant jusqu'à 20 % d'oxyde d'étain. Comme il a été mentionné précédemment, le dopage avec des quantités supérieures en étain n'est pas nécessaire, les nanocristaux d'oxyde d'étain risquant de grossir avec l'augmentation du taux d'étain dans le verre. Le prétraitement de séparation de phases est effectué à 250 °C, des traitements à plus haute température risquant de faire cristalliser l'oxyde d'étain.

Dans un premier temps, nous allons montrer que ce prétraitement thermique est nécessaire pour obtenir des nanocristaux de petite taille, c'est-à-dire des nanocristaux ayant un rayon voisin du rayon de Bohr. Puis une étude *in situ* de la cristallisation de l'oxyde d'étain dans un xérogel mixte sera présentée. Pour finir, nous étudierons les effets du taux d'étain dans les xérogels et de la durée de prétraitement thermique sur la cristallisation.

Les données de DRX ont été obtenues à partir de deux campagnes de mesures. Une campagne de mesures que nous avons effectuées *ex situ* et une campagne de mesures *in situ*. La quantité de phase cristallisée observée lors des mesures *in situ* s'est révélée beaucoup moins importante que celle obtenue lors de l'utilisation de traitements thermiques *ex situ*. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène, les traitements thermiques ayant été réalisés à l'aide de fours et dans des environnements différents pour les deux séries d'expériences. La température de traitement de cristallisation a dû également être augmentée de 350 °C à 450 °C entre les mesures *ex situ* et *in situ*. Cependant, à part la quantité de cristaux formés et une légère différence sur la taille des nanocristaux, le processus de cristallisation est très similaire entre les deux types de mesures. C'est pourquoi dans cette partie, le processus de cristallisation est présenté à partir de mesures *in situ*, mais l'influence des divers paramètres est présentée à partir des mesures *ex situ* qui sont visuellement plus explicites. Seule l'influence du prétraitement de séparation de phases est présentée à l'aide des mesures *in situ*, ce paramètre ayant été étudié sur un plus grand intervalle lors de ces expériences.

i. Influence du traitement thermique de séparation de phases

La Figure 16 présente deux diagrammes de diffraction obtenus sur des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain. Seul un des deux échantillons a subi un prétraitement thermique en dessous de la température de cristallisation.

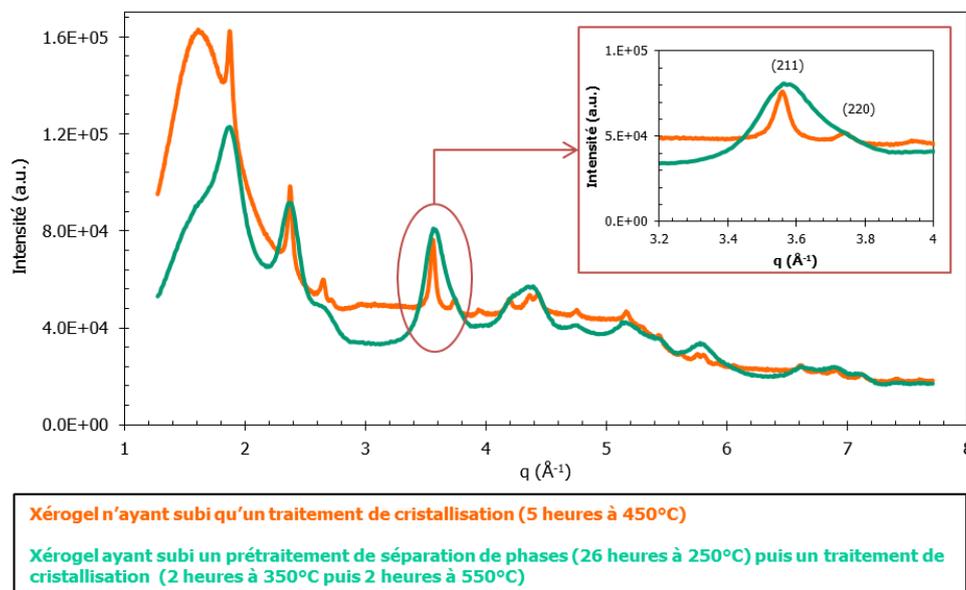


Figure 16 : diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain après cristallisation de l'oxyde d'étain, seul un des deux échantillons a subi un prétraitement à une température inférieure à celle de la cristallisation.

Nous pouvons remarquer que les pics de diffraction de l'échantillon ayant subi le prétraitement sont beaucoup plus larges que ceux de l'échantillon ne l'ayant pas subi. Le prétraitement thermique à 250 °C permet donc d'obtenir des cristaux d'oxyde d'étain beaucoup plus petits. Après modélisation du pic correspondant à la famille de plans (211) par la fonction de Voigt et application de la méthode des largeurs intégrales, nous avons obtenu une taille moyenne des nanocristaux d'oxyde d'étain égale à 5 nm pour l'échantillon ayant subi un prétraitement thermique et 15 nm pour celui qui ne l'a pas subi. Le prétraitement permet donc d'obtenir des cristaux dont la taille moyenne est très proche de celle du rayon de Bohr de l'oxyde d'étain (2,4 nm).

ii. Etude in situ de la cristallisation dans un xérogel d'oxyde d'étain ayant subi un prétraitement de cristallisation

Les études *in situ* de cristallisation ont été réalisées sur des xérogels contenant 5, 10 et 20 % d'étain à 450 °C après qu'ils aient été prétraités thermiquement pendant diverses durées. Après modélisation du pic (211) des séries de diagrammes obtenues à partir des différents

échantillons, nous nous sommes aperçus que la cristallisation se produisait toujours de la même manière. Nous allons donc la présenter ici à partir d'un échantillon : un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité pendant 100 heures à 250°C . La Figure 17 présente l'évolution du diagramme de diffraction sur cet échantillon pendant un traitement à 450°C .

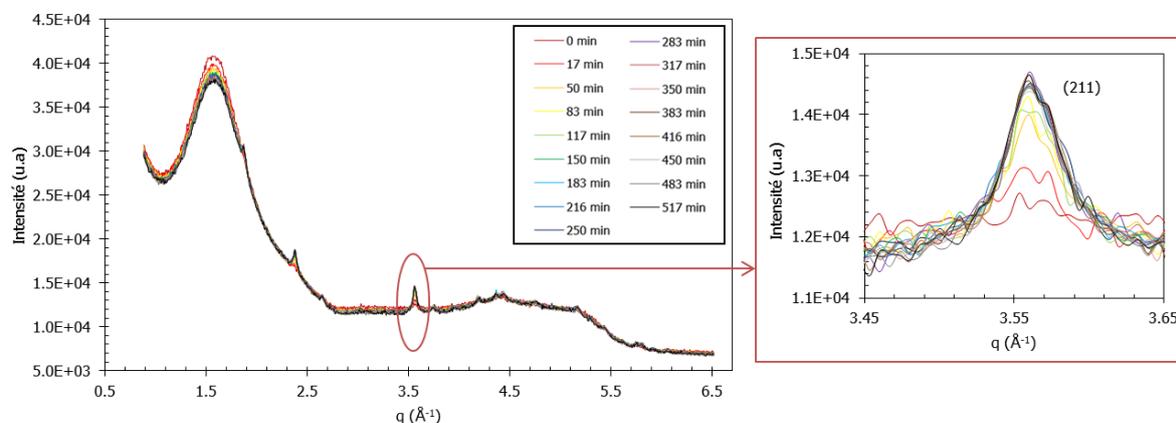


Figure 17 : suivi de la cristallisation à 450°C par DRX dans un xérogel mixte contenant 10 % d'étain prétraité 100 heures à 250°C .

Le pic correspondant à la famille de plans (211) a été modélisé par la fonction de Voigt, nous permettant d'accéder à l'intensité intégrée du pic et aux largeurs intégrales. L'intensité intégrée du pic est proportionnelle au volume de phase cristallisée, et les largeurs intégrales nous ont permis de calculer la taille moyenne des nanocristaux. L'évolution de l'intensité intégrée et de la taille des nanocristaux d'oxyde d'étain au cours du traitement à 450°C est présentée Figure 18.

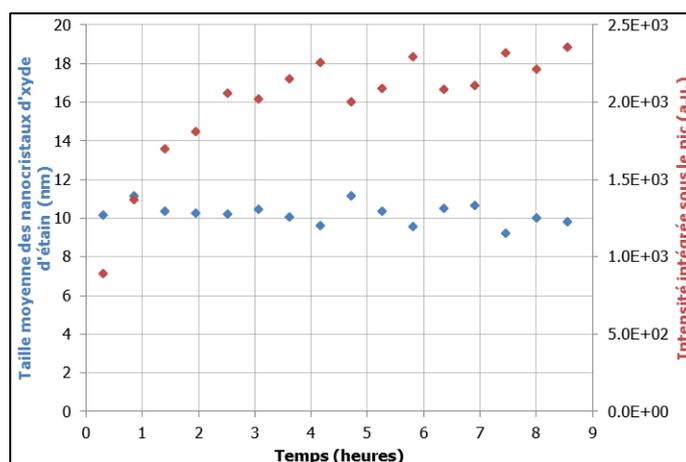


Figure 18 : évolution de la taille des nanocristaux d'oxyde d'étain et du volume cristallisé, qui est proportionnel à l'intensité intégrée sous le pic, dans un xérogel contenant 10 % d'étain et prétraité pendant 100 heures à 250°C .

La taille moyenne des nanocristaux d'oxyde d'étain reste constante au cours de la cristallisation et ceci reste vrai pour toutes les expériences qui ont été menées *in situ*. L'intensité intégrée sous le pic de diffraction est proportionnelle au volume d'oxyde d'étain cristallisé et donc à la quantité de cristaux d'oxyde d'étain, puisque leur taille moyenne reste constante au cours de la cristallisation. La quantité de cristaux augmente donc rapidement pour atteindre un maximum au bout de 3 heures.

Après la cristallisation, il n'y a pas de croissance des cristaux d'oxyde d'étain. La diffusion de l'oxyde d'étain dans le réseau de silice semble donc être très lente.

iii. Influence du ratio d'étain dans les xérogels mixtes

L'influence du pourcentage d'étain a été étudiée pour des xérogels contenant 5, 10 et 20 % d'étain. La Figure 19 présente les diagrammes mesurés à température ambiante sur ces échantillons après un traitement de séparation de phases de 26 heures et un traitement de cristallisation à 350 °C de 2 heures.

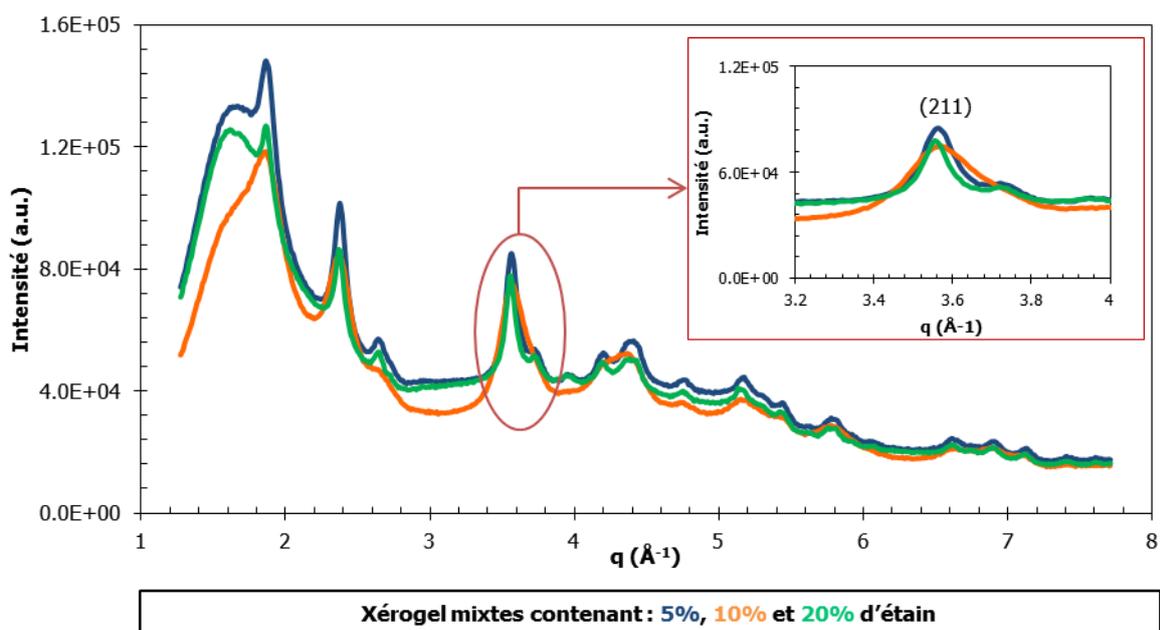


Figure 19 : diagrammes de DRX mesurés à température ambiante (étude *ex situ*) sur des xérogels mixtes traités pendant 26 heures à 250 °C et 2 heures à 350 °C et contenant 5 %, 10 % et 20 % d'étain.

Les pics diffractés par le xérogel contenant 10 % d'étain sont nettement plus larges que ceux diffractés par les xérogels mixtes contenant 5 et 20 % d'étain. La taille moyenne de ces nanocristaux est en effet de 7,5 nm pour 5 %, 5 nm pour 10 % et 8 nm pour 20 % d'étain.

iv. Influence du temps de traitement de séparation de phases

Le Tableau 1 présente les tailles des nanocristaux dans des xérogels contenant 10 % d'étain, ayant subi des traitements de séparation de phases de 5, 25 et 100 heures au début et à l'issue de 30 heures de traitement de cristallisation à 450 °C (9 heures de traitement sur le four Anton Paar monté sur la ligne DIFFABS et 21 heures dans un four de laboratoire). Il présente également l'intensité intégrée sous le pic correspondant à la famille de plans (211) qui est proportionnelle à la quantité de cristaux d'oxyde d'étain cristallisée au bout de 30 heures de cristallisation à 450 °C.

Traitement de séparation de phases (heures)	Taille des nanocristaux (nm) 17 min à 450°C	Taille des nanocristaux (nm) 30 hrs à 450°C	I_p (a.u.) 30 hrs à 450°C
5	7	7	7357
25	7	7	5344
100	10	9	4859

Tableau 1 : taille moyenne des nanocristaux et intensité intégrée sous le pic (211), qui est proportionnelle au volume d'oxyde d'étain cristallisé, obtenues après la modélisation de diagrammes de DRX mesurée sur des xérogels contenant 10 % d'étain, traités à 250 °C pendant différentes durées et traités 30 heures à 450 °C.

La taille des nanocristaux est la même avant et après 30 heures de cristallisation ce qui est en accord avec ce qui vient d'être vu. Cette taille augmente légèrement avec le temps de traitement de séparation de phases. En accord avec les remarques précédentes, la quantité de cristaux d'oxyde d'étain quant à elle diminue avec la durée de prétraitement thermique.

v. Discussion sur la cristallisation dans les xérogels mixtes

Deux considérations sont à retenir de l'étude de la cristallisation de l'oxyde d'étain dans les xérogels mixtes :

- les meilleures conditions pour obtenir de petits cristaux sont de prétraiter un xérogel contenant 10 % d'étain pendant 5 heures à 250 °C ;
- la taille des cristaux d'oxyde d'étain ne varie pas au cours du traitement thermique de cristallisation.

Concernant la première considération, plusieurs remarques peuvent être faites. Le matériau contenant 10 % d'étain semble donc être optimal. On peut supposer qu'il se trouverait au voisinage du centre de la lacune d'immiscibilité favorisant ainsi la formation d'un grand nombre de zones riches en étain plutôt que la taille de ces zones. Les échantillons

contenant 5 ou 20 % d'étain seraient eux localisés plutôt aux bords de la zone de décomposition spinodale.

Les résultats sur la durée de temps de prétraitement thermique induisant la séparation de phases sont surprenants. Le prolongement de ce traitement entraîne le confinement de l'étain sous forme de zones riches ce qui devrait normalement faciliter sa cristallisation et non la freiner. De plus, nous avons vu dans la partie consacrée à la séparation de phases que celle-ci était très lente à 250 °C. Cependant, ces résultats ont été obtenus à partir des mesures *in situ* et n'ont pu être confirmés à l'aide d'autres expériences. Le taux de cristallisation dans les xérogels ayant été très faible pour une raison indéterminée lors de ces mesures, il est possible que ce résultat ne soit qu'une conséquence de ce problème. Il serait donc nécessaire de faire de nouvelles expériences sur cet aspect.

Le résultat le plus intéressant de cette étude, qui lui a été confirmé par les expériences *ex situ*, est que les cristaux ne croissent pratiquement pas une fois qu'ils sont formés, leur taille restant constante tout au long du traitement thermique. Ce qui pourrait expliquer ce phénomène serait que la diffusion de l'étain dans la matrice de silice pure est infiniment lente. Les xérogels étudiés ayant un taux d'étain assez faible, les cristaux formés sont très éloignés les uns des autres et si l'étain a bien un coefficient de diffusion très faible dans la silice, la croissance de ces cristaux n'a pas lieu.

Ce qui est très intéressant avec ce résultat est que ce phénomène reste vrai même lorsque l'on augmente la température jusqu'à 550 °C. La Figure 20 présente deux diagrammes de diffraction obtenus sur des xérogels contenant 10 % d'étain, tous les deux traités 26 heures à 250 °C puis 2 heures à 350 °C, mais un seul a été traité 2 heures supplémentaires à 550 °C. Sur cette figure, il est possible de remarquer que les pics sont à peu près aussi larges pour les deux diagrammes, l'intensité intégrée sous les pics augmentant légèrement pour le diagramme obtenu sur l'échantillon ayant été traité à 550 °C. La taille des cristaux est donc restée la même après 2 heures de traitement supplémentaire à 550 °C. Le taux d'oxyde d'étain cristallisé dans le xérogel a lui légèrement augmenté. Ces résultats ont été confirmés par la modélisation du pic correspondant à la famille de plans (211) par une fonction de Voigt puis l'utilisation de la méthode des largeurs intégrales pour mesurer la taille moyenne des cristaux déterminée à 5 nm environ pour les deux expériences.

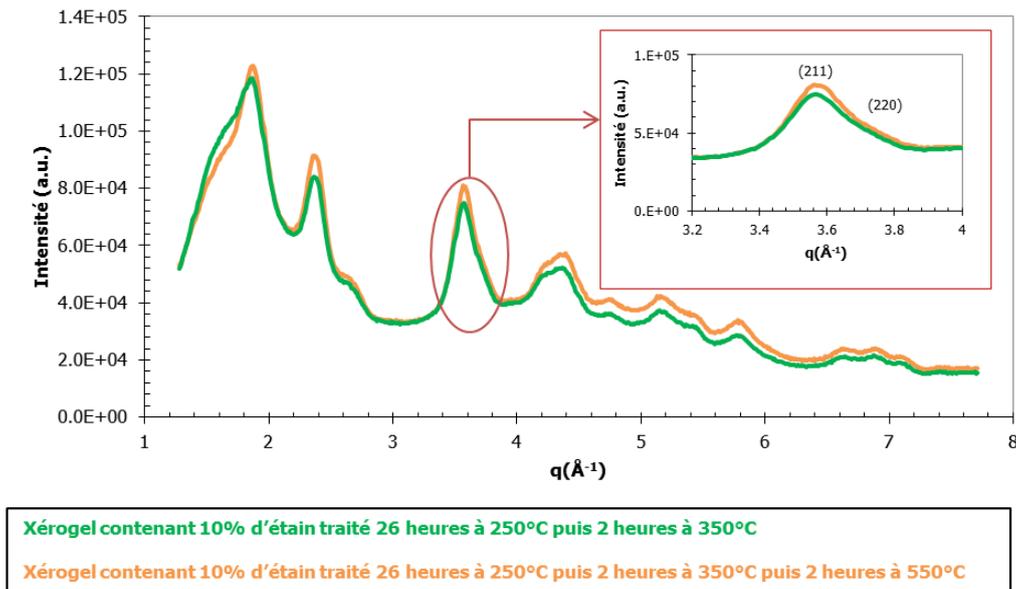


Figure 20 : diagrammes de DRX mesurés sur des xérogels contenant 10 % d'étain et ayant été traités pendant 26 heures à 250 °C puis 2 heures à 350 °C, un des xérogels a subi également un traitement supplémentaire de 2 heures à 550 °C.

550°C est la température à atteindre si l'on souhaite obtenir des échantillons transparents comme ceux présentés Figure 21. Il est donc possible d'effectuer un traitement de cristallisation à basse température pour obtenir des cristaux de petite taille puis de monter en température pour rendre l'échantillon transparent sans modifier la taille moyenne des cristaux d'oxyde d'étain. Ce résultat est donc primordial pour la modulation de la taille des cristaux afin d'obtenir un verre de silice et d'oxyde d'étain pouvant présenter des propriétés de luminescence.

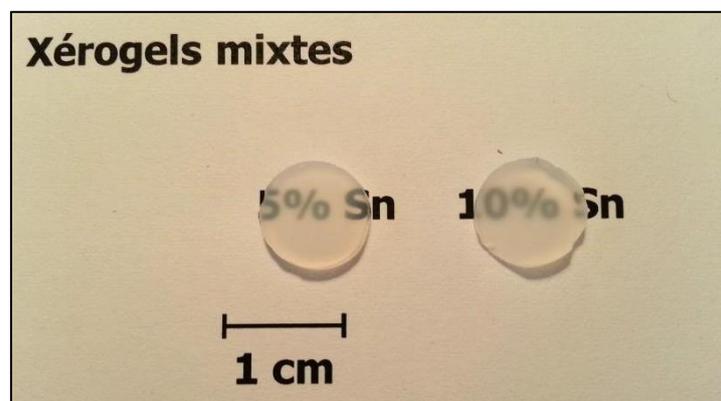


Figure 21 : xérogels mixtes contenant 5 et 10 % d'étain traités pendant 5 heures à 250 °C, 2 heures à 350 °C et 2 heures à 550 °C.

III. Conclusion

Un séchage des gels mixtes précurseurs de SiO₂-SnO₂ pendant une semaine sous atmosphère saturée en eau puis deux mois sous atmosphère ambiante permet d'obtenir des xérogels massifs. Une séparation de phases peut être enclenchée à 250 °C sur ces matériaux. Il peut s'agir d'un phénomène de décomposition spinodale pour des xérogels contenant entre 10 et 30 % d'étain. Le prétraitement de séparation de phases permet de réduire considérablement la taille des cristaux d'oxyde d'étain formés au cours d'un traitement thermique supérieur à 300 °C.

L'étude de la cristallisation nous a permis de constater qu'à l'issue de celle-ci il n'y avait aucune croissance des cristaux d'oxyde, même lorsque l'on augmente la température jusqu'à 550 °C, ce qui est nécessaire pour obtenir des verres transparents. Il est donc possible de choisir un traitement thermique qui permet d'obtenir de très petits cristaux (typiquement 5 nm de diamètre moyen) et d'augmenter la température ensuite à 550 °C pour rendre le verre transparent sans modifier cette taille moyenne.

Références du chapitre IV

- [1] BRINKER C. J., SCHERER G. W. « Sol gel glass: I. Gelation and gel structure ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985. Vol. 70, n°3, p. 301-322.
- [2] NOGAMI M. « Glass preparation of the ZrO₂-SiO₂ system by the sol-gel process from metal alkoxides ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985. Vol. 69, n°2-3, p. 415-423.
- [3] HENCH L. L., WILSON M. J. R. « Processing of gel-silica monoliths for optics. Drying behavior of small pore gels ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1990. Vol. 121, n°1-3, p. 234-243.
- [4] ILAVSKY J., JEMIAN P. R. « Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering ». *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42, n°2, p. 347-353.
- [5] CHIODINI N., PALEARI A., DIMARTINO D., SPINOLO G. « SnO₂ nanocrystals in SiO₂: A wide-band-gap quantum-dot system ». *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81, n°9, p. 1702-1704.
- [6] BARTONS J., GUILLEMET C. *Le Verre : Sciences et Technologie*. EDP Sciences, 2005.
- [7] GUINIER A., FOURNET G. *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley & Sons, 1955.
- [8] BEAUCAGE G., ULIBARRI T. A., BLACK E. P., SCHAEFER D. W. « Multiple Size Scale Structures in Silica-Siloxane Composites Studied by Small-Angle Scattering ». In : *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, 1995. p. 97-111.
- [9] MISHEVA M., DJOURELOV N., MARGACA F. M. A., MIRANDA SALVADO I. M. « Positronium study of porous structure of sol-gel prepared SiO₂: Influence of pH ». *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. Vol. 279, n°2-3, p. 196-203.
- [10] SCHAEFER D. W., BUNKER B. C., WILCOXON J. P. « Fractals and phase separation ». *Proc. R. Soc. London Ser. A*. 1989. Vol. 423, p. 35-53.

Conclusion générale

Cette étude concerne l'élaboration par la méthode sol-gel de verres de silice et d'oxyde d'étain nanostructurés par séparation de phases. Elle s'articule autour de deux grands axes :

- l'étude de l'évolution microstructurale au sein des sols mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain au cours de la gélification et l'influence que peuvent avoir les différents paramètres chimiques sur cette évolution ;

- l'étude et l'exploitation des mécanismes de séparation de phases dans ces matériaux, afin de synthétiser à partir des xérogels mixtes des verres de silice dans lesquels sont dispersés des nanocristaux d'oxyde d'étain (de l'ordre de 5 nm de diamètre).

Ces études ont été réalisées grâce à des méthodes de caractérisation impliquant les grands instruments (sources de rayonnement synchrotron ESRF et SOLEIL). La diffusion centrale des rayons X (DCRX) a été utilisée pour étudier à la fois la gélification dans les sols mixtes et la séparation de phases dans les xérogels mixtes. La diffraction des rayons X (DRX) a elle été utilisée pour étudier la cristallisation de l'oxyde d'étain et déterminer la taille des nanocristaux.

Au cours de ces travaux, nous sommes parvenus à élaborer des gels mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain transparents contenant jusqu'à 50 % d'étain.

Les sols mixtes sont préparés à partir d'un sol précurseur de silice et d'un sol précurseur d'oxyde d'étain. L'étude de l'évolution de la microstructure des sols au cours de la gélification a été réalisée sur les sols précurseurs d'oxyde d'étain purs et sur les sols mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain.

Les sols précurseurs d'oxyde d'étain purs ont été élaborés en utilisant un alcoxyde comme précurseur : l'isopropoxyde d'étain. Il est nécessaire d'utiliser un solvant mixte toluène - propan-2-ol pour que l'alcoxyde puisse être dissous et que sa réaction avec l'eau ne conduise pas à la formation d'un précipité. L'alcoxyde a également été complexé par de l'acétylacétone pour réduire sa réactivité. L'influence sur la gélification des paramètres P et R_{acac} , respectivement le rapport volumique des solvants et le taux d'acétylacétone, a été étudiée par DCRX. Globalement leur effet est surtout cinétique, le processus d'agrégation étant un processus RLCCA (Reaction Limited Cluster Cluster Aggregation) quelles que soient les conditions chimiques de départ. Augmenter P accélère la cinétique de réaction et augmenter R_{acac} la ralentit. L'augmentation de P favorise cependant la création de particules

élémentaires dans le sol, ce qui a pour effet, par mécanisme d'agrégation RLCCA, d'augmenter la taille des agrégats fractals créés.

Les sols mixtes précurseurs de silice et d'oxyde d'étain ont été élaborés à partir de deux alcoxydes : le tetraethoxysilane (TEOS) et l'isopropoxyde d'étain, le but étant d'améliorer l'homogénéité des gels mixtes. Par rapport aux sols précurseurs d'oxyde d'étain pur, un nouveau paramètre chimique a été introduit, le taux d'acide chlorhydrique : R_{HCl} . L'acide chlorhydrique accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS et stabilise l'isopropoxyde d'étain. Un taux très élevé d'acide chlorhydrique est nécessaire si l'on souhaite que le sol mixte gèle. Ce taux augmente avec la quantité d'étain dans le sol. Le processus d'agrégation reste un mécanisme RLCCA dans le sol mixte. Les paramètres P et R_{acac} n'ont pas d'influence sur ce processus. L'augmentation de R_{HCl} semble amplifier le caractère RLCCA.

Les sols mixtes sont homogènes et ont une structure identique aux gels précurseurs de silice pur (préparés avec $C_{si} = 1$ mol/L, $R_{HCl} = 2,5$ et $W = 10$).

Les gels sont séchés durant une semaine sous atmosphère saturée en eau à 60 °C puis pendant deux mois à atmosphère ambiante, afin d'obtenir des xérogels massifs non fissurés.

Le processus de séparation de phases peut être provoqué par un traitement thermique à 250 °C sans provoquer de cristallisation de l'oxyde d'étain. Les zones riches en étain formées par cette séparation de phase présentent une géométrie fractale avec une dimension fractale située entre 2 et 3. Le processus de séparation semble, pour des xérogels contenant 10 à 30 % d'étain, être de type décomposition spinodale. Le processus de séparation de phases dans les xérogels contenant 50 % d'étain se produit avant 250 °C et semblerait être de la germination.

Un second traitement thermique à une température plus élevée provoque la cristallisation en oxyde d'étain des zones riches en étain. La maîtrise des durées des deux traitements thermiques permet de contrôler le nombre et la taille des cristaux. Les nanocristaux les plus petits ont été obtenus sur les échantillons contenant 10 % d'étain.

Une fois que les nanocristaux sont créés, leur croissance nécessite la diffusion de l'étain au travers de la matrice de silice. Ce processus est très lent et la taille des cristaux n'augmente pas ou très peu avec la durée du traitement thermique. Ceci reste vrai même lorsque la température de traitement thermique atteint 550 °C. Après un traitement thermique à cette température, les xérogels sont transparents.

Nous avons donc réussi au cours de ces travaux à obtenir des matériaux transparents à la lumière, constitués d'une matrice de verre de silice et de nanocristaux d'oxyde d'étain dispersés dans cette matrice. La taille moyenne de ces cristaux est tout à fait compatible avec celle souhaitée pour les applications associées à la photoluminescence.

Résumé :

Ce travail est consacré à l'élaboration par voie sol-gel de verres de silice et d'oxyde d'étain nanostructurés par séparation de phases. L'étude de l'évolution microstructurale de ce matériau a été effectuée durant la gélification des sols et lors de traitements thermiques de séparation de phases et de cristallisation de l'oxyde d'étain dans les xérogels. L'essentiel des résultats expérimentaux a été obtenu au travers de campagnes de mesures de diffusion centrale des rayons X ou de diffraction des rayons X réalisées sur des sources de rayonnement synchrotron (SOLEIL et l'ESRF).

Des gels mixtes homogènes contenant jusqu'à 50% d'étain ont été obtenus. Le processus d'agrégation régissant la gélification a été identifié comme étant un mécanisme RLCCA (Reaction Limited Cluster Cluster Aggregation). La modification des différents paramètres chimiques a essentiellement un effet cinétique sur la gélification.

Après séchage, les xérogels obtenus ont été soumis à des traitements thermiques. Un prétraitement de séparation de phases à 250 °C favorise la création de nanocristaux de petite taille. A cette température la séparation de phases est lente et semble être de la décomposition spinodale pour des xérogels contenant entre 10 et 30 % d'étain. Des cristaux assez petits pour pouvoir observer des phénomènes de luminescence ont été obtenus avec un xérogel contenant 10% d'étain après un prétraitement thermique de séparation de phases et un traitement de cristallisation à 350 °C. Il est possible de rendre les xérogels transparents par un traitement thermique supplémentaire à 550 °C, ceci sans modifier la taille des nanocristaux obtenue à 350 °C.

Mots Clés : Oxyde d'étain, Silice, Sol-gel, Séparation de phases, Diffusion centrale des rayons X, Diffraction des rayons X, Microstructure

Abstract :

This work is devoted to the synthesis of silica glass containing tin oxide nanocrystals by sol-gel process. The microstructural evolution of this material has been investigated during the sol gelation and during phase separation and tin oxide crystallization thermal treatments. To carry out those studies, small angle X-ray scattering and X-ray diffraction campaigns have been conducted on synchrotron radiation sources (SOLEIL and ESRF).

Homogeneous gels containing up to 50 % of tin have been elaborated. The aggregation process governing the gelation has been identified as a RLCCA (Reaction Limited Cluster Cluster Aggregation). The modification of the different chemical parameters has mainly a kinetic effect on the gelation.

After drying, the synthesized xerogels have been treated thermally. A phase separation pretreatment at 250°C enhances the creation of small nanocrystals. At this temperature the phase separation is slow and seems to be spinodal decomposition for xerogel containing between 10 and 30 % of tin. Crystals, small enough to observe luminescent phenomena, have been obtained with xerogel containing 10 % of tin which have been treated at 250 °C for phase separation and at 350 °C for crystallization. After a treatment at 550 °C, it is possible to make the xerogel transparent without a significative modification of the nanocrystal size.

Key Words: Tin Oxide, Silica, Sol-gel, Phase separation, Small angle X ray scattering, X ray diffraction, Microstructure