

**Université de Limoges**

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,  
Énergétique (SIMME)**

**Institut de Recherche sur les Céramiques**

Thèse pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par

**Benjamin Costille**

Le 18 juillet 2019

**Nanostructuration par séparation de phases et cristallisation à  
faible température dans des oxydes amorphes élaborés par voie  
sol-gel**

Thèse dirigée par René GUINEBRETIERE et Elsa THUNE

JURY :

Président du jury

M. Laurent Cormier, Directeur de Recherche CNRS, IMPMC, Sorbonne Université

Rapporteurs

Mme Annelise Faivre, Professeure, L2C, Université de Montpellier

Mme Pauline Martinetto, Maître de Conférences, Institut Néel, Université Grenoble Alpes

Examineurs

M. Benoit Nait-Ali, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

Mme Elsa Thune, Maître de Conférences, IRCER, Université de Limoges

M. René Guinebretière, Professeur, IRCER, Université de Limoges





## Remerciements

---

Cette thèse et les travaux associés ont été réalisés au sein du laboratoire Institut de recherche sur les céramiques (IRCER, UMR 7315). À cet égard, je remercie Monsieur Thierry Chartier (ancien directeur du laboratoire) et Philippe Thomas (actuel directeur du laboratoire) pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens à remercier également la région Limousin pour le financement apporté à cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Mesdames Annelise Faivre, professeure à l'Université de Montpellier, et Pauline Martinetto, maître de conférences à l'Université de Grenoble Alpes, d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et de juger ce manuscrit de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Laurent Cormier, directeur de recherche CNRS à Sorbonne Université d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury en tant que président.

Je remercie Monsieur Benoit Nait-Ali, maître de conférences à l'Université de Limoges d'avoir jugé mon travail en tant que membre du jury.

Ces travaux de thèses ont été encadrés par Monsieur René Guinebretière, professeur à l'ENSIL-ENSCI, et Madame Elsa Thune, maître de conférences à l'ENSIL-ENSCI. Je tiens à les remercier tout particulièrement pour m'avoir offert l'opportunité de pouvoir participer à cette étude. Je les remercie également pour leur disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et leurs différents conseils qu'ils m'ont apportés et qui m'ont permis de mener à bien ces travaux.

Je tiens à remercier Mesdames Nathalie Boudet et Isabelle Morfin de l'ESRF de Grenoble, pour leur accueil et leur aide pour les réglages de la ligne BM02 préalables à l'acquisition des expériences de diffusion et de diffraction des rayons X. Je remercie également Frédéric Pailloux de l'institut Pprime de Poitiers pour son aide en microscopie électronique en transmission.

Je remercie Messieurs Pascal Tristant et Christophe Chazelas pour leur accompagnement pédagogique dans le cadre de la mission d'enseignement au sein de l'équipe Matériaux de l'ENSIL-ENSCI ainsi que toute l'équipe pour leur accueil et leur bonne humeur.

Merci également à l'ensemble du personnel technique et administratif de l'IRCER et de l'ENSIL-ENSCI pour m'avoir aidée à résoudre les différents problèmes qui peuvent survenir au cours d'une thèse.

Je tiens à remercier mes collègues de laboratoire et plus particulièrement mes collègues de bureau : Caroline Matringe, Jérôme Lelièvre, Virginie Théry, Vincent Lasseur et Khaoula Lebdioua pour tous les bons moments passés au laboratoire et qui m'ont permis de travailler dans une bonne ambiance et mener à bien ces travaux dans la bonne humeur ! Merci également à Nathalie Annonay, Sarah Benrokia, et Alexandre Bacouel, qui ont effectué leur stage de Master ou PFE en lien avec mon sujet de thèse.

Je voudrais remercier Léna Chénais pour son soutien tout au long de cette thèse et notamment pendant la rédaction. J'espère pouvoir la soutenir autant qu'elle l'a fait lorsque ce sera son tour. Je remercie également les cadres et mes amis de la 5 en particulier Olivier, Nicolas, Filou qui m'ont soutenu au cours de ces années.

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



## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>





## Table des matières

Introduction .....	21
Chapitre I. Revue bibliographique .....	23
I.1. Matériaux céramiques nanostructurés .....	23
I.1.1. Présentation .....	23
I.1.2. Effets de confinement .....	25
I.1.3. Élaboration de matériaux nanostructurés .....	27
I.2. Procédé sol-gel .....	28
I.2.1. Étapes de la synthèse .....	29
I.2.1.1. Description des processus de gélification .....	32
I.2.1.1.1. Modèle particules – amas .....	33
I.2.1.1.2. Modèle amas – amas .....	33
I.2.1.2. Paramètres influençant le processus de gélification .....	34
I.2.2. Vieillessement du gel .....	37
I.2.3. Lavage des gels .....	38
I.2.4. Séchage du gel .....	38
I.2.4.1. Différents modes de séchage de gel .....	38
I.2.4.1.1. Séchage hypercritique : obtention d'aérogels .....	38
I.2.4.1.2. Séchage en conditions normales : obtention de xérogels .....	39
I.2.4.2. Origines des contraintes lors du séchage .....	40
I.2.4.3. Étapes de séchage .....	41
I.2.5. Conclusion sur le procédé sol-gel .....	43
I.3. Processus de séparation de phases et cristallisation .....	44
I.3.1. Phénomènes de séparation de phases .....	44
I.3.1.1. Décomposition spinodale .....	45
I.3.1.2. Théorie classique de la nucléation .....	48
I.3.1.3. Mûrissement d'Ostwald .....	51
I.3.1.4. Alternatives à la théorie classique de la nucléation .....	51
I.3.2. Cristallisation .....	52
I.4. Conclusion .....	53
Chapitre II. Méthodes expérimentales .....	55
II.1. Diffusion et diffraction des rayons X .....	55
II.1.1. Sources de rayonnement synchrotron et dispositifs expérimentaux des lignes de lumière associées .....	55
II.1.1.1. Montage pour les mesures <i>ex situ</i> de diffraction des rayons X .....	56
II.1.1.2. Montage pour la mesure <i>in situ</i> couplée de diffusion centrale et de diffraction des rayons X .....	57
II.1.2. Traitements des données .....	59
II.1.2.1. Diffraction des rayons X .....	59
II.1.2.2. Méthode d'affinement de Rietveld .....	59
II.1.2.3. Utilisation de la méthode de Rietveld dans le cas de matériaux amorphes .....	61
II.1.2.4. Cinétiques de transition de phases .....	62
II.1.3. Diffusion centrale des rayons X (DCRX) .....	65
II.1.3.1. Théorie de la diffusion centrale des rayons X .....	65
II.1.3.2. Organisation structurale de xérogels polymériques .....	67
II.1.3.3. Modélisation des diagrammes associés aux xérogels polymériques .....	69

II.1.3.4. Suivi du processus de séparation de phases dans un gel polymérique .....	70
II.2. Microscopie électronique en Transmission (MET) .....	71
II.2.1. Caractéristiques du microscope .....	72
II.2.2. Préparation des lames minces .....	72
II.2.3. Formation des images .....	73
II.2.4. Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie .....	74
II.3. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG) .....	74
II.4. Conclusion .....	75
Chapitre III. Élaboration des gels et xérogels .....	77
III.1. Matériaux à base d'oxyde d'étain .....	77
III.1.1. Structure de l'oxyde d'étain .....	77
III.1.2. Applications .....	78
III.1.3. Système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	78
III.2. Élaboration de xérogels mixtes $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	79
III.2.1. Gélification des précurseurs de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	81
III.2.1.1. Influence de la concentration en étain .....	81
III.2.2. Séchage des gels mixtes $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	83
III.3. Étude du lavage des gels .....	84
III.3.1. Procédures expérimentales utilisées .....	84
III.3.1.1. Élaboration des échantillons étudiés .....	84
III.3.1.2. Choix des solutions utilisées pour le lavage .....	84
III.3.1.3. Quantification de l'extraction d'acide par conductimétrie .....	86
III.3.1.4. Évolution de l'efficacité du lavage .....	87
III.3.1.5. Saturation de la solution de lavage .....	89
III.3.2. Influence de la durée de vieillissement du gel sur la désacidification .....	92
III.3.3. Évolution du front de propagation de la solution de lavage au sein du gel .....	93
III.4. Étude du séchage des gels .....	95
III.4.1. Mise en évidence des différentes étapes de séchage .....	95
III.4.2. Influence de la surface en contact avec l'atmosphère de séchage .....	97
III.4.3. Influence du lavage sur le séchage des xérogels .....	100
III.4.3.1. Influence de la composition des solutions .....	100
III.4.3.2. Influence du renouvellement de la solution .....	101
III.4.4. Influence du rapport de forme .....	102
III.5. Conclusion .....	103
Chapitre IV. Séparation de phases et cristallisation dans les xérogels .....	105
IV.1. Introduction .....	105
IV.2. Étude <i>ex situ</i> de la cristallisation .....	105
IV.2.1. Étude qualitative de la cristallisation <i>ex situ</i> .....	105
IV.2.2. Simulation des diagrammes de diffusion aux grands angles .....	106
IV.2.2.1. Simulation d'un diagramme obtenu à partir d'un xérogel précurseur de silice pure .....	107
IV.2.2.2. Simulation d'un diagramme obtenu pour un xérogel non cristallisé contenant 10 % d'étain .....	108
IV.2.2.3. Simulation d'un diagramme obtenu à partir d'un xérogel cristallisé contenant 10 % d'étain .....	109
IV.2.3. Étude quantitative de la cristallisation <i>ex situ</i> .....	111
IV.3. Étude couplée de diffusion centrale et de diffraction <i>in situ</i> .....	117



IV.3.1. Préparation des échantillons .....	117
IV.3.2. Séparation de phases dans les xérogels mixtes.....	117
IV.3.2.1. Étude de la stabilité de la matrice de silice .....	118
IV.3.2.2. Étude qualitative de la séparation de phases.....	119
IV.3.2.3. Analyse quantitative de la séparation de phases .....	122
IV.3.2.3.1. Modélisation des courbes de diffusion centrale des xérogels mixtes ...	122
IV.3.2.3.2. Influence de la cinétique de montée en température .....	125
IV.3.3. Observations complémentaires par microscopie électronique en transmission	127
IV.3.4. Cristallisation dans les xérogels mixtes .....	128
IV.3.4.1. Étude qualitative de la cristallisation .....	128
IV.3.4.1.1. Influence de la température.....	128
IV.3.4.1.2. Influence de la composition .....	130
IV.3.4.2. Étude quantitative de la cristallisation du xérogel contenant 10 % d'étain ..	132
IV.3.4.3. Influence de la composition sur la cinétique de cristallisation.....	138
IV.3.4.4. Comparaison avec l'expérience <i>ex situ</i> .....	139
IV.4. Conclusion.....	142
Conclusion générale.....	143
Références bibliographiques .....	145



## Table des illustrations

<b>Figure I-1</b> : représentation par Palmonari [01] des différentes céramiques techniques et leurs domaines d'applications associés.....	24
<b>Figure I-2</b> : représentation schématique de l'effet de la diminution de la taille des cristaux sur la structure de bande et par conséquent de la modification de la longueur d'onde réémise. .	26
<b>Figure I-3</b> : illustration des différentes techniques de fabrication suivant les approches bottom-up ou top-down d'après [27]. .....	27
<b>Figure I-4</b> : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse des alcoxydes $M(OR)_n$ en milieu neutre. ....	30
<b>Figure I-5</b> : mécanisme réactionnel d'alcoxolation [32]. .....	31
<b>Figure I-6</b> : mécanisme réactionnel d'oxolation [32]. .....	32
<b>Figure I-7</b> : photo d'un chou de Romanesco présentant une structure fractale pour illustrer le concept de fractalité dans la nature. ....	33
<b>Figure I-8</b> : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [32]. ....	36
<b>Figure I-9</b> : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ [32]. .....	37
<b>Figure I-10</b> : représentation schématique du phénomène de synérèse ayant lieu lors de la condensation des groupements -OR et -OH qui contracte le réseau, expulsant le liquide contenu à l'intérieur du gel. ....	37
<b>Figure I-11</b> : diagramme d'état d'un corps pur. Le séchage hypercritique correspond au passage de la phase de l'état liquide (a) vers le domaine hypercritique (b) pour ensuite passer à l'état gazeux (c). ....	39
<b>Figure I-12</b> : schéma des différentes structures obtenues en fonction du séchage à partir d'un sol qui a ensuite gélifié : <b>(a)</b> séchage en conditions hypercritiques menant à un aérogel, <b>(b)</b> séchage en conditions normales menant à un xérogel.....	40
<b>Figure I-13</b> : illustration de l'évolution du rayon de courbure du liquide présent dans les capillaires au cours de la première étape de séchage. <b>Cas 1</b> : avant séchage ; <b>Cas 2</b> : début du séchage, le liquide s'évapore et la taille des pores diminue ; <b>Cas 3</b> : fin de la première étape de séchage lorsque la taille des pores est égale au diamètre du disque de courbure du ménisque du liquide. ....	42
<b>Figure I-14</b> : présentation des différentes étapes ayant lieu au cours du séchage : <b>(a)</b> modèle de Ford [61] ; <b>(b)</b> données expérimentales de Hench et Wilson [63]. ....	43
<b>Figure I-15</b> : exemple de variation de l'énergie libre du système et lien avec la lacune de miscibilité (en bleue).....	45
<b>Figure I-16</b> : représentation schématique des différents processus de diffusion associés au mécanisme de germination/croissance (à gauche) et au mécanisme de décomposition spinodale (à droite) (d'après [67]). ....	48
<b>Figure I-17</b> : comparaison énergétique entre la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. ....	51

<b>Figure I-18</b> : représentation schématique du mûrissement d'Ostwald de la dissolution des petits cristaux au profit des cristaux de tailles plus importantes. ....	51
<b>Figure II-1</b> : représentation schématique d'une installation synchrotron [86]. ....	56
<b>Figure II-2</b> : photographie du goniomètre de la ligne DIFFABS utilisé pour les mesures <i>ex situ</i> . ....	56
<b>Figure II-3</b> : schéma des éléments constituant l'optique de la ligne de lumière BM02 à l'ESRF [88]. ....	57
<b>Figure II-4</b> : schéma (a) et photographie (b) du montage d'acquisition simultanée de la diffraction et de la diffusion centrale des rayons X sur la ligne D2AM à l'ESRF. ....	58
<b>Figure II-5</b> : photographie du porte-échantillons chauffant utilisé pour les mesures <i>in situ</i> de diffusion centrale et aux grands angles de rayons X. ....	58
<b>Figure II-6</b> : exemples de diffractogrammes : (a) silice pure amorphe et (b) matériau partiellement amorphe composé d'une matrice de silice amorphe et de cristaux nanométriques de SnO <sub>2</sub> . ....	61
<b>Figure II-7</b> : représentation schématique de la courbe de l'évolution d'une transformation d'une phase $\alpha$ (en jaune) en une phase $\beta$ (en rouge). ....	63
<b>Figure II-8</b> : évolution du taux de cristallisation en fonction des paramètres n et k : (a) influence de l'exposant n à k constant (k = 1), (b) influence de k lorsque n est constant (n = 1). ....	64
<b>Figure II-9</b> : évolution du taux de cristallisation en fonction des paramètres d et m : (a) influence de l'index de dimensionnalité d à m et k constant (m = 0 et k = 1), (b) influence de l'index de germination m lorsque n et k sont constants (d = 1 et k = 1). ....	65
<b>Figure II-10</b> : schéma représentant le principe de la diffusion centrale des rayons X. ....	66
<b>Figure II-11</b> : représentation d'un diagramme obtenu par diffusion centrale des rayons X à partir d'un groupe d'objets fractals et des différents domaines associés. ....	68
<b>Figure II-12</b> : schéma du fonctionnement du microscope électronique en transmission en modes image et diffraction [138]. ....	72
<b>Figure II-13</b> : image MEB d'une lame mince préparée au FIB. ....	73
<b>Figure II-14</b> : schéma des composants du Setsys Evolution utilisé lors des analyses thermogravimétriques. ....	75
<b>Figure III-1</b> : représentation de la maille élémentaire de la cassitérite dans des conditions normales de pression et de température. ....	78
<b>Figure III-2</b> : identification des éléments activateurs (en bleu) pouvant présenter des propriétés de photoluminescence lorsqu'ils sont présents dans un réseau d'éléments hôtes (en vert) (d'après [152]). ....	79
<b>Figure III-3</b> : schéma d'élaboration de xérogels mixtes. ....	80
<b>Figure III-4</b> : influence de la concentration en étain introduite dans les gels mixtes pour un R <sub>HCl</sub> = 2,25 sur le nombre de morceaux de xérogels mixtes obtenus à partir d'un unique sol. « Teflon uniquement » représente les échantillons élaborés dans un récipient en Teflon,	

« Total » représente la somme des échantillons élaborés dans un récipient en Teflon ou dans un récipient en verre. ....	82
<b>Figure III-5</b> : évolution du paramètre M en fonction de la concentration en étain pour des gels élaborés dans des récipients en Teflon avec des $R_{HCl}$ différents (2,25 et 6). ....	83
<b>Figure III-6</b> : dispositif de séchage utilisé dans les travaux de thèse de Dumoulin [135]. ....	84
<b>Figure III-7</b> : photographies des xérogels obtenus en fonction de la composition de la solution de lavage contenant des proportions variables d'eau et d'isopropanol. (a) 100 % d'eau, (b) 75 % d'eau, (c) 50 % d'eau, (d) 25 % d'eau et (e) 0 % d'eau. ....	85
<b>Figure III-8</b> : évolution du paramètre M en fonction de la proportion d'eau présente dans la composition des solutions de lavage. ....	85
<b>Figure III-9</b> : courbes d'étalonnages conductimétriques en fonction de la concentration en acide chlorhydrique des différentes solutions de lavage. ....	87
<b>Figure III-10</b> : évolution de la proportion d'acide retirée ( $KHCl_{sol}/KHCl_{gel}$ ) en fonction de la durée de lavage et de la nature de la solution de lavage. ....	88
<b>Figure III-11</b> : évolution de la quantité d'acide retirée par rapport à la quantité d'acide introduite ( $Klav_{sol}/K_{sol}$ ) en fonction de la durée de lavage et du nombre de lavages. ....	89
<b>Figure III-12</b> : évolution de la proportion d'acide retirée d'un gel lavé 24 heures par une solution contenant 50% d'eau et 50 % d'isopropanol. ....	90
<b>Figure III-13</b> : modélisation par deux modèles cinétiques (du 1 <sup>er</sup> ordre et du 2 <sup>ème</sup> ordre) de l'évolution de la concentration molaire en acide chlorhydrique de la solution de lavage au contact d'un gel pendant 24 heures par une solution contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol. En insert, nous avons extrapolé ces courbes jusqu'à la durée nécessaire pour atteindre la saturation. ....	91
<b>Figure III-14</b> : évolution du pourcentage d'acide retiré à chaque fin de cycle de lavage de 24 h et du pourcentage retiré cumulé d'un gel lavé par cycle de 24 heures par une solution contenant 50% d'eau et 50 % d'isopropanol. ....	92
<b>Figure III-15</b> : évolution de la quantité de chlore retiré lors d'un lavage de 30 min sur des gels vieillis 1 heure, 24 heures et 96 heures. ....	93
<b>Figure III-16</b> : exemple d'évolution du front de propagation de la solution de lavage colorée au sein d'un gel de silice de 12 ml. ....	94
<b>Figure III-17</b> : évolution de la distance parcourue par les différentes solutions de lavage en fonction de la durée du lavage. ....	94
<b>Figure III-18</b> : courbe représentant l'évolution de la masse relative $m/m_0$ du gel en fonction de la durée de traitement thermique isotherme à 60 °C. ....	96
<b>Figure III-19</b> : évolution de la vitesse d'évaporation du gel vieilli 24 h à 60 °C en fonction de la durée de traitement thermique à 60 °C. ....	97
<b>Figure III-20</b> : schémas des dispositifs de séchage utilisés : à gauche récipient partiellement fermé à l'aide d'un couvercle troué, à droite récipient non obstrué. ....	98
<b>Figure III-21</b> : évolution de la perte de masse <i>in situ</i> lors d'un séchage isotherme à 60 °C d'un gel de 50 mL en fonction de l'aire de la surface en contact avec l'atmosphère de séchage. ....	98

<b>Figure III-22</b> : photographies des xérogels obtenus après séchage à 60 °C. A gauche xérogel ayant une surface de séchage de 30 cm <sup>2</sup> et à droite avec une surface de 0,2 cm <sup>2</sup> . (La taille d'un carreau est de 5 x 5 mm).....	99
<b>Figure III-23</b> : influence de la vitesse d'évaporation en fonction du temps suivant la surface d'échange avec l'atmosphère de séchage.....	100
<b>Figure III-24</b> : influence de la composition de la solution de lavage utilisée sur (a) l'évolution de la masse relative et (b) sur la vitesse d'évaporation au cours de la durée de séchage à 50 °C.....	101
<b>Figure III-25</b> : Évolution de la perte de masse lors d'un séchage isotherme à 50 °C pour un gel lavé une fois 30 minutes et un gel identique lavé deux fois 30 minutes.....	102
<b>Figure IV-1</b> : évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la durée de traitement à 350 °C de xérogels mixtes contenant 10 % d'étain et prétraités <i>ex situ</i> 26 h à 250 °C.....	106
<b>Figure IV-2</b> : modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel précurseur de silice traité 24 heures à 190 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée dans l'insert.....	107
<b>Figure IV-3</b> : comparaison des diagrammes de diffusion d'un xérogel précurseur de silice et d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traités 24 heures à 190 °C.....	108
<b>Figure IV-4</b> : modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 24 heures à 190 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée dans l'insert. .....	109
<b>Figure IV-5</b> : modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 24 heures à 190 °C et 3 heures à 350 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée en insert.....	110
<b>Figure IV-6</b> : décomposition de la courbe calculée en une somme de la contribution de la partie amorphe au signal de diffusion et de la contribution de la partie cristallisée. ....	110
<b>Figure IV-7</b> : affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction obtenus à partir d'un xérogel contenant 10 % d'étain après 0,5 heure et 16 heures de traitement thermique à 350 °C. Les courbes grise et noire correspondent aux courbes calculées avec respectivement 4,6 % et 2 % d'étain dans la phase amorphe.....	111
<b>Figure IV-8</b> : comparaison des diagrammes de diffraction obtenus après 16 heures de traitement à 350 °C de xérogels mixtes contenant 10 % d'étain en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C. ....	112
<b>Figure IV-9</b> : tracé d'Avrami du taux de phase cristallisée au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.....	113
<b>Figure IV-10</b> : évolution du taux de cristallisation au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.....	113
<b>Figure IV-11</b> : évolution de la taille moyenne des cristaux de SnO <sub>2</sub> au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.....	114
<b>Figure IV-12</b> : évolution de la vitesse de cristallisation durant le traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.....	115

<b>Figure IV-13</b> : image MET d'un cristal de SnO <sub>2</sub> obtenus dans un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 10 heures à 350 °C après un prétraitement de 26 heures à 250 °C.....	116
<b>Figure IV-14</b> : étapes d'élaboration des échantillons pour l'expérience de diffusion <i>in situ</i> . Exemple d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain (a) après séchage, (b) après polissage et (c) après les traitements thermiques <i>in situ</i> . .....	117
<b>Figure IV-15</b> : évolution de l'intensité diffusée par un xérogel précurseur de silice pure en fonction de la température de traitement. ....	118
<b>Figure IV-16</b> : exemple de modélisation avec trois niveaux de la courbe de diffusion obtenue <i>in situ</i> à 190 °C pour un xérogel précurseur de silice pure.....	119
<b>Figure IV-17</b> : intensité diffusée <i>in situ</i> à 170 °C par des xérogels mixtes contenant 0%, 4%, 10 % et 14 % d'étain.....	120
<b>Figure IV-18</b> : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles d'un xérogel contenant 10 % d'étain lors d'un traitement thermique de la température ambiante jusqu'à 190 °C (avant 174 °C aucune évolution notable n'est observée).....	120
<b>Figure IV-19</b> : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles d'un xérogel contenant 10 % d'étain lors d'un traitement thermique de la température ambiante jusqu'à 190 °C.....	121
<b>Figure IV-20</b> : évolution de l'intensité diffusée lors de l'isotherme à 190 °C d'un échantillon contenant 10 % d'étain (a) aux grands angles et (b) aux petits angles. ....	122
<b>Figure IV-21</b> : exemple de modélisation avec trois niveaux de la courbe de diffusion obtenue à 174 °C d'un xérogel contenant 10 % d'étain. ....	123
<b>Figure IV-22</b> : exemple de modélisation avec quatre niveaux de la courbe de diffusion obtenue <i>in situ</i> après séparation de phases à 190 °C d'un xérogel contenant 10 % d'étain. ....	124
<b>Figure IV-23</b> : évolution, lors de la montée en température d'un xérogel contenant 10 % d'étain, de la dimension fractale des différents types d'agrégats comparée à celle des agrégats présents au sein des xérogels de silice pure.....	125
<b>Figure IV-24</b> : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles par un xérogel contenant 10 % d'étain et traité thermiquement de la température ambiante jusqu'à 190 °C (a) ou 225 °C (b).....	126
<b>Figure IV-25</b> : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles par un xérogel contenant 10 % d'étain et traité thermiquement de la température ambiante jusqu'à 190 °C (a) ou 225 °C (b).....	126
<b>Figure IV-26</b> : (a) image MET d'un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 1 heure à 190 °C, (b) transformée de Fourier de l'image (a), (c) cliché de diffraction électronique correspondant. ....	127
<b>Figure IV-27</b> : (a) image HAADF d'un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 1 heure à 190 °C (b) image HAADF de la zone encadrée en rouge sur l'image (a). Les images (c) et (d) représentent respectivement la répartition de l'étain et du silicium. Les pixels des images (c) et (d) ont une taille de 2,5 nm x 2,5 nm. ....	128
<b>Figure IV-28</b> : évolution <i>in situ</i> de l'intensité diffusée aux grands angles par des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain lors de traitements thermiques isothermes à : (a) 190 °C (sans	

traitement préalable), (b) 225 °C (sans traitement préalable), (c) 315 °C (après 24 heures à 225 °C) et (d) 350 °C (après 24 heures à 190 °C). .....	129
<b>Figure IV-29</b> : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain lors de traitements thermiques isothermes à (a) 190 °C, (b) 225 °C, (c) 315 °C et (d) 350 °C.....	130
<b>Figure IV-30</b> : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles lors d'un traitement thermique à 315 °C pour des xérogels mixtes contenant (a) 4 %, (b) 10 % et (c) 14 % d'étain. ....	131
<b>Figure IV-31</b> : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles lors d'un traitement thermique à 315 °C pour des xérogels mixtes contenant (a) 4 %, (b) 10 % et (c) 14 % d'étain. ....	132
<b>Figure IV-32</b> : évolution des courbes de diffusion aux grands angles au cours d'un traitement thermique isotherme de 350 °C d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et préalablement traité 24 heures à 190 °C.....	133
<b>Figure IV-33</b> : évolution des courbes de diffusion aux grands angles au cours de la première heure d'un traitement thermique isotherme de 350 °C d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et préalablement traité 24 heures à 190 °C. ....	134
<b>Figure IV-34</b> : évolution de la taille moyenne des cristaux de SnO <sub>2</sub> lors de la cristallisation durant une isotherme à 350 °C, de xérogels contenant 10 % d'étain prétraités thermiquement 24 heures à 190 °C ou 225 °C.....	134
<b>Figure IV-35</b> : tracés d'Avrami obtenus à partir de l'évolution de la cristallinité à 350 °C de xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités 24 heures à 190 °C ou 225 °C. ....	135
<b>Figure IV-36</b> : évolution du taux de cristallisation suivi par diffusion aux grands angles au cours de la durée de traitement <i>in situ</i> à 350 °C en fonction de la température de prétraitement. ....	135
<b>Figure IV-37</b> : modélisation d'une courbe de diffusion des rayons X aux petits angles obtenue à partir d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 9 heures à 350 °C et contribution de chaque type d'entités diffusantes. ....	136
<b>Figure IV-38</b> : évolution de la dimension fractale des cristaux de SnO <sub>2</sub> formés lors du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la température du prétraitement thermique. ....	137
<b>Figure IV-39</b> : évolution du rayon de giration des cristaux formés lors du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la température du prétraitement thermique. ....	138
<b>Figure IV-40</b> : comparaison de l'évolution de la cristallinité à 350 °C en fonction du type d'expérience (en bleu : <i>ex situ</i> , en noire : <i>in situ</i> ) pour des xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités thermiquement 24 heures à 250 °C (en bleu) ou 190 °C (en noire).....	139
<b>Figure IV-41</b> : comparaison de l'évolution de la cristallinité à 350 °C en fonction du type d'expérience (en bleu : <i>ex situ</i> , en noire : <i>in situ</i> ) pour des xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités thermiquement durant 24 heures à 250 °C (en bleu) ou 190 °C (en noire).....	140



**Figure IV-42** : évolution de la taille moyenne des cristaux formés au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la température de prétraitement : 250 °C dans le cas du traitement *ex situ* (en bleu) et 190 °C dans le cas du traitement *in situ* (en noir).....141

**Figure IV-43** : évolution de la quantité de cristaux formés au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la température de prétraitement : 250 °C dans le cas du traitement *ex situ* (en bleu) et 190 °C dans le cas du traitement *in situ* (en noir). .....141



## Table des tableaux

---

<b>Tableau I-1</b> : synthèse récapitulative des différents modèles des processus de gélification des gels polymériques.....	34
<b>Tableau I-2</b> : charges partielles positives de l'atome métallique de quelques alcoxydes (d'après [38]). .....	35
<b>Tableau III-1</b> : vitesses moyennes de propagation des solutions de lavage à l'intérieur d'un gel de silice de 12 mL pour un taux $R_{HCl}$ de 2,25. ....	95
<b>Tableau III-2</b> : évolution de l'état des xérogels après un séchage à 60 °C en fonction du rapport de forme.....	102
<b>Tableau IV-1</b> : évolution de la quantité de cristaux formés par $cm^3$ au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C. ....	115
<b>Tableau IV-2</b> : valeurs obtenues après 9 heures de traitement à 350 °C du taux de cristallisation maximal, coefficients et constantes d'Avrami en fonction du pourcentage d'étain introduit dans des xérogels prétraités thermiquement 24 heures à 190 °C.....	138



## Introduction

---

Les propriétés physiques (mécaniques, électriques, optiques ou magnétiques) sont directement liées à la nature chimique des éléments qui composent les matériaux mais aussi à la structure interatomique des phases qui constituent ces matériaux. Il est cependant bien connu que lorsque les cristaux qui constituent les matériaux ont des tailles nanométriques, ces propriétés sont très largement modifiées et ceci explique l'engouement pour l'étude des matériaux nanostructurés. Pour obtenir ce type de matériaux et les propriétés associées, il est nécessaire de contrôler leur élaboration et notamment la quantité et la taille des entités nanométriques formées.

Au sein du groupe de recherche « nanostructures et précurseurs céramiques » de l'Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER, UMR CNRS 7315), la réalisation de matériaux nanostructurés s'appuie notamment sur l'élaboration de matériaux amorphes par voie sol-gel, et 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 amorphe. Le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux homogènes et amorphes à basses températures qui sont habituellement obtenus par fusion à hautes températures de matières premières. À l'aide de traitements thermiques à basse température, il est possible de favoriser des phénomènes d'organisation de la matière au sein de ces matériaux amorphes. Dans ces travaux, nous nous sommes intéressés au système silice – oxyde d'étain ( $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ ) car ce type de matériaux peut présenter des propriétés optiques intéressantes telle que la luminescence lorsque la taille des cristaux de  $\text{SnO}_2$  est proche de quelques nanomètres. Cependant, les travaux que nous avons développés sont entièrement consacrés à l'étude des évolutions microstructurales à cette échelle nanométrique et ne concernent en rien la mesure de propriétés optiques.

La synthèse de gels homogènes à l'échelle moléculaire dans un système multicationique est particulièrement délicate. En effet, il est nécessaire d'harmoniser les vitesses des réactions des différents précurseurs cationiques pour que la gélification mène à l'obtention d'un gel homogène. En particulier, dans le cas de la synthèse de gels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , il convient d'accélérer l'hydrolyse et la condensation de l'alcoxyde précurseur de silice par l'ajout d'acide chlorhydrique. Or, cette importante quantité d'acide introduite, en plus de provoquer la présence d'atomes de chlore dans l'échantillon, favorise l'apparition d'une porosité nanométrique qui peut influencer fortement les processus de séparation de phases qui se produisent lors de traitements thermiques ultérieurs. Le séchage contrôlé des gels humides permet d'obtenir des xérogels massifs mais cette étape est très délicate car si elle est mal maîtrisée, elle conduit à une fissuration et à la rupture du gel. L'obtention d'échantillons monolithiques de grande taille (typiquement centimétrique) compatible avec les applications visées est donc délicate.

Le processus de séparation de phases peut être provoqué par un traitement thermique sans induire de cristallisation de l'oxyde d'étain. Un second traitement thermique à une température plus élevée provoque la cristallisation en oxyde d'étain des zones riches en étain. La maîtrise des températures et des durées de ces deux traitements thermiques permet de contrôler le nombre et la taille des cristaux. La cristallisation des nanocristaux à partir de matériaux amorphes est un processus typique des matériaux hors équilibre et la taille moyenne des nanocristaux et leur nombre sont donc fortement liés non seulement à la température et à la durée des traitements thermiques, mais aussi à l'état initial thermodynamique du matériau. L'analyse fine des processus de séparation de phases et de cristallisation ont été réalisées au

moyen notamment de mesures de diffusion et diffraction du rayonnement X issu de sources synchrotron.

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui permet de rappeler les bases nécessaires à la compréhension de l'étude. Il aborde les notions relatives au développement et aux propriétés des matériaux nanostructurés, au procédé sol-gel et aux phénomènes de séparation de phases et de cristallisation.

Les méthodes de caractérisation utilisées et les équipements associés sont présentés dans le second chapitre. Il s'agit notamment de la diffusion centrale et de la diffraction des rayons X réalisées à l'aide de sources synchrotrons.

Le troisième chapitre, après une présentation de l'élaboration par voie sol-gel de xérogels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , est dédié à l'étude d'un processus de lavage et à l'optimisation des conditions de séchage. Cette étude a deux objectifs. Le premier est de montrer la pertinence de l'utilisation d'une étape de lavage des gels par une solution pour extraire des espèces présentes dans le gel. Le second objectif est d'optimiser le séchage des gels afin de réduire leur fissuration pour obtenir des échantillons monolithiques de grande taille.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit présente l'étude *ex situ* et *in situ* par diffusion centrale et diffraction des rayons X des phénomènes de séparation de phases et de cristallisation au sein des xérogels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  dans le but de contrôler la quantité et la taille des cristaux d'oxyde d'étain dans une matrice amorphe de silice.

## Chapitre I. Revue bibliographique

---

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse portent sur l'élaboration de matériaux nanostructurés contenant des nanocristaux d'oxyde d'étain. L'objectif de ce chapitre est de présenter l'état de l'art et les différentes notions nécessaires à la compréhension du sujet. Afin d'étudier les phénomènes de séparation de phases et de cristallisation, il est nécessaire que les matériaux soient homogènes et amorphes après élaboration. Tous les matériaux étudiés au cours de nos travaux ont été synthétisés par la méthode sol-gel, qui ne nécessite pas l'utilisation de températures élevées et permet d'obtenir des matériaux amorphes et homogènes à l'échelle moléculaire. Pour aborder ces différents aspects, ce chapitre est décomposé en trois parties.

La première partie est dédiée à la description de ce que sont les matériaux céramiques nanostructurés ainsi que certaines des propriétés qui découlent de du caractère nanométrique de leur microstructure. Ensuite, les différentes approches d'élaboration, permettant l'obtention de ces matériaux, seront décrites.

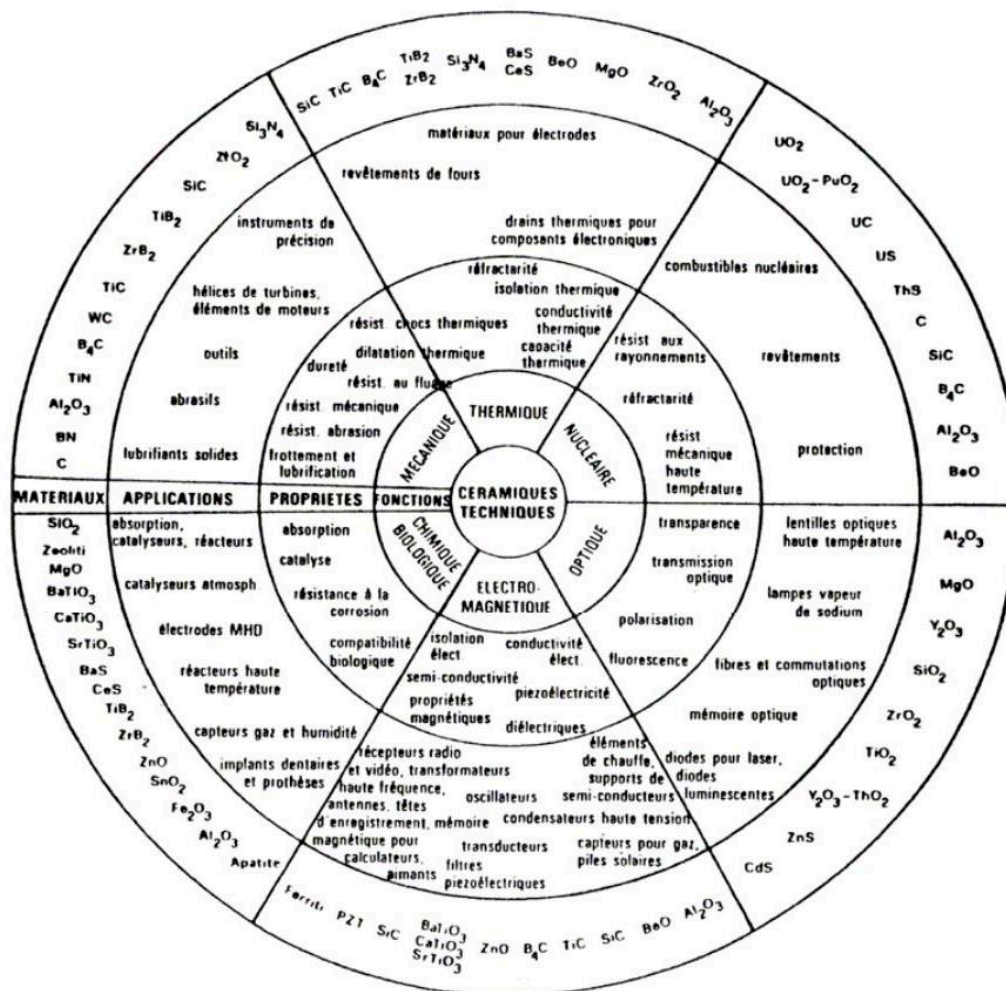
La deuxième partie de ce chapitre porte sur la description du procédé sol-gel qui permet, malgré le caractère réfractaire des composés concernés, leur synthèse à basse température et conduit souvent à l'obtention d'entités nanométriques. Ce sera l'occasion d'aborder l'influence des différents paramètres d'élaboration sur la microstructure du matériau. Enfin, nous décrirons de façon plus détaillée les étapes de lavage et de séchage du gel, qui sont essentielles pour obtenir des objets massifs sans fissurations et de dimensions importantes.

La troisième et dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la description des processus de séparation de phases et de cristallisation. En effet, dans le cadre de cette thèse, ces phénomènes initiés par des traitements thermiques sur les xérogels élaborés par le procédé sol-gel tiennent une place centrale dans le processus menant à l'obtention de matériaux nanostructurés.

### I.1. Matériaux céramiques nanostructurés

#### I.1.1. Présentation

Les céramiques sont des matériaux inorganiques et non métalliques obtenus après des traitements thermiques et sont constitués de phases cristallisées ou amorphes. Elles sont traditionnellement connues depuis des siècles grâce à la poterie et à l'art de la table. Or depuis quelques décennies, elles suscitent un engouement certain pour de nouvelles applications. Ces matériaux céramiques nouveaux se démarquent des céramiques traditionnelles par leurs propriétés qui sortent des champs d'applications classiques. Les domaines où elles sont utilisées sont nombreux, d'autant plus que leurs compositions sont variées. La **Figure I-1** présente des exemples d'oxydes utilisés dans les céramiques et leurs propriétés associées.



**Figure I-1 :** représentation par Palmonari [01] des différentes céramiques techniques et leurs domaines d'applications associés.

Les matériaux nanostructurés quant à eux regroupent l'ensemble des matériaux constitués totalement ou partiellement d'entités dont au moins une dimension est comprise entre 1 et 100 nm. Ils possèdent des propriétés spécifiques du fait de leur taille nanométrique. Ce sont ces effets liés à la taille nanométrique et associée à la miniaturisation des systèmes électroniques qui ont conduit à l'engouement et au développement des matériaux nanostructurés.

En effet, les matériaux classiques de type céramiques ou métalliques sont constitués d'entités de grandes dimensions qui possèdent un très grand nombre d'atomes dans les trois dimensions de l'espace. Ce caractère tridimensionnel infini d'atomes permet d'affirmer que ces matériaux sont continus à l'échelle macroscopique, ce qui permet de simplifier les modèles théoriques et de prédire les propriétés optiques, thermiques, mécaniques, électriques et magnétiques à partir de la connaissance de la composition et de l'organisation interatomique. Dans le cas des nanomatériaux, les nanoparticules ayant une taille extrêmement faible possèdent des surfaces contenant un nombre significatif d'atomes par rapport à celui de leur volume. L'importance de la surface par rapport au volume modifie alors fondamentalement leurs propriétés. Les nanomatériaux présentent donc des applications directement en lien avec leur taille. En effet, il apparait, du fait de la taille nanométrique, des effets de confinement qui sont décrits dans le paragraphe suivant I.1.2.



### I.1.2. Effets de confinement

La modification de la taille des entités jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne la modification des propriétés des matériaux nanostructurés par rapport aux matériaux ne contenant pas d'entité nanométrique. Ces nouvelles propriétés que l'on trouve dans les nanomatériaux ont plusieurs origines telles que, comme on l'a déjà dit, la quantité d'atomes en surface, mais aussi l'énergie de surface et la réduction de la densité de défauts. L'influence de la taille des entités considérées en fonction de la nature des propriétés mécanique, optique, électrique et magnétique est décrite dans les paragraphes suivants.

Les propriétés **mécaniques** sont affectées par la diminution des tailles à une échelle nanométrique. Lorsque la taille des particules diminue, la contrainte à la déformation augmente. Cet effet est décrit par la loi de Hall-Petch [02, 03] qui relie la taille des particules à la contrainte élastique limite  $\sigma_y$  par la relation **(I.1)** :

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \text{(I.1)}$$

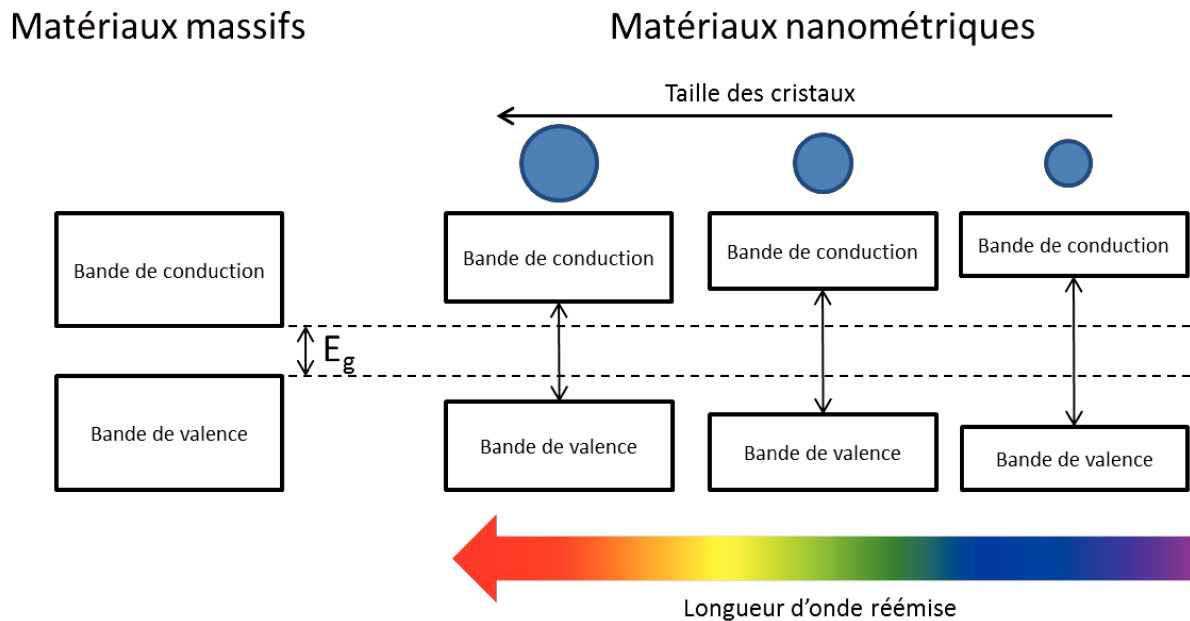
où  $\sigma_o$  représente la limite élastique du cristal infini,  $d$  la taille de particule et  $k$  la pente de Hall-Petch.

Ainsi d'après cette relation, il apparaît qu'un matériau constitué de particules de petites tailles présente une limite d'élasticité plus élevée qu'un matériau contenant des cristaux de grandes tailles. Cette relation est vérifiée par des observations expérimentales [04, 05]. Ce comportement est induit par l'accumulation des dislocations aux joints de grains, qui se bloquent mutuellement entraînant une augmentation de la résistance à la déformation plastique [02, 03, 06]. Cependant, il existe une taille de grain critique pour laquelle il est observé une inversion de la courbe de Hall-Petch [07]. Ainsi au-delà de cette taille critique, la diminution de la taille des cristaux entraîne une diminution de la limite élastique. Des auteurs ont expliqué ce phénomène inverse par le fait que la taille critique de particules correspond à la distance critique d'équilibre entre deux dislocations. Ainsi dans les matériaux avec des cristaux nanométriques, les joints de grains ne s'opposent plus à l'empilement des dislocations dont le nombre tend à diminuer [08].

Par conséquent, la diminution de la taille des particules dans un matériau entraîne également une modification du module d'Young à l'échelle macroscopique qui diminue lorsque la taille des particules décroît [09, 10]. Or la microstructure des matériaux peut être décrite comme constituée de trois phases [11] : le cœur de grains (les cristaux), le joint de grains (domaine entre les cristaux) et les lignes triples (intersection entre trois grains). Cette réduction du module d'Young observée dans le cas des matériaux nanostructurés est due à l'augmentation du volume libre dans la région des lignes triples.

Les propriétés **optiques** sont également modifiées [12], ainsi lorsque l'objet nanométrique atteint une taille inférieure au rayon de Bohr, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction diminue. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, la distance entre ces deux bandes d'énergie est suffisamment petite pour que des paires d'électrons-trous se créent. Le rayon de Bohr est alors défini comme la moitié de cette distance [13]. Ainsi comme les niveaux d'énergie sont inversement proportionnels à la dimension du rayon de Bohr, la

structure électronique des atomes est modifiée, modifiant également les propriétés optiques du cristal. Ces effets sont présentés sur la **Figure I-2**.



**Figure I-2** : représentation schématique de l'effet de la diminution de la taille des cristaux sur la structure de bande et par conséquent de la modification de la longueur d'onde réémise.

Ces effets de confinement associés à la taille nanométrique des entités peuvent entraîner l'apparition du phénomène de photoluminescence. La photoluminescence appartient à la grande famille des phénomènes de luminescence. Ceux-ci consistent en l'émission de photons par un matériau après une excitation par une source extérieure. Celle-ci peut se décliner suivant les sources extérieures en radioluminescence, luminescence biologique, luminescence chimique, électroluminescence ou photoluminescence. Pour que le phénomène de photoluminescence puisse apparaître, il faut qu'il y ait association de deux types d'atomes : un atome qui possède des électrons qui vont pouvoir être donnés, que l'on nomme élément activateur et un atome qui pourra recevoir des électrons que l'on nomme élément hôte.

La réduction de la taille d'une particule magnétique jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne également des modifications des propriétés **magnétiques**. Les propriétés physiques sont caractérisées par le champ magnétique rémanent et le champ coercitif. Ce dernier représente le champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle du domaine. Dans un matériau contenant de grandes particules magnétiques, la minimisation de l'énergie magnétostatique provoque la division spontanée des particules en de nombreux domaines magnétiques de faible énergie. Ces domaines sont séparés par une zone de transition nommée paroi de Bloch qui possède une certaine énergie, déterminée par l'équation **(I.2)** [14] :

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1} \tag{I.2}$$

où  $K_1$  est la constante d'anisotropie magnéto cristalline.

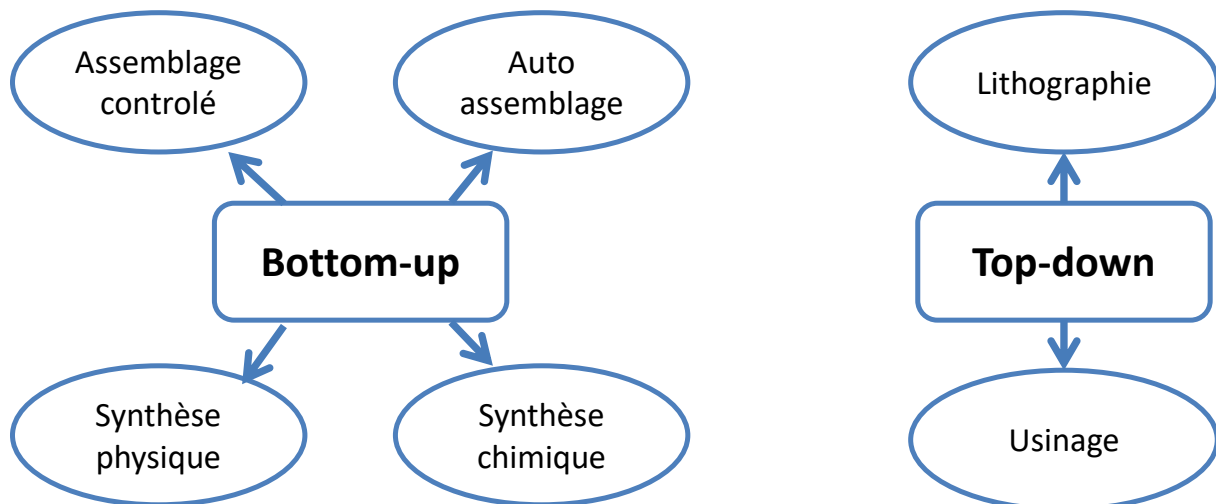
Lorsque la taille des particules magnétiques diminue en dessous d'une taille critique  $d_c$ , l'énergie de la paroi de Bloch, devient supérieure à l'énergie dipolaire. Pour minimiser

l'énergie, les parois disparaissent et la particule devient monodomaine [15]. Cette diminution de la taille en deçà de la taille critique entraîne une modification du champ coercitif [16], qui augmente fortement dans un premier temps. En effet, contrairement à une particule de grande taille où l'aimantation se produit par déplacement des parois de Bloch qui nécessite des champs peu élevés, dans le cas d'une particule monodomaine, cette aimantation ne peut avoir lieu que grâce à la rotation des moments magnétiques qui nécessite des champs magnétiques plus intenses. Ensuite lorsque la taille des particules diminue de 10 nm, le champ coercitif diminue drastiquement et ces particules ne présentent plus de coercivité car l'aimantation s'effectue spontanément sous l'effet des fluctuations thermiques [17]. C'est le phénomène de superparamagnétisme.

### I.1.3. Élaboration de matériaux nanostructurés

En raison des applications potentielles extrêmement variées, les matériaux nanostructurés ont été abondamment étudiés depuis plusieurs décennies. L'élaboration de ces matériaux repose sur des méthodes très variées nouvellement créées ou améliorées afin de permettre de contrôler la taille, la morphologie et la composition. Les matériaux nanostructurés peuvent avoir des morphologies différentes [18]. On distingue ainsi les matériaux nanostructurés à zéro dimension (0D) qui se présentent sous la forme d'amas ou de clusters d'atomes ; les matériaux à une dimension (1D), qui correspondent à des fibres ou des fils ; les matériaux nanostructurés à deux dimensions (2D) qui sont constitués de couches d'épaisseur nanométrique et les matériaux nanostructurés à trois dimensions (3D) qui concernent les matériaux nanostructurés sous forme de massifs. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux matériaux nanostructurés 3D présentant des entités nanométriques cristallisées dans un massif amorphe.

Pour élaborer des nanomatériaux possédant une dimension particulière, il existe une multitude de procédés d'élaboration. Ainsi, on peut citer des techniques telles que la mécano-synthèse [19, 20], les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) assistés ou non par LASER [21, 22], le frittage [23], la méthode sol-gel [24, 25] ou la pulvérisation cathodique (PVD pour Physical Vapor Deposition) [26]. Habituellement, ces méthodes de fabrication sont classées selon deux approches [27] : top-down et bottom-up qui sont représentées schématiquement sur la **Figure I-3**.



**Figure I-3** : illustration des différentes techniques de fabrication suivant les approches bottom-up ou top-down d'après [27].

L'approche top-down, ou descendante, consiste à miniaturiser des structures existantes. Au contraire, l'approche bottom-up, ou ascendante, repose sur l'assemblage de matière.

Dans le cadre de l'élaboration de matériaux massifs 3D, deux approches d'élaboration peuvent être utilisées. Les matériaux nanostructurés peuvent, d'une part, être réalisés à partir de particules nanométriques et le matériau ainsi synthétisé garde le caractère poly-particulaire. D'autre part, des hétérogénéités peuvent être provoquées dans un matériau massif homogène afin d'obtenir un matériau massif contenant des nanoparticules.

Ainsi la première approche consiste en un assemblage d'entités nanométriques pour obtenir la structuration attendue. Les matières premières sont constituées de poudres dont la granulométrie est connue et sera maintenue constante tout au long du processus. Les poudres sont mélangées et mise en forme avant d'être traitées thermiquement pour obtenir un matériau massif. Il est nécessaire dans cette approche de contrôler la synthèse des poudres qui peuvent être obtenues par différentes techniques telles que la mécanosynthèse [20], le dépôt en phase vapeur, la pyrolyse LASER [28] ou le procédé sol-gel qui permet l'enrobage des poudres [29]. L'intérêt est d'obtenir des poudres dont la distribution en tailles des nanoparticules est la moins large possible. Ensuite ces poudres sont traitées thermiquement après mise en forme afin de les consolider par frittage et ainsi obtenir un matériau massif. Pour fritter les poudres, plusieurs techniques peuvent être utilisées. Les poudres peuvent être traitées simplement dans un four ou par des techniques plus complexes telles que le Spark Plasma Sintering (SPS). Le SPS permet de réduire la durée de frittage en appliquant sur la poudre une pression et un fort courant électrique [30].

La seconde approche repose sur l'élaboration de matériaux massifs au sein desquels on provoque la formation d'entités nanométriques via l'application de différents traitements thermiques. Cette technique concerne notamment le domaine des vitrocéramiques obtenues par fusion de la matière première et différents traitements de refroidissement et de montée en température permettant d'obtenir des cristaux intégrés dans une phase vitreuse. De la même façon, la méthode sol-gel permet d'obtenir des matériaux amorphes mais élaborés à basses températures sans subir les étapes de fusion à haute température et de refroidissement.

Cette particularité de la méthode sol-gel est très intéressante lorsque l'on souhaite étudier les phénomènes de séparation de phases et de cristallisation, car ce sont des phénomènes qui dépendent très fortement de l'état initial du matériau et de son histoire thermique. Dans le cadre de ces travaux, nous avons retenu la synthèse par voie sol-gel du fait de ses caractéristiques d'élaboration.

## **I.2. Procédé sol-gel**

Les premières expériences d'utilisation du procédé sol-gel remontent à 170 ans avec les travaux d'Ebelmen [31] où est décrite, pour la première fois en 1845, la synthèse de la silice à partir d'un alcoxyde de silicium. Ce procédé va présenter un intérêt croissant à partir de 1980 et connaître un développement important. Le procédé sol-gel permet de créer un réseau par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. À partir de « sols », les espèces plus ou moins condensées vont alors former des « gels », d'où le nom de sol-gel.

Il existe deux possibilités pour obtenir un gel à partir d'un sol : la déstabilisation d'une solution colloïdale ou la polymérisation d'espèces moléculaires.

De par leur nature, les liaisons inter-particulaires de type Van der Waals liant le réseau solide des gels colloïdaux peuvent être rompues par agitation. Au contraire, les gels chimiques issus

de la polymérisation des espèces moléculaires par des réactions d'hydrolyse et de condensation possèdent des liaisons covalentes irréversibles au sein du réseau polymérique formé.

Les précurseurs utilisés dans la méthode sol-gel sont très variés. Ceux-ci peuvent être de nature minérale tels que les sels métalliques, (de type chlorure, nitrure, ...) ou organométallique comme les alcoxydes. Dans le cas des alcoxydes, les précurseurs ont pour formule chimique  $M(OR)_n$  où M est un cation de coordinence n. R représente quant à lui un groupement alkyle ( $C_mH_{m+1}$ ).

Les deux paramètres que sont la nature colloïdale ou polymérique du gel et la nature des précurseurs sont très importants car ils conditionnent très fortement la microstructure du matériau final obtenu.

Dans ce travail, les gels mixtes  $SiO_2-SnO_2$  ont été préparés à partir de sols précurseurs à base d'alcoxydes et suivant la voie polymérique. Dans la suite de cette partie, les différentes étapes du procédé sol-gel et les différents paramètres influençant ce processus vont être développés.

### I.2.1. Étapes de la synthèse

Dans le cas d'un gel chimique, la réaction de formation du gel est initiée par l'ajout d'eau dans les sols précurseurs. Les alcoxydes forment alors un complexe polymérique par l'intermédiaire de deux réactions plus ou moins concomitantes : l'hydrolyse et la condensation. Lorsque le gel est obtenu à l'issue de ces réactions, le temps de gel  $t_g$  est défini et correspond à la durée nécessaire pour obtenir un gel, c'est-à-dire que le sol soit figé. Dans la pratique, le temps de gel est déterminé lorsque le sol cesse de couler lorsqu'il est renversé.

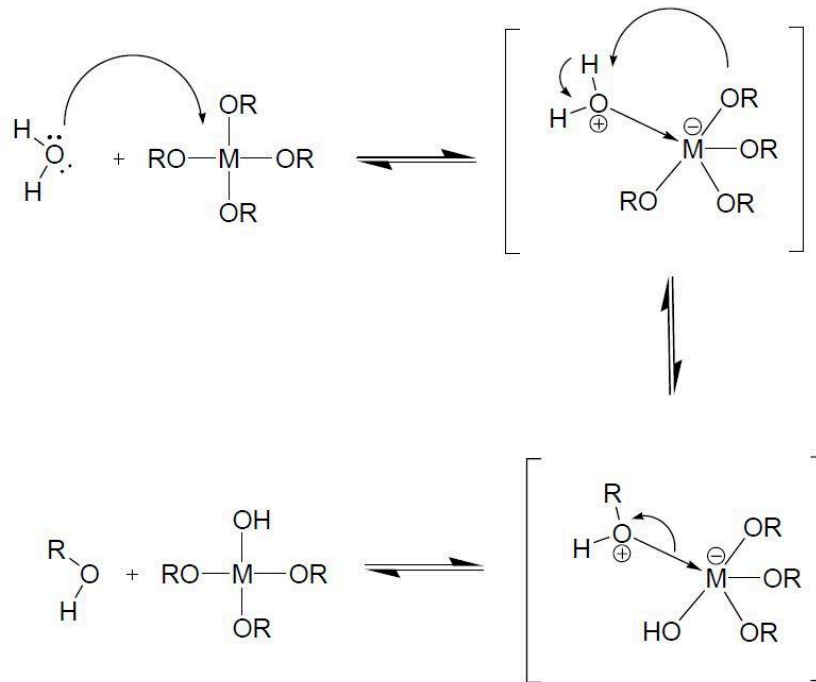
Dans un premier temps, après l'ajout de l'eau, l'alcoxyde et l'eau réagissent par substitution nucléophile. Cette réaction va former un alcool et un groupe hydroxyle qui est alors un meilleur nucléophile (c'est-à-dire qui forme facilement des liaisons avec des molécules chargées positivement) que le groupe alcoxyde initial : c'est l'**hydrolyse** qui est décrite par la réaction **(1)** suivante :



La réaction inverse de la réaction d'hydrolyse **(1)** est appelée estérification **(1')** :



Le mécanisme de substitution nucléophile de l'hydrolyse **(1)** n'est pas direct et se déroule en plusieurs étapes (**Figure I-4**).

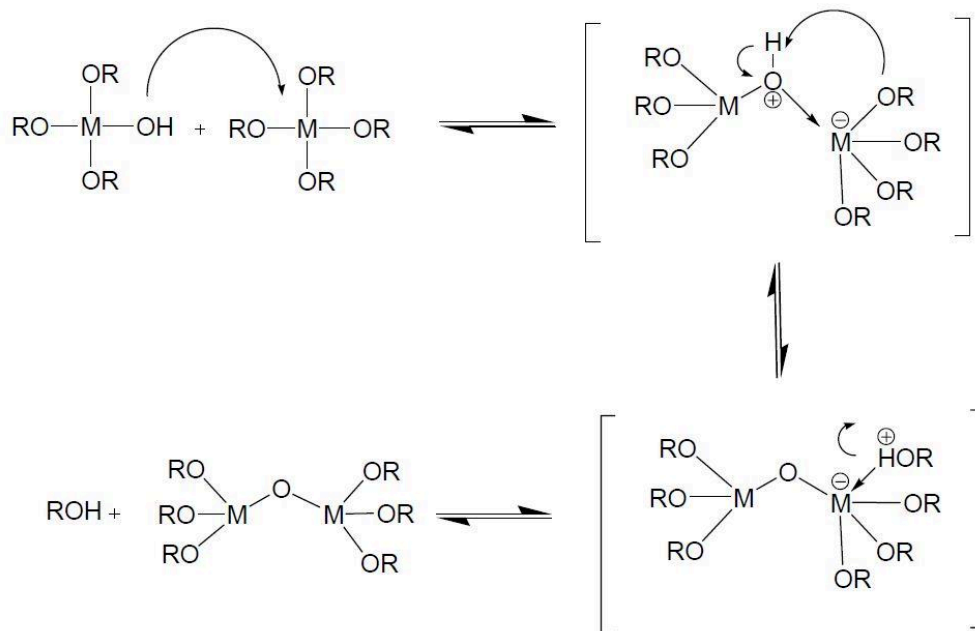


**Figure I-4** : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse des alcoxydes  $M(OR)_n$  en milieu neutre. Ce mécanisme est gouverné par les charges partielles des différents atomes [32].

La réaction d'hydrolyse correspond à la réaction d'activation sans laquelle il ne peut y avoir condensation : on fonctionnalise le précurseur.

L'hydrolyse partielle ou complète des alcoxydes effectuée, l'étape de **condensation** peut être initiée. Cette deuxième étape correspond à la croissance des chaînes polymériques, qui est décrite par deux réactions en compétition : l'alcoxolation et l'oxolation.

Au cours de la réaction d'**alcoxolation**, un alcoxyde métallique réagit avec un alcoxyde métallique partiellement hydrolysé suivant un mécanisme réactionnel similaire à l'hydrolyse présenté **Figure I-5**.



**Figure I-5** : mécanisme réactionnel d'alcoylation [32].

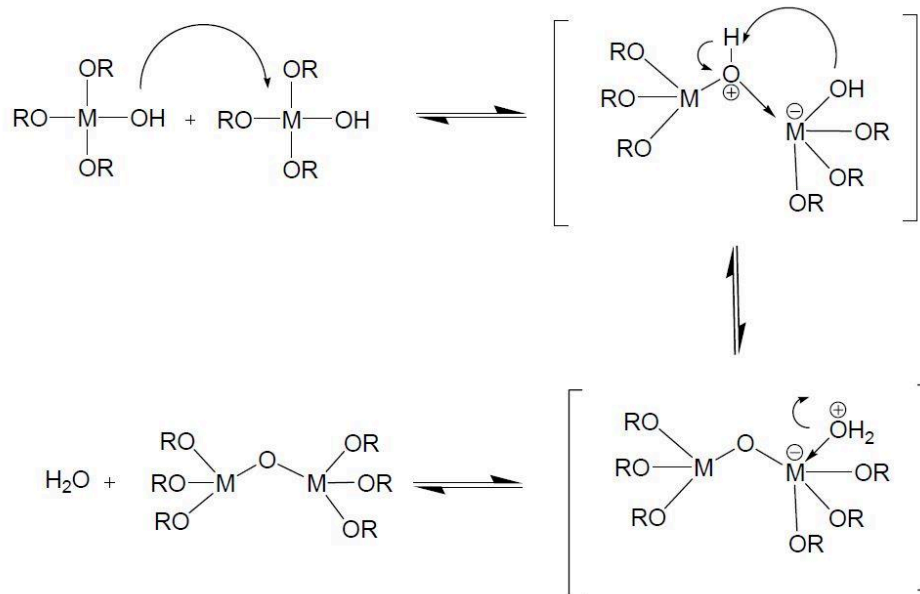
Les produits de réaction sont un alcool et un pont métalloxane suivant l'équation bilan générale **(2)** :



La réaction inverse de l'alcoylation est appelée alcoololyse **(2')** :



La seconde réaction, l'**oxolation** est une réaction concurrente de l'alcoylation qui fait intervenir deux alcoxydes partiellement hydrolysés suivant le mécanisme présenté **Figure I-6**.

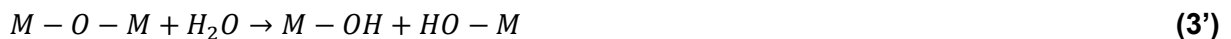


**Figure I-6** : mécanisme réactionnel d'oxolation [32].

Les produits de réaction sont alors une molécule présentant un pont métalloxane M-O-M et de l'eau suivant l'équation **(3)** :



Il y a concurrence entre ces deux réactions tout au long du processus de gélification. La réaction inverse de l'oxolation est l'hydrolyse **(3')** :



### I.2.1.1. Description des processus de gélification

Les réactions d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxyde conduisent à la formation d'agrégats de structure complexe. Ces structures sont très difficiles à décrire en termes de géométrie simple. La notion de dimension fractale, notée  $D_f$ , qui a été décrite par Mandelbrot [33] en 1974 a été introduite pour décrire la distribution de matière dans ces gels polymériques. C'est une grandeur visant à traduire la façon dont un ensemble remplit l'espace, qui est alors composé de sous-ensembles identiques à toutes les échelles. On retrouve ce concept dans la nature, par exemple les flocons de neiges, les feuilles de fougères ou les brocolis possèdent une structure fractale comme illustrée **Figure I-7**. La dimension fractale est non entière et elle peut être déterminée par diffusion centrale des rayons X.





**Figure I-7** : photo d'un chou de Romanesco présentant une structure fractale pour illustrer le concept de fractalité dans la nature.

Dans le cas des gels polymériques, les liaisons entre les particules sont des liaisons covalentes. Ces agrégats grossissent jusqu'à une taille maximale pour former un gel où tous les agrégats sont reliés. La formation d'un gel polymérique et les processus d'agrégation peuvent être décrits par de nombreux modèles physiques. Ces modèles peuvent être classés en deux catégories : d'une part les modèles particules – amas et d'autre part les modèles amas – amas.

#### **I.2.1.1.1. Modèle particules – amas**

Le premier modèle qui décrit la formation des gels a été proposé en 1981 par Witten et Sander [34]. C'est le modèle DLA pour Diffusion Limited Aggregation, qui repose sur une répartition aléatoire des particules dans l'espace. Certaines de ces particules vont constituer des germes sur lesquels les autres particules vont venir former des clusters (ou amas) en se collant dessus. La probabilité  $p$  pour que les particules forment un cluster est alors égale à 1. L'étape limitante de ce modèle est la diffusion des particules pour venir se coller à des clusters supposés immobiles. Or en supposant que les clusters sont immobiles, on néglige les réactions entre ces amas, ce qui est improbable dans un système dont le milieu est liquide. Cette hypothèse représente le point faible de ce modèle.

Pour compléter ce modèle, une variante, nommée RLPCA pour Reaction Limited Particles Clusters Aggregation, ajoute une probabilité de fixation des particules sur les amas comprise entre 0 et 1.

#### **I.2.1.1.2. Modèle amas – amas**

Pour pallier l'inconvénient du modèle particules – amas et mieux représenter un milieu liquide correspondant aux sols, des modèles de types amas – amas ont été développés dans les années 1990. Deux types de modèles ont alors émergé : le modèle DLCA pour Diffusion Limited Cluster Aggregation et le modèle RLCA pour Reaction Limited Cluster Aggregation [35]. Dans ce type de modèle, les amas sont alors mobiles et ils peuvent donc réagir entre eux. La différence entre ces deux modèles est la diffusion des entités et la probabilité de réaction entre elles. Dans le cas du modèle DLCA, la diffusion des particules et des amas est limitée, mais ces particules ont une probabilité de rencontre et donc de réaction égale à 1. Ces conditions font que les particules vont être très réactives et elles vont se fixer en périphérie de l'amas, la dimension fractale calculée est alors de 1,8. Or pour le modèle DLCA, la diffusion des particules n'est plus limitée mais la probabilité de réaction est très inférieure à 1. Les

particules doivent donc rencontrer plusieurs fois l'amas pour réagir et elles peuvent se déplacer. Elles auront donc tendance à venir se fixer au sein des amas donnant ainsi par le calcul numérique une dimension fractale de 2,1 [35]. Le **Tableau I-1** ci-dessous résume ces différents modèles.

Modèle	Type	Hypothèse	Étape limitante	Limites du modèle	Dimension fractale
DLA	Particule – Amas	Particules réparties aléatoirement Amas immobiles $p = 1$	Diffusion des particules	Absence de réactions entre les amas	2,5
DLCA	Amas – amas	Amas mobiles $p = 1$	Diffusion des particules et des amas		1,8
RLCA	Amas – amas	Amas mobiles $p < 1$	Réactions entre les entités		2,1

**Tableau I-1** : synthèse récapitulative des différents modèles des processus de gélification des gels polymériques.

Ces processus sont influencés par de nombreux paramètres décrits succinctement dans les paragraphes suivants.

### I.2.1.2. Paramètres influençant le processus de gélification

De nombreux facteurs ont une influence non négligeable sur la vitesse de gélification et la structure finale du gel, tels que les solvants, la nature du précurseur, l'encombrement stérique, le catalyseur et les agents complexants.

#### - les solvants

Les solvants permettent à la fois d'obtenir une homogénéisation de la solution et de contrôler la concentration des réactifs. Les alcoxydes étant très réactifs vis-à-vis de l'eau, il est nécessaire de mélanger les précurseurs dans un solvant commun. Ce solvant commun est en général un alcool et plus précisément l'alcool qui possède le même groupement -OR que l'alcoxyde utilisé : on l'appelle alors alcool parent. L'utilisation de l'alcool parent permet d'éviter des réactions d'échange entre les différents constituants. En effet, les alcoxydes métalliques réagissent avec de nombreux alcools et des réactions d'échange de groupements alcool peuvent avoir lieu suivant la réaction (4) :



La réaction (4) est d'autant plus facile que l'encombrement stérique de l'alcoxyde est faible. La cinétique dépend également de la nature de l'atome métallique, elle est plus rapide dans le cas des alcoxydes métalliques des métaux de transition que pour l'alcoxyde de silicium [36].

Les solvants dans le procédé sol-gel ne se limitent pas à l'alcool. Le choix du solvant utilisé est dicté par son influence sur les vitesses de réaction. Les solvants peuvent être protiques, c'est-à-dire donneur de proton, contrairement à un solvant aprotique, polaire ou apolaire. Artaki a classé les solvants en trois catégories [37] :

- les solvants protiques et polaires,
- les solvants aprotiques et polaires,
- les solvants aprotiques et apolaires.

Toujours selon Artaki [37], les solvants modifient également la structure des réseaux polymériques créés. Les solvants polaires conduisent à des structures plus linéaires alors que les solvants apolaires permettent de former des structures plus denses et sphériques. Cette différence de structure s'explique par la différence de réactivité. La différence de structure entraîne également des différences de densité du fait de porosités différentes.

La concentration des précurseurs et des réactifs est primordiale car elle permet de contrôler les vitesses de réactions. Il est nécessaire pour que la gélification ait lieu que le sol ne soit pas stable et qu'il ne précipite pas. De même, la concentration en eau joue un rôle important. En effet, l'eau est le réactif qui permet l'hydrolyse et donc amorce la réaction de polymérisation du gel. Cette concentration en eau est exprimée en taux d'hydrolyse  $W = [H_2O] / [Alcoxyde]$ . Ce paramètre  $W$  va contrôler l'équilibre des réactions et donc les produits formés. Un fort taux  $W$ , qui correspond à un excès d'eau, va par exemple déplacer l'équilibre de la réaction (1) vers la droite et l'équilibre de la réaction (3) vers la gauche. Les deux réactions d'hydrolyse (1) et (3') qui correspondent à la réaction inverse de l'oxolation (3) sont favorisées. Alors qu'un faible taux va favoriser l'alcoxylation du fait que peu de molécules d'alcool ont été créées lors de la réaction (1). L'équilibre de la réaction (2) est donc déplacé vers la droite du fait que le milieu réactionnel est pauvre en alcool.

- **la nature du précurseur**

Comme cela a déjà été mentionné plus haut, tous les alcoxydes ne réagissent pas à la même vitesse. La cinétique est déterminée par la nature chimique du métal (en particulier son électronégativité et son nombre de coordination) et l'encombrement stérique de l'alcoxyde. Plus le nombre de coordination est faible et plus l'électronégativité du métal est élevée, moins la vitesse de gélification est importante. Les alcoxydes métalliques réagissent violemment et de façon exothermique avec l'eau. En effet l'atome métallique des alcoxydes possèdent une charge partielle positive importante (**Tableau I-2**) tout comme l'atome d'oxygène en possède une mais négative. Or plus la différence entre des charges partielles opposées est grande, plus la réaction est brutale.

Alcoxyde	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>4</sub>	Ta(OEt) <sub>4</sub>	VO(OEt) <sub>4</sub>	W(OEt) <sub>4</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
$\delta(M)$	+ 0,65	+ 0,63	+ 0,53	+ 0,49	+ 0,46	+ 0,43	+ 0,32

**Tableau I-2** : charges partielles positives de l'atome métallique de quelques alcoxydes (d'après [38]).

Ces alcoxydes peuvent être préparés à partir de chlorure. Cette préparation des réactifs est très utilisée du fait de la stabilité des matières premières et de leur coût très inférieur à ceux des alcoxydes métalliques [39]. Cependant la préparation avec les chlorures nécessite des étapes de synthèse et de purification préalables [40].

- **l'encombrement stérique**

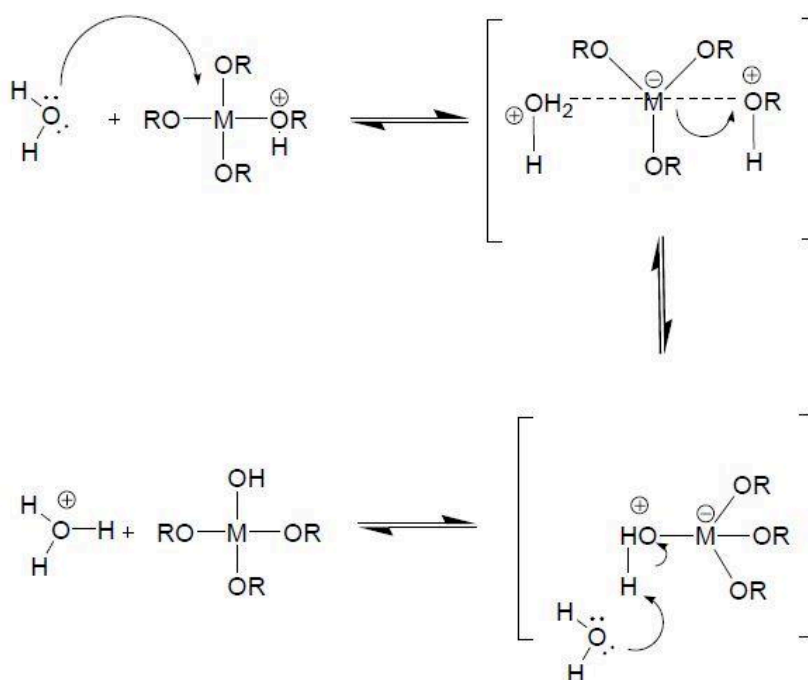
L'augmentation de l'encombrement stérique du groupe alkyl conduit à une diminution de la vitesse d'hydrolyse lorsqu'il augmente. En effet, plus la molécule est encombrée par des groupements, moins le site actif est accessible, ce qui a pour conséquence la diminution de la réactivité.

- **le catalyseur**

Les catalyseurs sont des espèces qui favorisent les réactions sans intervenir dans le bilan final de la réaction. Ils peuvent être classés en trois catégories :

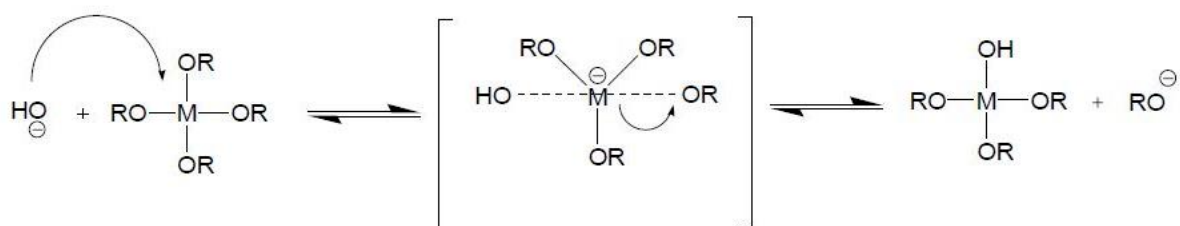
- les acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, HF),
- les bases (NH<sub>4</sub>OH, NaOH),
- les agents nucléophiles (KF, NH<sub>4</sub>F, DMP).

Une catalyse acide ou basique n'a pas la même influence sur la structure finale du composé ni sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. L'ajout d'acide comme catalyseur permet de protoner les alcoxydes initialement chargés négativement comme présenté **Figure I-8**.



**Figure I-8** : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide des alcoxydes métalliques M(OR)<sub>n</sub> [32].

Dans le cas d'un catalyseur basique, la molécule d'eau servant d'agent nucléophile est remplacée par un ion hydroxyde bien plus réactif, ce qui a pour effet d'accélérer la première étape de l'hydrolyse présentée **Figure I-9**.



**Figure I-9** : mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique des alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  [32].

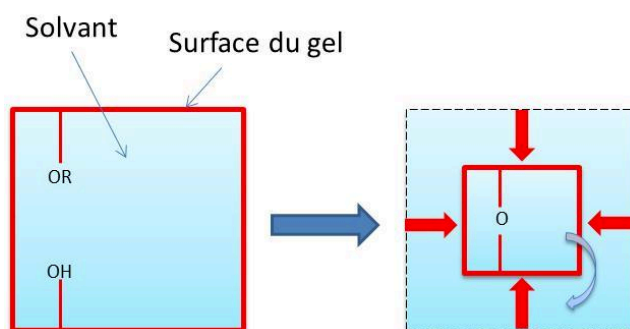
L'utilisation des catalyseurs n'est également pas sans conséquence sur la structure des gels. L'utilisation de l'acide nitrique,  $HNO_3$ , dans les sols par exemple mène à des gels biphasés [41]. Ainsi lors de la synthèse de gels à partir d'alcoxyde d'étain, l'ajout d' $HNO_3$  entraîne l'apparition de zones riches en étain avant traitement thermique qui cristallisent sous forme de cristallites ayant des tailles élevées, contrairement à l'acide chlorhydrique,  $HCl$ , qui conduit à des gels homogènes et dont les cristallites après traitement de cristallisation ont des tailles plus petites [42].

#### - les agents complexants

L'utilisation d'agents complexants tels que les ligands comme les B-dikétones permet de stabiliser les alcoxydes métalliques et par conséquent de diminuer leur réactivité [43]. En effet, les B-dikétones possèdent une forme énolique ayant des groupes hydroxyles qui réagissent avec les alcoxydes métalliques pour former des complexes. Ces complexes forment un encombrement stérique qui limite l'hydrolyse des précurseurs.

### I.2.2. Vieillessement du gel

Après gélification, lorsque le temps de gel est atteint, le gel humide contient encore une phase liquide qui correspond au reliquat des solvants du sol et des espèces n'ayant pas réagi et qui est composée de particules élémentaires qui peuvent se condenser [44, 45]. De plus, le gel possède encore une structure non rigide, ce qui peut permettre aux groupements  $-OH$  et  $-OR$  de se rapprocher et de réagir par condensation. Il en résulte une contraction du réseau, expulsant le liquide contenu dans les pores, on parle de synérèse (**Figure I-10**).



**Figure I-10** : représentation schématique du phénomène de synérèse ayant lieu lors de la condensation des groupements  $-OR$  et  $-OH$  qui contracte le réseau, expulsant le liquide contenu à l'intérieur du gel.

Ce phénomène s'arrête quand le réseau n'est plus assez flexible. Le vieillissement est une étape à ne pas négliger car il permet de renforcer la cohésion du réseau du gel, augmentant ainsi la rigidité du gel [46]. Plusieurs études ont également montré que la résistance à la rupture augmente en fonction du temps de vieillissement [47, 48].

### I.2.3. Lavage des gels

L'étape de lavage des gels permet d'éliminer des espèces emprisonnées dans le réseau du gel. L'expression « lavage » vient du fait que les gels sont immergés dans une solution pendant une certaine durée avant que le gel ne soit retiré ou non pour être séché. Lorsque les gels sont lavés, la solution ajoutée va se substituer, par un phénomène d'échange de solvant, au liquide contenu dans les pores des gels. La force motrice de ce phénomène est la différence de concentration en espèces entre le liquide présent dans les pores des gels et la solution ajoutée. Cette force motrice est donc d'autant plus importante que la composition de la solution ajoutée est différente de la composition du liquide des pores.

Actuellement, la grande majorité des études qui traitent de la mise en contact des gels avec une autre solution a pour objectif la modification de la microstructure des gels après traitements thermiques ou leur fonctionnalisation pour améliorer leurs propriétés de surface. À partir des années 1980, des auteurs [49, 50] ont utilisé et étudié différentes méthodes de lavage afin notamment d'améliorer la tenue au séchage des gels. En effet, l'ajout au gel d'une solution dont la composition est proche du sol menant au gel permet de renforcer la structure du gel et d'éviter sa rupture lors du séchage. Il est alors possible de soumettre le gel à des conditions de séchage plus drastiques afin d'accélérer l'évacuation des liquides et de réduire le temps de séchage. Dans le cas des gels de silice, des auteurs [51] ont suggéré l'utilisation de l'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ) comme solvant de lavage du fait que ce solvant possède un grand nombre de groupements OH, ce qui permet de favoriser la création de nouvelles liaisons qui n'auraient pas pu être créées lors des étapes de gélification et de vieillissement. Ce renforcement de la structure du gel lui permet de mieux résister aux contraintes qu'il subit lors du séchage. Il devient donc possible d'augmenter la vitesse de séchage tout en gardant des gels massifs exempts de fissures. Il est également possible de modifier la surface des pores du matériau afin d'abaisser la tension de surface pour diminuer les contraintes capillaires [52].

L'utilisation de certains solvants lors du lavage peut également avoir comme finalité recherchée la modification de la structure finale du xérogel, celle-ci étant alors fortement dépendante de la nature du solvant utilisé [49, 53, 54].

### I.2.4. Séchage du gel

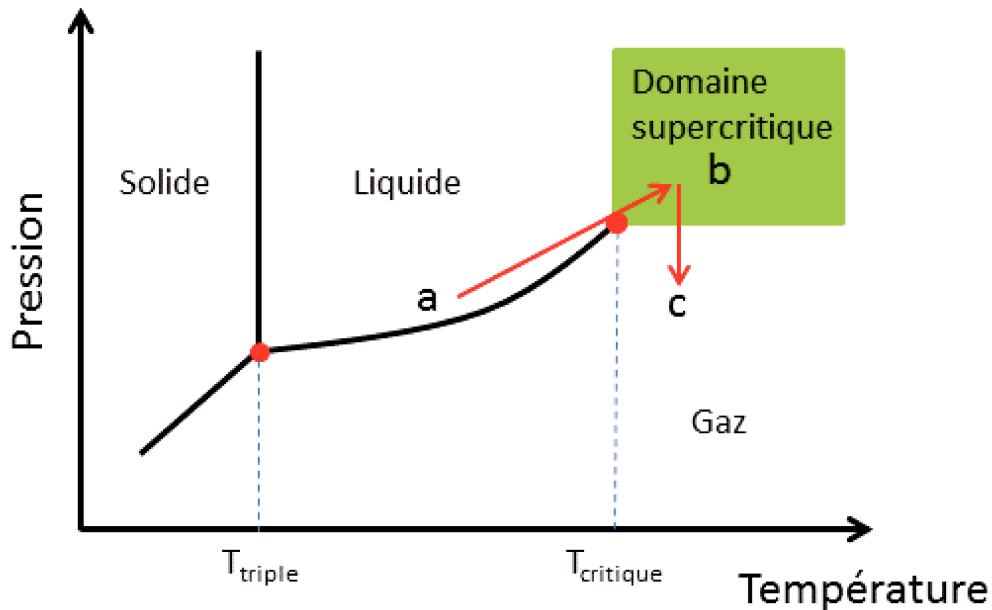
Le séchage permet d'éliminer par évaporation, à l'aide d'un traitement thermique à basse température (inférieure à 200 °C), certains composés chimiques qui n'ont pas réagi et qui sont présents dans les pores du gel. Le séchage constitue une étape délicate du procédé sol-gel. En effet, la méthode de séchage employée détermine l'obtention ou non d'objet massif ainsi que son intégrité. Suivant la nature du matériau que l'on souhaite obtenir, matériaux massifs ou poudres, différentes voies de séchage sont possibles.

#### I.2.4.1. Différents modes de séchage de gel

##### I.2.4.1.1. Séchage hypercritique : obtention d'aérogels

Ce mode de séchage consiste à porter le gel dans les conditions supercritiques de température et de pression qui correspondent à une zone du diagramme de phases du solvant qui se trouve au-delà du point critique comme illustré **Figure I-11**. Lorsque la pression et la température sont très élevées, le solvant passe par l'état de fluide supercritique. Dans ces conditions, la

tension superficielle est nulle car les densités de chacune des phases sont égales au point critique du solvant.

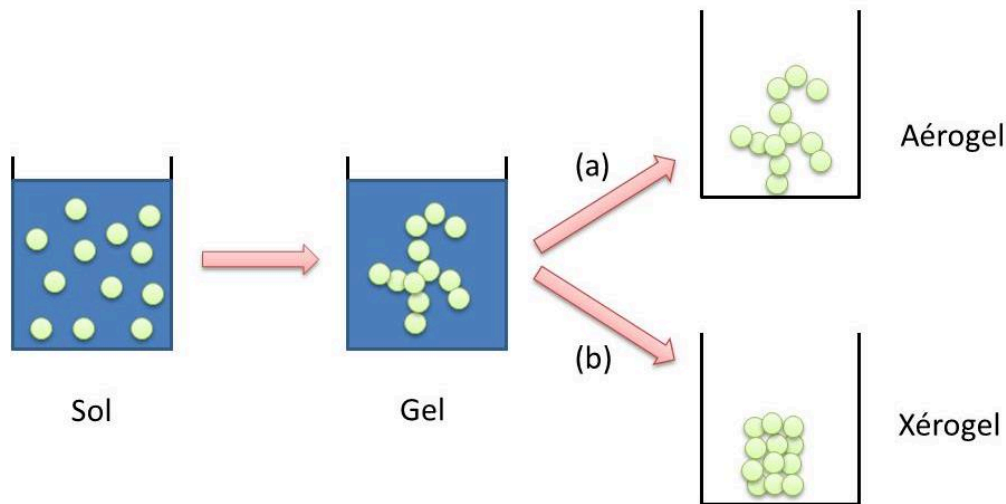


**Figure I-11** : diagramme d'état d'un corps pur. Le séchage hypercritique correspond au passage de la phase de l'état liquide (a) vers le domaine hypercritique (b) pour ensuite passer à l'état gazeux (c).

Ce mode de séchage permet d'obtenir un gel sec qui garde la structure du gel initial et qui est donc très poreux et léger (**Figure I-12-a**). Cependant, le séchage hypercritique a l'inconvénient d'être très coûteux et dangereux car il nécessite des conditions expérimentales très particulières de pression et de température et donc par conséquent un montage très spécifique.

#### I.2.4.1.2. Séchage en conditions normales : obtention de xérogels

Le séchage en conditions normales de température et de pression permet d'obtenir des xérogels (**Figure I-12-b**). La mise en œuvre la plus élémentaire de ce séchage consiste à effectuer le séchage à l'air ambiant. Ce type de séchage présente cependant l'inconvénient de nécessiter des durées de séchage très importantes (plusieurs semaines) afin d'éviter la fissuration du gel sec mais sans l'assurance d'obtenir un xérogel sans fissuration. Les gels sont peu perméables et de ce fait ils ne permettent pas une évacuation facile des solvants de la phase liquide ce qui entraîne des contraintes lors de l'évaporation de celle-ci [55]. Afin de conserver le caractère monolithique des gels, ce séchage peut être effectué dans des conditions particulières qui permettront de réduire la vitesse d'évaporation des solvants. L'échantillon est alors placé dans une atmosphère saturée en humidité [56]. Cette atmosphère riche en humidité permet également de favoriser l'hydrolyse des groupements  $-OR$  et ainsi d'augmenter la condensation, et d'améliorer la résistance mécanique du gel.



**Figure I-12** : schéma des différentes structures obtenues en fonction du séchage à partir d'un sol qui a ensuite gélifié : **(a)** séchage en conditions hypercritiques menant à un aérogel, **(b)** séchage en conditions normales menant à un xérogel.

Il est également possible d'obtenir des aérogels dans des conditions de température et de pression ambiante en modifiant la nature chimique du gel humide à l'aide de surfactants [57-60]. Ceux-ci rendent la surface des pores du gel hydrophobe, diminuant ainsi la tension de surface du gel. Il devient ainsi possible d'avoir un séchage rapide permettant d'obtenir des aérogels, sans les conditions contraignantes de température et de pression d'un séchage hypercritique.

Nous nous intéressons dans ce travail à la formation de xérogels monolithiques au moyen d'un séchage en conditions normales.

#### I.2.4.2. Origines des contraintes lors du séchage

Lors du séchage, il y a évaporation du liquide présent sur et dans le gel vers l'atmosphère de séchage. Ce phénomène est régi par la différence de pressions entre la pression de vapeur saturante du liquide présent à la surface  $P_s$  et la pression de vapeur partielle ou totale de l'atmosphère de séchage  $P_a$ . Il y a alors seulement évaporation lorsque  $P_s$  est supérieure à  $P_a$ . On peut donc définir le taux d'évaporation  $V_E$  qui correspond à la différence entre les pressions partielles et saturantes suivant l'équation **(I.3)** :

$$\dot{V}_E = k(p_s - p_A) \quad \text{(I.3)}$$

où la constante  $k$  dépend du flux d'air et des transferts thermiques.

Lors du séchage dans les conditions normales de température et de pression, une interface liquide-vapeur apparaît à la surface du gel. Cette interface entraîne des forces de tensions capillaires sur le réseau solide. Ce sont ces forces qui peuvent détruire le gel si le séchage est mal maîtrisé. En effet pour compenser l'évaporation du liquide et maintenir l'interface liquide-vapeur à la surface du gel, les pores se vident peu à peu. Le liquide se dirige par capillarité vers la surface en contact avec l'air de séchage. Les forces capillaires sont exprimées par l'équation de Young-Laplace [55] **(I.4)** :



$$P = 2\gamma_{LV} \cos \theta / r \quad (1.4)$$

où  $P$  représente la force capillaire,  $\gamma_{LV}$  la tension de surface liquide/vapeur,  $\theta$  l'angle de contact (ou angle de mouillage) et  $r$  le rayon des pores, représentés sur le schéma **Figure I-13**.

Lors de la migration du solvant des pores vers la surface, la tension capillaire devient de plus en plus importante et atteint son maximum à la fin de la première étape de séchage comme décrit précédemment. Cette tension est due à la faible perméabilité des gels qui réduit la diffusion du solvant du cœur vers l'extérieur entraînant ainsi l'apparition d'un gradient de pression régit par la loi de Darcy **(1.5)** :

$$J = -\frac{D}{\eta} \nabla P \quad (1.5)$$

avec  $J$  le flux du liquide à travers le milieu poreux,  $D$  la perméabilité du milieu poreux,  $\eta$  la viscosité du liquide et  $\nabla P$  le gradient de pressions dans la phase liquide.

Le gel encore flexible subit alors un retrait [55] du fait de ce gradient de pressions qui est plus important en surface qu'au cœur du gel, ce qui mène à l'apparition d'une contrainte à la surface du gel qui est donnée par l'équation **(1.6)** :

$$\sigma = l \eta \frac{J}{D} \quad (1.6)$$

avec  $l$  la dimension du gel.

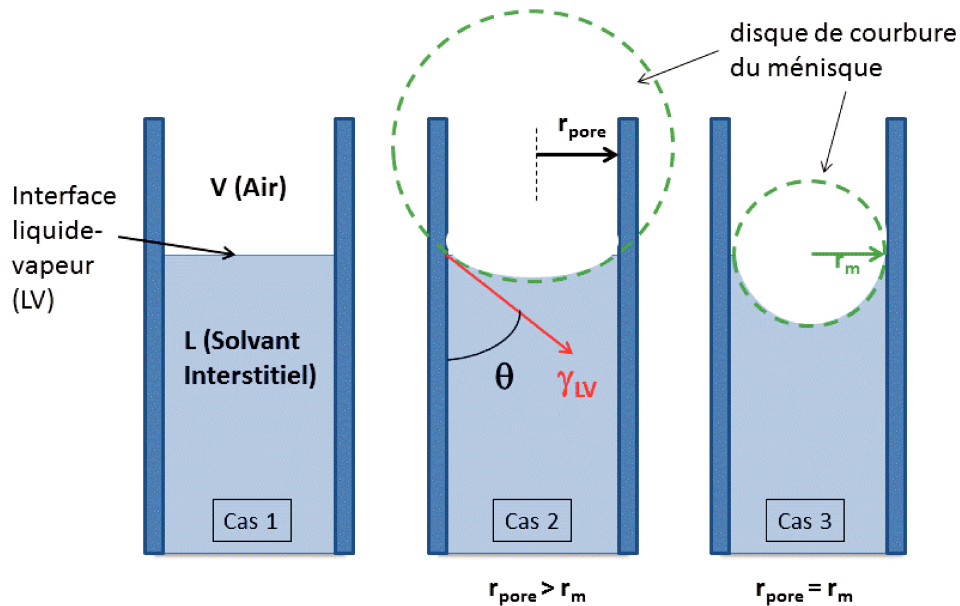
Lorsque la taille des pores devient très petite, la pression capillaire devient très importante. Elle peut alors atteindre des valeurs supérieures à 60 MPa [55]. C'est cette pression qui entraîne la destruction du réseau par fissuration.

### 1.2.4.3. Étapes de séchage

Ford [61] a décrit le séchage comme se déroulant en trois grandes étapes qui ont été adaptées aux gels massifs [62] et que nous présenterons ici.

Lors de la première étape, le liquide présent à la surface du matériau s'évapore dans l'atmosphère de séchage comme illustré dans le **cas 1 de la Figure I-13**. Cette figure représente un capillaire du réseau contenant le liquide. Un ménisque se forme du fait de la tension de surface du liquide. L'apparition de cette tension de surface notée  $\gamma_{LV}$  est illustrée par le **cas 2 de la Figure I-13**. Le liquide évaporé est alors remplacé par capillarité par le liquide se trouvant à l'intérieur du réseau et directement accessible. Le gel s'affaisse alors et son volume diminue. Du fait de la contraction du réseau, de nouvelles liaisons sont créées par rapprochement des groupes réactifs n'ayant préalablement pas réagi lors de la gélification. Le gel devient plus rigide et la porosité diminue tout comme la taille des pores. Au cours de la première phase, le gel devient plus résistant à la déformation. Comme la résistance à la compression augmente, le rayon du ménisque diminue pour augmenter la force de compression. Lorsque le retrait est terminé du fait que le gel est assez rigide, le rayon du

ménisque diminue jusqu'à devenir égal au rayon des pores comme illustré dans le **cas 3 de la Figure I-13**.

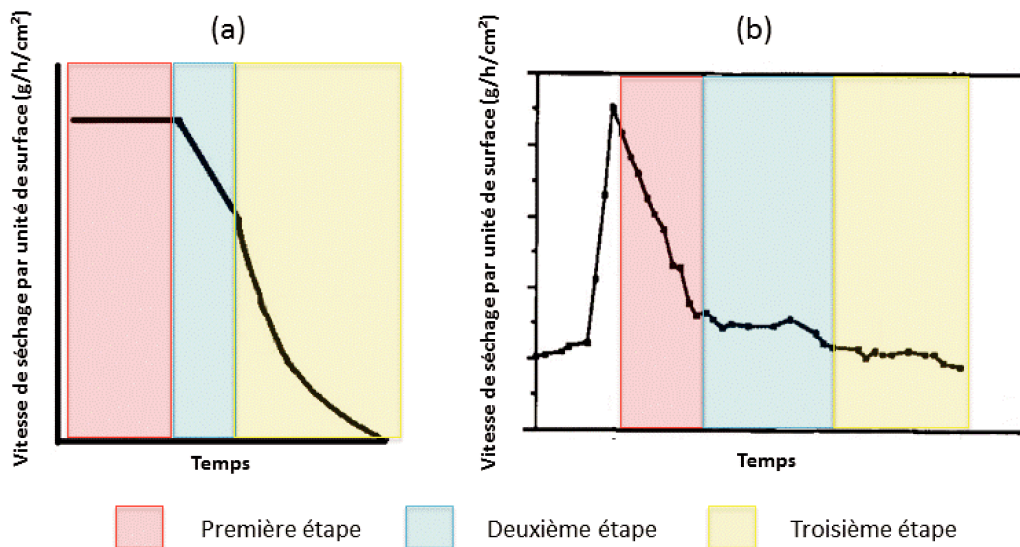


**Figure I-13** : illustration de l'évolution du rayon de courbure du liquide présent dans les capillaires au cours de la première étape de séchage. **Cas 1** : avant séchage ; **Cas 2** : début du séchage, le liquide s'évapore et la taille des pores diminue ; **Cas 3** : fin de la première étape de séchage lorsque la taille des pores est égale au diamètre du disque de courbure du ménisque du liquide.

Cette égalité entre le rayon des pores et du ménisque de la surface d'évaporation correspond au point critique où la force exercée par le liquide est à son maximum ; qui marque la fin de la première étape de séchage. Cependant, cette étape est influencée par la taille des pores du matériau selon que l'on a des pores de grande ou de petite taille.

Dans le cas des matériaux contenant des pores larges, cette première étape est caractérisée par un taux d'évaporation par unité de surface constant et indépendant du temps, que l'on nomme alors « Constant Rate Period (CRP) » et qui correspond à la première étape de la **Figure I-14-a**. L'effet de réduction de la taille des pores n'est pas visible et n'a pas d'influence sur le taux d'évaporation, d'où l'observation d'un taux d'évaporation constant.

Quant au cas des matériaux possédant des pores de petite taille, la diminution de la taille des pores due à l'affaissement du gel, se traduit par une diminution brutale du taux d'évaporation [62] comme le montre la première partie de la **Figure I-14-b**.



**Figure I-14** : présentation des différentes étapes ayant lieu au cours du séchage : **(a)** modèle de Ford [61] ; **(b)** données expérimentales de Hench et Wilson [63].

La deuxième période du séchage correspond quant à elle à la fin du retrait : les dimensions extérieures du matériau ne sont plus modifiées. Ceci est dû au fait que la valeur de la pression interne des pores devient inférieure aux forces de cohésion du gel. Les pores se vident peu à peu. Il reste alors suffisamment de liquide dans les pores pour que l'évaporation se fasse par capillarité. Le taux d'évaporation lors de cette période est une fonction du taux d'humidité. Cette étape est nommée « première chute du taux d'évaporation » et connue dans la littérature par l'acronyme FRP1 pour First Falling Rate Period.

Lors de la dernière étape du séchage, il n'y a plus assez de liquide pour que l'évaporation ait lieu à la surface du gel. Le liquide se transforme alors sous forme gazeuse au sein même des pores. Ce gaz formé est alors évacué par le réseau de capillaires. La diffusion se fait alors exclusivement sous forme de vapeur vers la surface. Cette étape est alors la seconde chute de la vitesse d'évaporation, que l'on trouve dans la littérature sous l'acronyme FRP2 pour Second Falling Rate Period.

Pour éviter la fissuration lors du séchage, deux approches qui découlent de l'équation (I.4) sont possibles ainsi qu'une troisième relative à la structure du squelette :

- diminuer les forces capillaires engendrées par l'évaporation du solvant,
- augmenter la taille des pores,
- augmenter la résistance du squelette du gel.

Après cette dernière étape, le matériau obtenu est sous forme de massif avec une structure interne qui est celle d'un gel polymérique amorphe obtenu à basse température. Ce processus d'élaboration de matériaux amorphes sans utiliser de traitements thermiques à hautes températures, permet de choisir l'état thermodynamique et de le modifier ultérieurement de manière contrôlée à l'aide des traitements thermiques.

### I.2.5. Conclusion sur le procédé sol-gel

Ainsi le choix des précurseurs, des solvants et les conditions de séchage vont conditionner la qualité des xérogels obtenus. Le procédé sol-gel qui semble contraignant d'un point de vue de l'élaboration où de nombreux paramètres doivent être pris en compte, présente l'avantage de

permettre d'obtenir des matériaux amorphes à basses températures qui sont habituellement obtenus par fusion des matières premières. À l'aide de traitements thermiques, il est possible de favoriser des phénomènes d'organisation de la matière au sein de ces matériaux amorphes. Ces phénomènes sont abordés dans la partie suivante.

### **I.3. Processus de séparation de phases et cristallisation**

Cette partie traite des processus permettant la formation d'entités nanométriques internes au sein de matériaux préalablement élaborés. Après une brève présentation des matériaux hors équilibre, le phénomène d'auto-organisation sera abordé en mettant l'accent sur les phénomènes de séparation de phases et de cristallisation.

Les matériaux dans lesquels se produisent spontanément des processus modifiant l'ordre initial sont nécessairement des matériaux hors équilibre. En effet, pour que ces phénomènes se produisent, il existe une énergie libre supérieure à l'énergie libre de l'état stable du matériau et donc une instabilité. Ainsi la situation thermodynamique dans laquelle se trouve le matériau va conditionner son évolution thermodynamique.

Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les liquides surfondus qui correspondent aux verres ou les matériaux élaborés par voie sol-gel. Ces matériaux à l'état solide présentent une structure dont l'organisation spatiale est similaire à celle de l'état liquide. Comme nous l'avons déjà mentionné, le procédé sol-gel décrit précédemment, permet de synthétiser des matériaux très loin de l'équilibre. En effet, certains composés tels que les oxydes, nitrures ou carbures possèdent un caractère réfractaire qui se traduit par une température de fusion très élevée, généralement très supérieure à 1000 °C et ils peuvent néanmoins être obtenus par le procédé sol-gel sans passer par ces températures très élevées.

Dans le cas des systèmes composés de plusieurs éléments aléatoirement répartis, il peut exister des fluctuations locales de composition. Afin de minimiser l'énergie libre globale, le système peut devenir hétérogène. Ceci peut se produire selon deux mécanismes différents : le processus de germination-croissance et le processus de décomposition spinodale.

#### **I.3.1. Phénomènes de séparation de phases**

Initialement, l'industrie verrière considérait la séparation de phases comme une source de contraintes techniques [64] du fait de la modification de l'homogénéité et des propriétés qui en découlent. Avec l'engouement pour les matériaux nanostructurés, le contrôle de la séparation de phases permet l'élaboration de nouveaux verres industriels aux propriétés intéressantes telles que celles permises par les matériaux nanostructurés comme les verres pour les LASER et pour l'optoélectronique.

Dans les systèmes hors équilibre thermodynamique, le phénomène de séparation de phases peut se produire suivant deux types de mécanismes : la germination-croissance et la décomposition spinodale suivant si la solution homogène est métastable ou instable. La **Figure I-15** représentant la variation d'enthalpie libre au cours du processus de séparation de phases permet de mettre en évidence les deux modes de démixtion.

La germination nécessite un apport d'énergie pour créer un germe lorsque le système se trouve dans la zone métastable de la lacune de miscibilité.

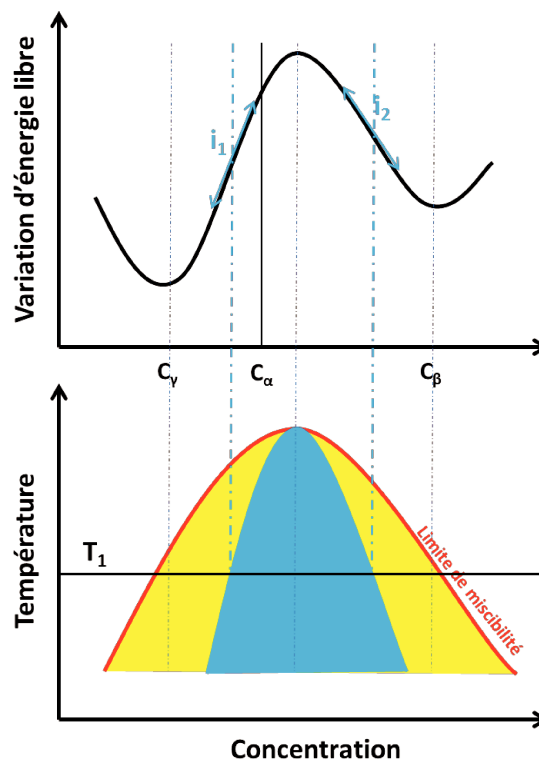
La décomposition spinodale, quant à elle, se produit spontanément dans la zone instable de la lacune de miscibilité. Elle dépend des vitesses de diffusion des atomes dans le milieu considéré.

### I.3.1.1. Décomposition spinodale

Ce phénomène de séparation de phases se produit lorsque la composition est instable thermodynamiquement [65, 66]. Le système, afin d'abaisser son énergie libre, va spontanément se séparer. Elle peut donc tout aussi bien se produire à température ambiante si la diffusion des espèces est suffisante ou à des températures plus élevées pour favoriser la diffusion des espèces. Initialement, une phase  $\alpha$  homogène de composition  $A_xB_y$  va, par décomposition spinodale, se transformer en une phase  $\beta$  et une phase  $\gamma$  de compositions différentes l'une de l'autre et différente de celle de la phase  $\alpha$ . Ces deux phases sont alors imbriquées l'une dans l'autre.

Le domaine d'existence de la décomposition spinodale est donné par les points d'inflexion de la courbe de variation de l'énergie libre en fonction de la composition. Les limites de ce domaine sont donc définies par l'équation (I.7) :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (I.7)$$



**Figure I-15** : exemple de variation de l'énergie libre du système et lien avec la lacune de miscibilité (en bleu).

Cahn et Hillard ont développé une approche permettant de décrire les premiers instants de la décomposition spinodale par les fluctuations de compositions [65, 66]. L'énergie libre est définie comme une fonction continue de la composition qui, par hypothèses de faibles variations de concentrations et d'indépendance des dérivées successives, peut être développée en série de Taylor (I.8) :

$$f = f_0(C) + \nabla C \frac{\partial f}{\partial (\nabla C)} + \nabla^2 C \frac{\partial f}{\partial (\nabla^2 C)} + \frac{1}{2} (\nabla C)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla C)^2} + \dots \quad (I.8)$$

où le terme  $f_0(C)$  représente l'énergie libre de la solution homogène.

Si le système est isotrope l'équation précédente peut s'écrire :

$$f = f_0 C + K_1 \nabla^2 C + K_2 (\nabla C)^2 + \dots \quad (\text{I.9})$$

$$\text{avec } K_1 = \frac{\partial f}{\partial (\nabla^2 C)} \text{ et } K_2 = \frac{\partial^2 f}{\partial (\nabla C)^2}$$

Par intégration sur le volume, on obtient l'équation de l'énergie libre totale F **(I.10)** :

$$F = N \int_V (f_0 C + K_1 \nabla^2 C + K_2 (\nabla C)^2 + \dots) dV \quad (\text{I.10})$$

avec N le nombre de molécules par unité de volume.

En appliquant le théorème de la divergence à l'équation **(I.10)**, l'énergie libre totale peut également s'écrire :

$$F = N \int_V (f_0(C) + K(\nabla C)^2 + \dots) dV \quad (\text{I.11})$$

où  $f_0(C)$  représente l'énergie libre de la solution homogène et le terme  $K(\nabla C)$  représente l'énergie qui est associée aux variations locales de composition. Cette énergie est également appelée énergie de gradient.

Dans le cas d'une solution isotrope et incompressible de concentration initiale  $C_0$ , une fluctuation infinitésimale peut être représentée par une fonction sinusoïdale unidimensionnelle :

$$C - C_0 = A \cos \beta x \quad (\text{I.12})$$

En incorporant cette fonction à l'équation **(I.8)** et en négligeant les termes de rang 2 du fait que la variation de composition est faible, on obtient l'équation **(I.13)** suivante :

$$f = f_0(C) + (C - C_0) \left( \frac{\partial f}{\partial C} \right)_{C_0} + \frac{1}{2} (C - C_0)^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right)_{C_0} \quad (\text{I.13})$$

La différence d'énergie entre l'état homogène et la solution où des fluctuations se produisent s'écrit alors :

$$\Delta F = \int_V \left( (C - C_0) \left( \frac{\partial f}{\partial C} \right)_{C_0} + \frac{1}{2} (C - C_0)^2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right)_{C_0} + K(\nabla C)^2 \right) dV \quad (\text{I.14})$$

La relation (I.14) peut être simplifiée sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \left( \left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right) + 2K\beta^2 \right) \quad (\text{I.15})$$

La solution est instable par rapport à toute fluctuation de concentration de longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/\beta$  seulement si la différence d'énergie  $\Delta F$  est négative. Ainsi deux cas de figure peuvent se présenter :

si  $\left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right) > 0$ , la solution est stable quelle que soit  $\lambda = 2\pi/\beta$ ,

si  $\left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right) < 0$ , la solution est stable si  $\lambda < \lambda_c$ ,

$$\text{avec } \lambda_c = \frac{2\pi}{\beta_c} = \left( -\frac{8\pi^2 K}{\left( \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right)} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Il y aura donc décomposition spinodale lorsque la fluctuation de la composition initiale est supérieure à  $\lambda_c$  et la longueur d'onde de la fluctuation augmentera.

La diffusion des espèces est le mécanisme moteur dans la cinétique de démixtion. En effet, la diffusion va avoir lieu au niveau local et aura pour effet d'appauvrir ou au contraire d'enrichir certaines entités.

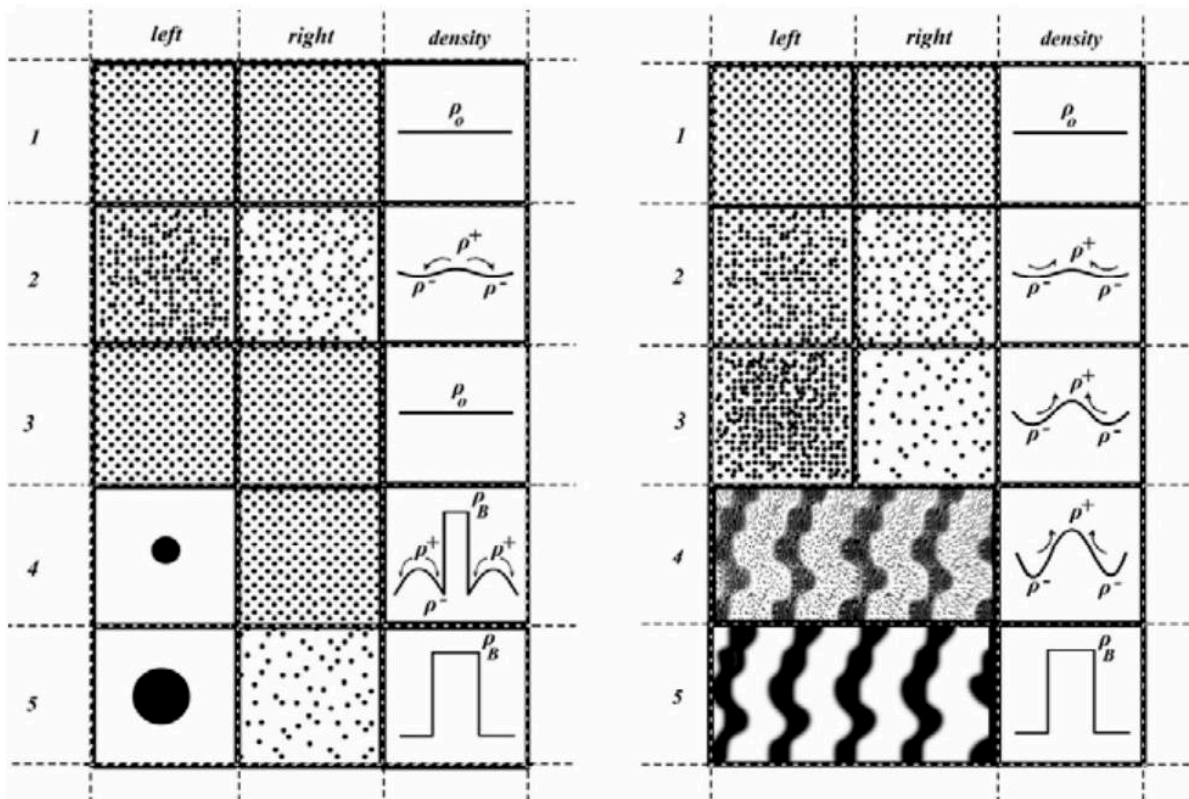
Dans le cas de la séparation de phases engendrée par la germination/croissance, la formation d'un germe entraîne un abaissement de la barrière énergétique. Il est donc nécessaire que le système soit enrichi en matière par l'intermédiaire d'une diffusion des atomes. L'apport se fait donc dans le sens du gradient de concentration. Au contraire, dans le cas de la décomposition spinodale, l'apport de matière se produit à l'inverse du gradient de concentration du fait du caractère spontané de ce processus de séparation de phases.

La **Figure I-16** représente schématiquement les différents processus de diffusion définis par Favras et coll. [67]. Ces processus associés à la germination/croissance et à la décomposition spinodale sont décrits par cinq stades d'évolution des phases au cours du temps.

- Le stade 1 est caractérisé par un gradient de concentration défini comme nul.
- Au cours du stade 2, ce gradient de concentration varie légèrement, ce qui a pour conséquence l'enrichissement de la région située à gauche au dépend de la région de droite.
- Le stade 3 met en évidence l'opposition entre les deux mécanismes de diffusion. Dans le cas où le système est stable vis-à-vis de la fluctuation, les atomes diffusent dans le sens du gradient de concentration, ce qui annule l'appauvrissement de la partie droite.

La densité de fluctuation redevient nulle. Dans le cas de la décomposition spinodale, le processus de diffusion tend à exacerber le gradient de concentration.

- La diffusion de matière dans le sens du gradient de concentration mène à l'apparition d'un germe de taille critique (stade 4) puis à sa croissance (stade 5). Alors que, en ce qui concerne la décomposition spinodale, les fluctuations de densité augmentent (stade 4) pour aboutir aux compositions stables (stade 5).



**Figure I-16 :** représentation schématique des différents processus de diffusion associés au mécanisme de germination/croissance (à gauche) et au mécanisme de décomposition spinodale (à droite) (d'après [67]).

Lors de la nucléation, des germes dispersés dans la phase mère apparaissent. Ces entités sont alors appelées des germes. Ceux-ci peuvent apparaître lors de la rencontre de deux entités identiques sur des sites préférentiels de nucléation. Les germes vont continuer à croître lorsque leur taille atteindra un rayon critique. C'est ce que l'on nomme la germination-croissance. Ce phénomène est particulièrement étudié dans le domaine de la métallurgie [68]. On retrouve également ce processus dans les mélanges dits « émulsions ». Dans ce cas, les deux phases du système sont des liquides non miscibles où une des phases est dispersée sous forme de gouttelettes dans l'autre phase [69, 70]. Il est également possible d'obtenir des mousses lorsque l'une des phases est sous forme gazeuse [71].

### I.3.1.2. Théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation a été élaborée pour proposer une explication théorique aux observations expérimentales de la dévitrification. L'élaboration de cette théorie débuta avec les travaux de Gibbs [72] qui proposa en 1876 une approche thermodynamique de l'équilibre des phases. Ces travaux ont été repris quelques décennies plus tard en 1929 par Volmer [73]. Celui-ci posera les premiers principes de la théorie classique de la nucléation,



communément abrégé par les lettres CNT pour « Classical Nucleation Theory » en anglais. En 1935, Becker et Doring [74] compléteront ces travaux pour élaborer la version actuelle de la CNT [75].

Cette théorie repose sur des hypothèses appelées approximations capillaires qui encadrent son utilisation :

- le germe formé possède les mêmes propriétés que la phase cristalline, et ce quelle que soit sa taille ;
- le germe possède une forme sphérique de rayon  $r$ .

La différence d'énergie libre volumique représente la différence entre l'énergie libre du cristal  $G_c$  et l'énergie libre du liquide surfondu  $G_l$ . Elle est exprimée en unité de volume de cristal.

$$\Delta G_V = G_c - G_l < 0 \tag{I.16}$$

Lors du passage du liquide au cristal, cette énergie libre peut également être décrite à l'aide de l'enthalpie volumique  $\Delta H_V$  et de la variation d'entropie  $\Delta S_V$ .

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T\Delta S_V \tag{I.17}$$

Le travail de formation du germe critique de rayon  $r$  s'exprime ainsi :

$$W = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_V \tag{I.18}$$

À partir de cette expression, il est possible d'en déduire le rayon critique  $r^*$  ainsi que le travail maximum de formation du germe critique  $W^*$  en utilisant la condition critique telle que la dérivée du travail fourni par rapport au rayon est nulle :  $\partial W / \partial r = 0$ .

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \tag{I.19}$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \tag{I.20}$$

Physiquement  $r^*$  correspond à la taille minimale que le germe doit posséder pour être stable et croître.

Ces formules sont valables dans le cas de la nucléation homogène c'est-à-dire lorsque la probabilité de formation du germe cristallin est la même dans tout le volume ou la surface considérés.

Dans le cas où les cristaux apparaissent sur des sites préférentiels, tels que des phases cristallines, des interfaces préexistantes ou des défauts, la nucléation est dite hétérogène. Il est alors nécessaire d'adapter la CNT en prenant en compte les interactions de surface. Les germes créés ne sont plus de forme parfaitement sphérique, il faut alors prendre en compte l'angle de contact entre le germe et la surface où se produit la nucléation. C'est ce qu'on nomme le mouillage. Il est également nécessaire de considérer l'évolution des termes énergétiques qui doivent comprendre l'énergie de surface aux interfaces germe/liquide, surface/germe et surface/liquide. L'angle de contact est alors donné en fonction de ces trois tensions de surface par l'équation de Young-Dupré :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma_{gl} \cos \theta \quad (\text{I.20})$$

L'expression du rayon critique est alors modifiée pour prendre en compte ces nouvelles énergies :

$$r_{het}^* = -\frac{2\gamma_{gl}}{\Delta G_V} \quad (\text{I.21})$$

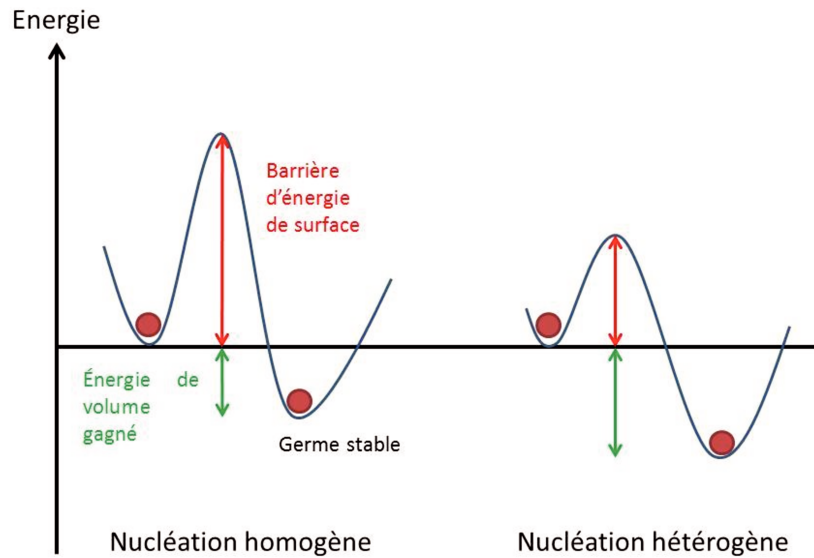
tout comme le travail associé à la formation des germes :

$$W_{het}^* = \frac{1}{4} W_{hom}^* (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (\text{I.22})$$

On peut également noter que  $W_{het}^* = f(\theta)W_{hom}^*$  et  $r_{het}^* = r_{hom}^*$ ,  $f(\theta)$  est un facteur multiplicatif défini par l'expression :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \leq 1 \quad (\text{I.23})$$

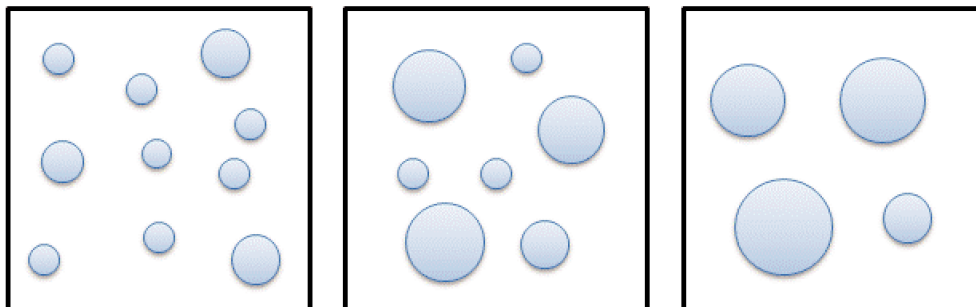
Les processus de nucléation homogène et hétérogène diffèrent également d'un point de vue énergétique. L'énergie de surface diminue dans le cas de la nucléation hétérogène, ce qui conduit à la diminution du travail  $W_{het}^*$ . Ceci s'observe sur le schéma de la **Figure I-17** qui présente la courbe de l'énergie libre en fonction du type de nucléation, où la barrière énergétique pour passer d'un état à un autre est plus faible dans le cas de la nucléation hétérogène.



**Figure I-17** : comparaison énergétique entre la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

### I.3.1.3. Mûrissement d'Ostwald

Il arrive que les petits cristaux formés disparaissent pour former des cristaux plus gros. Lorsque la durée du traitement thermique de croissance augmente, les gros cristaux sont favorisés thermodynamiquement alors que les petits cristaux sont défavorisés du fait de la surface importante par rapport au volume qui déstabilise la surface. Les petits cristaux vont alors se dissoudre et venir apporter de la matière permettant de faire croître les cristaux de plus grande taille, plus stables. Ce phénomène est schématisé sur la **Figure I-18**.



**Figure I-18** : représentation schématique du mûrissement d'Ostwald de la dissolution des petits cristaux au profit des cristaux de tailles plus importantes.

### I.3.1.4. Alternatives à la théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation a été complétée dans le cas des verres par la prise en compte de la modification de la composition pendant le processus de cristallisation.

- la théorie de nucléation en deux étapes

Cette théorie, issue initialement des études sur les protéines [76] et les composés inorganiques [77], propose un nouveau mécanisme de nucléation dans les solutions. Alors que la théorie classique de la nucléation repose sur l'idée que les fluctuations de densités et de structures se produisent simultanément, la théorie de nucléation en deux étapes repose sur le fait que la concentration des espèces augmente localement avant que ces espèces ne

s'ordonnent en un certain arrangement [78]. D'autres études expérimentales ont également confirmé cette théorie [79, 80].

- l'approche généralisée de Gibb

L'amélioration des techniques de caractérisation et notamment l'imagerie ont permis de proposer de nouveaux modèles qui permettent de modifier et d'adapter la théorie classique de nucléation. Schmelzer et coll. [81, 82] proposent, sur la base d'observations expérimentales, une nouvelle approche de la CNT : l'approche généralisée de Gibb (GGA pour Generalized Gibb's Approach). En effet, leurs observations montrent que les propriétés et la structure des nuclei peuvent être différentes des phases macroscopiques. Ostwald en 1897 [83] a dicté la règle des phases qui dit qu'une phase métastable apparaît avant de subir une transition de phase vers la phase stable. L'état stable n'est donc atteint qu'à l'issue d'une succession d'états métastables. Or à chaque état métastable, les nuclei peuvent voir leur composition et leurs propriétés être modifiées. Cette règle, qui contredit la théorie classique de la nucléation, est, en outre, en accord avec les observations expérimentales de Schmelzer [84].

### **I.3.2. Cristallisation**

La cristallisation correspond à un changement de phase de la matière où celle-ci passe d'une situation ne présentant pas d'ordre à grande distance à une organisation où il existe un ordre à grande distance. Pour que la cristallisation se produise, il est nécessaire qu'il y ait apparition de germes, et donc d'un déséquilibre thermodynamique entre les phases présentes. Puis, lorsque les germes de cristaux sont formés, ils vont croître jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique.

Deux cas de figures permettent d'expliquer les mécanismes intervenant dans la croissance des cristaux : la théorie de l'énergie interfaciale et la théorie de la diffusion. Dans le premier cas, la croissance repose sur le fait que la forme du cristal en formation correspond à la morphologie finale qui possède l'énergie interfaciale minimale. Le second cas, qui repose quant à lui sur la diffusion continue de la matière permet, contrairement à la théorie de l'énergie interfaciale, de prendre en compte l'influence de la sursaturation sur la cinétique de croissance. Ainsi dans cette approche la matière diffuse continûment pour être intégrée à la surface du cristal avec une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point où la matière est intégrée et le reste de la solution. Après que la matière ait été transférée par diffusion dans la surface du cristal, elle est intégrée au réseau cristallin. On peut alors distinguer la croissance diffusionnelle où la vitesse est limitée par l'étape de transfert et la croissance par intégration lorsque l'étape limitante est l'étape d'intégration dans le réseau cristallin.

Cette cristallisation peut être congruente ou incongruente. Dans le cas d'une cristallisation congruente, la composition chimique du cristal formé est exactement la même que celle du composé initial amorphe [85]. Il est également possible d'observer un autre type de cristallisation où le cristal formé possède une composition différente du système. Pour parvenir à un tel système où les cristaux formés n'ont pas la même composition que la phase initiale, il est nécessaire qu'il y ait eu préalablement une séparation de phases. Cette séparation de phases peut être, comme cela a été vu précédemment, obtenue soit par germination-croissance ou par décomposition spinodale.

## I.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en avant l'intérêt et les propriétés que présentent les matériaux nanostructurés. Pour obtenir ce type de matériaux dont les performances sont directement liées à la taille des particules, la méthode sol-gel est un choix judicieux. L'utilisation de différents précurseurs nécessite cependant d'ajouter des modificateurs chimiques pour augmenter ou réduire les vitesses de réaction. L'ajout de ces composés est une source potentielle de pollution qui demande une étape supplémentaire de lavage pour les extraire. Dans le cas du matériau étudié dans ces travaux, que nous décrirons dans le chapitre 3, l'élaboration nécessite d'ajouter de l'acide chlorhydrique en grande quantité et nous montrerons que le lavage permet de retirer, après gélification, cet acide en excès. L'étape de séchage est source de contraintes mécaniques susceptibles de détruire les gels, la maîtrise de cette étape sera détaillée plus loin. Le procédé sol-gel permet d'obtenir à basse température un matériau hors équilibre dont la stœchiométrie est contrôlée. Des traitements thermiques réalisés à des températures de quelques centaines de degrés permettent de contrôler les processus de séparation de phases et de cristallisation.

Les chapitres suivants traiteront de l'étude des divers aspects exposés dans ce chapitre bibliographique. Le chapitre 3 est dédié aux considérations liées au procédé d'élaboration sol-gel. L'objectif est double : il s'agit d'étudier la possibilité d'extraire, par l'ajout d'une étape de lavage du gel, l'acide chlorhydrique et par ailleurs d'optimiser l'étape de séchage en vue de réduire la durée de cette dernière étape. Le quatrième chapitre traite de l'influence des traitements thermiques et de la composition sur les processus de séparation de phases et de cristallisation. Pour parvenir à mettre en évidence ces processus, une étude *ex situ* a été utilisée pour caractériser la cristallisation. Elle est complétée par une étude *in situ* de diffusion centrale et de diffusion aux grands angles pour permettre de suivre les évolutions structurales et microstructurales des xérogels aux cours des différents traitements thermiques. Les différentes techniques de caractérisation qui ont été mises en œuvre sont décrites dans le chapitre 2.



## Chapitre II. Méthodes expérimentales

---

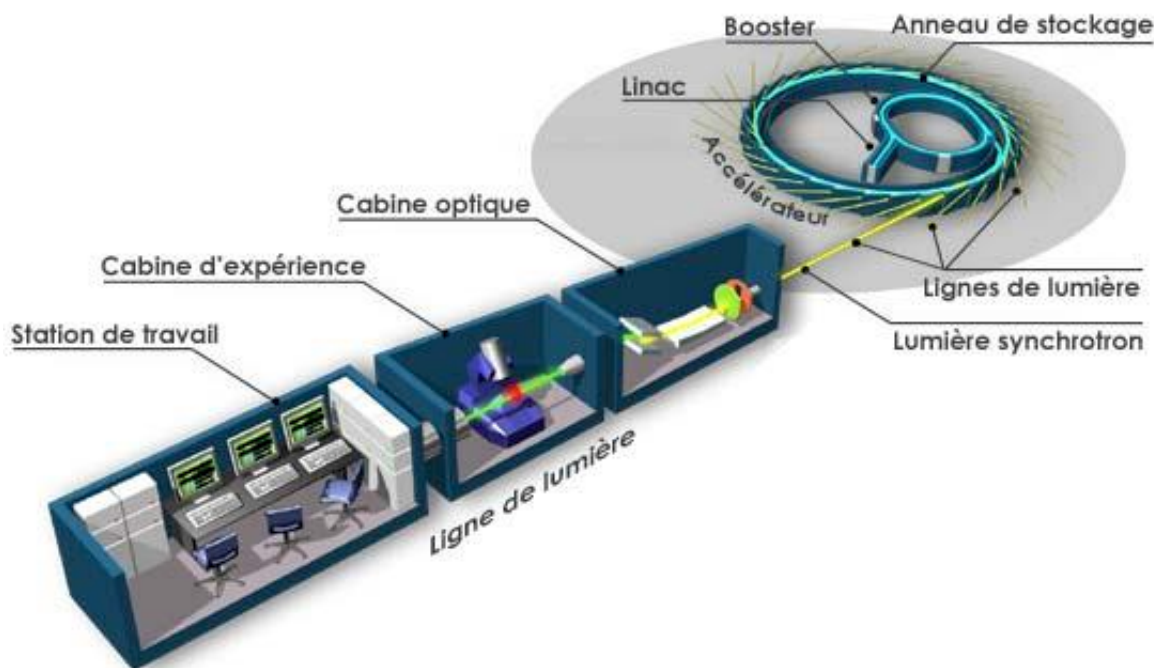
Dans ce chapitre, nous présenterons les principes de base des différentes méthodes expérimentales de caractérisation des matériaux utilisées au cours de ces travaux. Une attention particulière sera portée sur la diffraction des rayons X (DRX) et la diffusion centrale des rayons X (DCRX) mises en œuvre sur des lignes de lumière des sources synchrotrons SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) et ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) aux cours de deux campagnes d'expériences. Une première campagne a été menée *ex situ* et la seconde, réalisée *in situ*, a permis de réaliser des mesures simultanées de diffusion centrale et aux grands angles afin d'étudier l'ensemble de l'espace réciproque pour caractériser les évolutions de la matière au cours de la séparation de phases et de la cristallisation. Ces études ont été complétées par des observations en microscopie électronique en transmission (MET). L'analyse thermogravimétrique a également été utilisée pour mesurer les pertes de masses lors du séchage des gels.

### II.1. Diffusion et diffraction des rayons X

#### II.1.1. Sources de rayonnement synchrotron et dispositifs expérimentaux des lignes de lumière associées

Le développement et l'utilisation des équipements synchrotrons s'expliquent par leurs caractéristiques propres qui ne peuvent être retrouvées en laboratoire. Ces équipements permettent l'accès à un rayonnement électromagnétique qui s'étend sur une large gamme spectrale qui va de l'infrarouge aux rayons X durs. Les énergies mises en jeu sont typiquement comprises entre 0,25 eV et 100 à 200 keV. Les faisceaux produits par ces sources ont également la particularité d'être très intenses. Cette intensité des sources de lumière est représentée par la brillance. La brillance d'une source de rayons X correspond au nombre de photons émis par seconde, par millimètre carré et par unité d'angle solide pour une bande passante en longueur d'onde  $\Delta\lambda/\lambda$  de 0,01. Elle s'exprime en photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1%  $\Delta\lambda/\lambda$ .

La **Figure II-1** montre une représentation schématique d'une installation synchrotron, correspondant aux configurations des sources synchrotrons SOLEIL et ESRF. L'anneau de stockage est constitué de parties droites et de parties courbes. Ces dernières sont équipées d'éléments magnétiques qui permettent de diriger la trajectoire des électrons. Ces éléments magnétiques sont des dipôles désignés sous le terme d'aimant de courbure et noté BM pour « Bending Magnet » en anglais. Ils produisent un champ magnétique perpendiculaire à la trajectoire des électrons, ce qui a pour effet de dévier ceux-ci de leur trajectoire rectiligne. En étant déviés, les électrons vont perdre de l'énergie et émettre un rayonnement électromagnétique dont le spectre de lumière est continu. Les parties droites quant à elles sont équipées d'« éléments d'insertion ». Un champ magnétique sinusoïdal traverse ces dispositifs, ce qui entraîne une ondulation de la trajectoire des électrons, permettant l'émission d'un rayonnement. La famille des éléments d'insertion est composée de « wigglers » et d'« onduleurs » qui fournissent respectivement un spectre d'émission continu et un spectre de raies d'émission. Les faisceaux électromagnétiques produits sont ensuite utilisés sur les lignes de lumière.

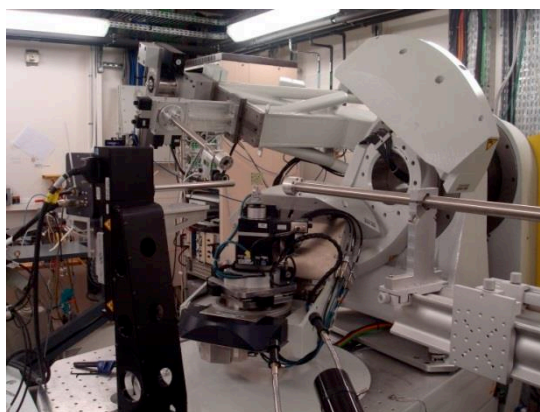


**Figure II-1** : représentation schématique d'une installation synchrotron [86].

Les mesures de diffraction ont été effectuées sur la ligne de lumière DIFFABS du synchrotron SOLEIL et la ligne D2AM de la source européenne ESRF. L'utilisation d'un grand instrument est rendue nécessaire par le flux qui permet de réduire de façon conséquente la durée de mesure. La mise en œuvre de ces sources permet également de choisir l'énergie du faisceau de rayons X et donc de définir des zones précises de l'espace réciproque à étudier.

#### II.1.1.1. Montage pour les mesures *ex situ* de diffraction des rayons X

La ligne DIFFABS est placée sur un aimant de courbure et son optique est composée de deux miroirs et d'un monochromateur double de Si(111). Il s'agit d'une ligne de science des matériaux et les études réalisées classiquement concernent des mesures de diffraction, de spectroscopie d'absorption ou de fluorescence qui peuvent être ou non couplées entre elles. Dans le cas de la diffraction des rayons X, un goniomètre 6 cercles (**Figure II-2**) est utilisé.



**Figure II-2** : photographie du goniomètre de la ligne DIFFABS utilisé pour les mesures *ex situ*.

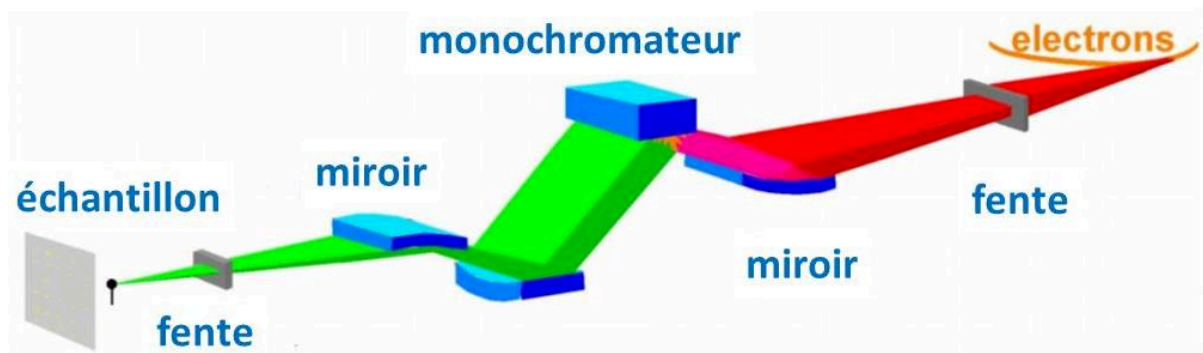


Les mesures de diffraction que nous avons réalisées ont été effectuées en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , afin notamment de limiter la surface irradiée et donc la contribution de l'appareil à l'élargissement des raies de diffraction. Une énergie de 18 keV a été utilisée.

### II.1.1.2. Montage pour la mesure *in situ* couplée de diffusion centrale et de diffraction des rayons X

La ligne D2AM (Diffraction et Diffusion Anomale Multi-longueurs d'onde) est située sur le port BM02 de l'ESRF. Il s'agit d'une ligne de lumière qui est localisée à la sortie d'un élément de courbure. Les énergies accessibles sont comprises entre 5 et 40 keV. Les configurations expérimentales sont optimisées pour la réalisation de mesures de diffraction ou de diffusion centrale [87]. Ces expériences peuvent être menées de façon couplées ou indépendantes.

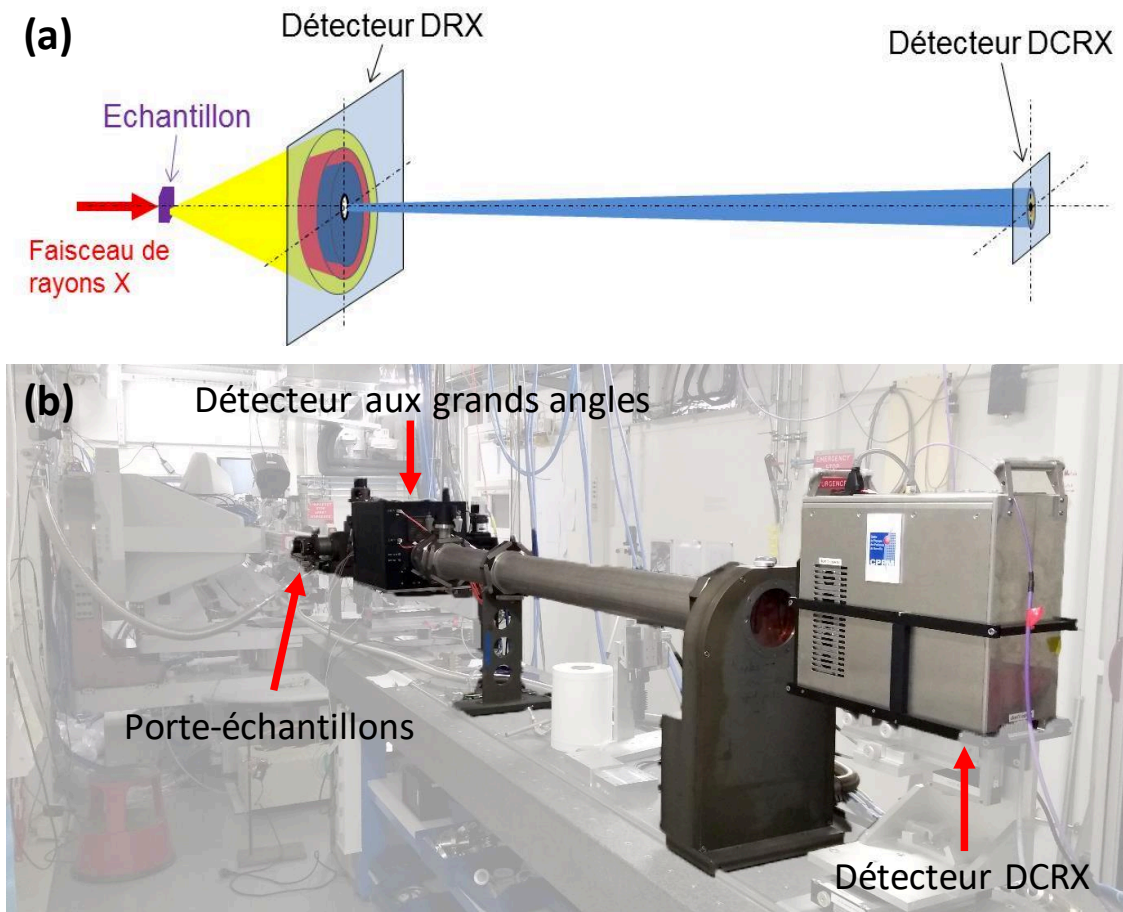
La ligne schématisée sur la **Figure II-3** est constituée d'un monochromateur à deux réflexions de Si(111) et de deux miroirs.



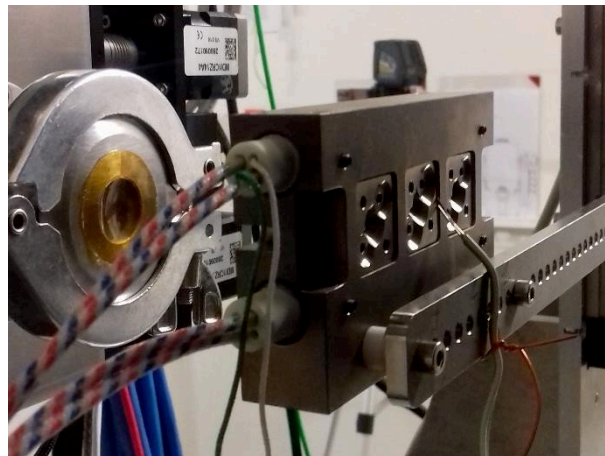
**Figure II-3** : schéma des éléments constituant l'optique de la ligne de lumière BM02 à l'ESRF [88].

La ligne D2AM a été équipée récemment de deux détecteurs bidimensionnels solides de type pixel hybride dédiés pour l'un à la diffraction des rayons X et pour l'autre à la diffusion centrale des rayons X. Ces deux détecteurs peuvent être montés l'un à la suite de l'autre afin de pouvoir mesurer simultanément un signal de diffusion et un signal de diffraction comme présenté sur le schéma de la **Figure II-4**. Le premier détecteur dédié à la diffraction est percé en son centre afin de laisser passer le faisceau de rayons X transmis par l'échantillon. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillons chauffant afin de pouvoir suivre *in situ* les modifications structurales du matériau au cours du temps et des traitements thermiques.

Le porte-échantillons utilisé, dont on peut voir la photographie **Figure II-5**, est motorisé et dispose de trois emplacements ; il est équipé de deux résistances et la température peut atteindre 650 °C. Un thermocouple est placé dans l'emplacement central afin de connaître la température des échantillons.



**Figure II-4** : schéma (a) et photographie (b) du montage d'acquisition simultanée de la diffraction et de la diffusion centrale des rayons X sur la ligne D2AM à l'ESRF.



**Figure II-5** : photographie du porte-échantillons chauffant utilisé pour les mesures *in situ* de diffusion centrale et aux grands angles de rayons X.

## II.1.2. Traitements des données

### II.1.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive bien connue et parfaitement adaptée à l'étude de la matière cristallisée. En plus de la détermination des phases en présence, cette méthode permet notamment de déterminer le taux de phase cristallisée et la taille des cristaux nanométriques. Plusieurs méthodes de traitement des données peuvent être mises en œuvre pour obtenir quantitativement ces caractéristiques [89]. Nous avons utilisé la méthode de la largeur intégrale associée à la modélisation globale des diagrammes de diffraction selon l'approche de Rietveld [90]. La méthode de Rietveld utilisée pour quantifier la cristallisation sera présentée dans le paragraphe suivant. Les concepts utilisés pour décrire la cinétique de la cristallisation seront ensuite explicités.

### II.1.2.2. Méthode d'affinement de Rietveld

La méthode d'affinement de Rietveld est historiquement utilisée pour affiner les paramètres des structures cristallines à partir de diagrammes de diffraction des rayons X. Elle a été développée par Hugo Rietveld, qui a proposé une méthode d'analyse des diagrammes de diffraction des neutrons, puis des rayons X, sur échantillons polycristallins. Cette approche consiste à simuler globalement les diagrammes à l'aide d'un modèle cristallographique en ajustant par une fonction analytique la forme des pics de diffraction et leur élargissement. Elle fut présentée pour la première fois au septième congrès de l'IUCr à Moscou en 1966 [91]. Cependant, elle n'attira aucune attention. Il faut attendre l'année 1969 pour qu'un intérêt se développe après la publication de la première mise en œuvre complète de la méthode [92]. Cette méthode a ensuite été appliquée à la diffraction des neutrons pour de nombreuses résolutions de structures [93]. Bien que l'utilisation de la diffraction des rayons X ait été suggérée dès 1969 [92], il faut attendre 1977 [94-96] pour que la méthode de Rietveld soit acceptée dans le cadre des études par diffraction des rayons X. La méthode repose sur le principe de la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées expérimentalement et celles calculées. La quantité minimisée par la méthode des moindres carrés est la quantité résiduelle  $S_y$  exprimée par l'équation (II.1) :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II.1})$$

où  $w_i$  est égale à  $1/y_i$  et les termes  $y_i$  et  $y_{ci}$  représentent respectivement pour chaque point  $i$  du diagramme l'intensité observée et l'intensité calculée.

L'intensité calculée est déterminée par rapport au modèle structural défini en additionnant les réflexions de Bragg et elle est donnée par la relation (II.2) :

$$y_{ci} = s \sum_i L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (\text{II.2})$$

où  $s$  représente le facteur d'échelle,  $K$  représente les indices de Miller  $h, k, l$  d'une réflexion de Bragg,  $L_K$  est le facteur de Lorentz qui tient compte de la polarisation et des facteurs de multiplicités,  $\Phi$  est la fonction du profil de raie,  $P_K$  correspond à la fonction de l'orientation

préférentielle,  $A$  est le facteur d'absorption,  $F_K$  est le facteur de structure pour la  $K$ -ième réflexion de Bragg et  $y_{bi}$  est le fond continu.

Pour évaluer l'optimisation et la qualité de l'affinement, des critères mathématiques caractéristiques ont été définis. Deux paramètres de fiabilité des ajustements sont utilisés, le « R-profile » et le « R-weighted profile » respectivement notés  $R_p$  et  $R_{wp}$ . Ces deux critères sont définis par les équations (II.3) et (II.4).

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (II.3)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i((obs) - (calc))^2}{\sum w_i(y_i(obs))^2} \quad (II.4)$$

Le critère le plus significatif est  $R_{wp}$  car il associe à chaque intensité en un point  $i$ , un poids qui est inversement proportionnel au nombre de coups mesurés en ce point. Il prend donc en compte aussi bien les points associés à des valeurs faibles ou élevées d'intensité.

Pour que l'affinement soit le plus optimal possible, il est nécessaire que les valeurs de  $R_p$  et  $R_{wp}$  soient les plus faibles possibles, de l'ordre de quelques pourcents. Cependant lors de la présence de phases secondaires ou de phases amorphes, comme dans le cas de notre étude, ces paramètres peuvent prendre des valeurs plus importantes.

Il est possible de libérer plusieurs paramètres au cours de l'affinement en fonction des caractéristiques des composés. Ces paramètres concernent les contributions microstructurales telles que :

- la taille des cristaux ;
- la forme des cristaux ;
- les microdéformations. Dans notre cas, les cristaux étudiés possédant des tailles très petites, les microdéformations ont été négligées.

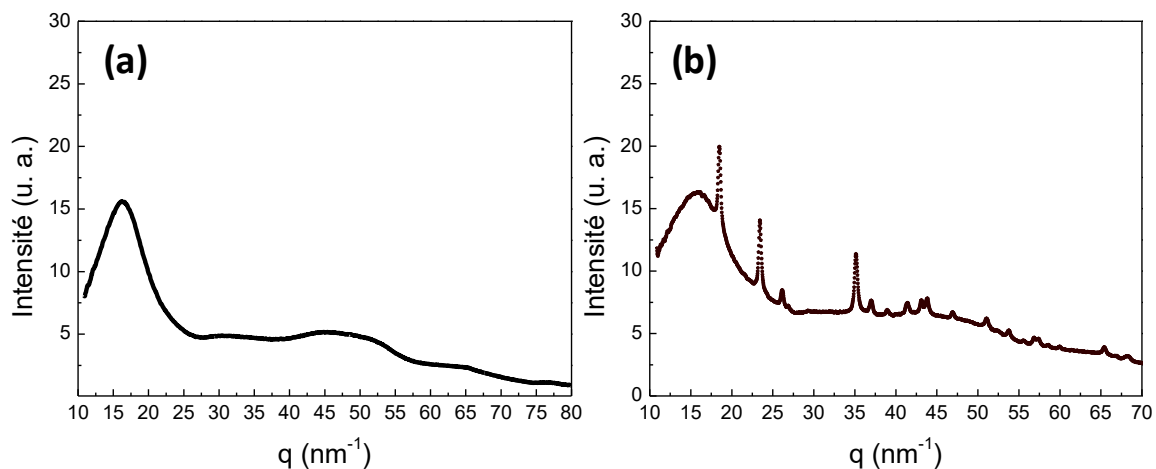
mais aussi :

- le fond continu, qui peut être décrit soit de manière manuelle ou à l'aide d'une fonction polynomiale. C'est cette dernière possibilité qui a été choisie pour traiter les données.
- les paramètres de maille ;
- les paramètres de forme des pics ;
- les positions atomiques et le taux d'occupation des sites cristallographiques des structures cristallines concernées.

L'affinement du diagramme est composé d'une succession d'étapes où les différents paramètres décrits sont libérés de façons successives. L'affinement est considéré comme terminé lorsque l'ensemble des paramètres a été libéré, avec des paramètres de fiabilité corrects et sans que des valeurs aberrantes n'apparaissent.

### II.1.2.3. Utilisation de la méthode de Rietveld dans le cas de matériaux amorphes

L'analyse quantitative par diffraction des rayons X de la proportion de phases cristallines et amorphes présente certaines difficultés. La diffraction des rayons X est une technique parfaitement adaptée à l'étude des matériaux cristallisés. En effet, les structures cristallines, possède un ordre à grande distance qui engendre la formation de pics de diffraction sur les diffractogrammes [97]. Au contraire, la matière amorphe ne possède pas de structure ordonnée à grande distance, ceci se traduit par la présence de plusieurs dômes de diffusion qui correspondent aux distances entre proches voisins [97]. La **Figure II-6** illustre ces deux derniers cas. Dans le cas d'un matériau possédant au moins une phase amorphe et une phase cristallisée, les diagrammes de la phase amorphe et de la phase cristallisée sont superposés et il est alors *a priori* délicat de déterminer avec précision la proportion de chaque phase.



**Figure II-6** : exemples de diffractogrammes : (a) silice pure amorphe et (b) matériau partiellement amorphe composé d'une matrice de silice amorphe et de cristaux nanométriques de  $\text{SnO}_2$ .

Le contrôle et la détermination de la proportion de phase amorphe sont primordiaux dans les matériaux car celle-ci affecte directement les propriétés, notamment dans le cas des matériaux destinés à des applications optiques, où la détermination de la proportion des phases amorphes et cristallisées permet d'anticiper et de comprendre les propriétés optiques.

Pour déterminer la présence de phase amorphe et/ou les quantifier dans des matériaux, il existe plusieurs méthodes telles que la calorimétrie différentielle (DSC) [98, 99], la spectroscopie infrarouge [100, 101] et la diffraction des rayons X. En ce qui concerne l'utilisation des rayons X, il existe l'analyse traditionnelle dans l'espace réciproque [100, 102-106] et l'analyse dans l'espace direct par la fonction de distribution de paires (PDF pour Pair Distribution Function) [107, 108]. En analyse conventionnelle de la diffraction, il existe de nombreuses approches pour déterminer la quantité de phase amorphe dans un matériau, telles que par exemple la méthode du témoin interne [109] ou externe [110], la méthode pic à pic ou la simulation globale du diagramme. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée dans ces travaux. En effet, cette méthode présente l'avantage de ne pas devoir comparer l'échantillon étudié avec d'autres échantillons connus pour effectuer la quantification. En 1995, Le Bail [111] a montré qu'il était possible de représenter le comportement de la silice amorphe en utilisant la structure de la carnegieite  $\alpha$  qui a été décrite par Barth [112] en 1932. Pour parvenir à cette démonstration, Le Bail a considéré la carnegieite  $\alpha$  comme étant constituée d'une structure nanocristalline, permettant ainsi de reproduire un ordre à très courte distance similaire à celui de la silice amorphe. Ces travaux ont été repris

par Lutterotti [113] qui a introduit cette approche dans le logiciel MAUD qu'il a développé [114]. Depuis, cette démarche a été utilisée pour le dosage de phases amorphes d'échantillons élaborés par voie sol-gel [115] ou selon d'autres procédés [116, 117].

Les matériaux que nous avons élaborés et étudiés étant composés d'au moins 80 % de silice amorphe, la structure de la silice amorphe a été utilisée comme base de la structure utilisée pour la quantification de phase. Cette structure de base a ensuite été modifiée en substituant des atomes de silicium par des atomes d'étain pour prendre en compte la présence de l'étain dans l'amorphe. Puis, cette nouvelle structure amorphe comportant les atomes d'étain a été déterminée puis affinée par affinement de Rietveld à partir d'un diffractogramme d'un échantillon mixte silice-étain totalement amorphe.

Dans la pratique au cours de ces travaux, au début de l'affinement, le taux de phase cristallisé étant inconnu, l'hypothèse est faite que tout l'étain est contenu dans la matrice amorphe. Ainsi au cours des étapes d'affinement, le taux d'étain dans la matrice est diminué manuellement jusqu'à obtenir un signal calculé qui soit le plus proche possible du signal mesuré.

#### II.1.2.4. Cinétiques de transition de phases

La théorie, permettant de décrire la cristallisation dans des verres à températures constantes, a été formulée successivement par Volmer en 1926 [118], Johnson et Mehl [119] en 1939 et Avrami [120–122] entre 1939 et 1941. Elle a également été énoncée en parallèle par Kolmogorov en 1937 [123]. De ces travaux, le modèle de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (généralement abrégé en JMAK) du nom des principaux contributeurs a été élaboré. Ce modèle est depuis très couramment utilisé pour décrire les transformations de phases dans les solides à température constante et il est exprimé par la relation (II.5) :

$$X(t) = 1 - e^{(-kt^n)} \quad (\text{II.5})$$

où  $X(t)$ ,  $k$  et  $n$  représentent respectivement la fraction transformée de la matière,  $k$  (ou  $K$  suivant la relation utilisée) la constante d'Avrami et  $n$  l'exposant d'Avrami.

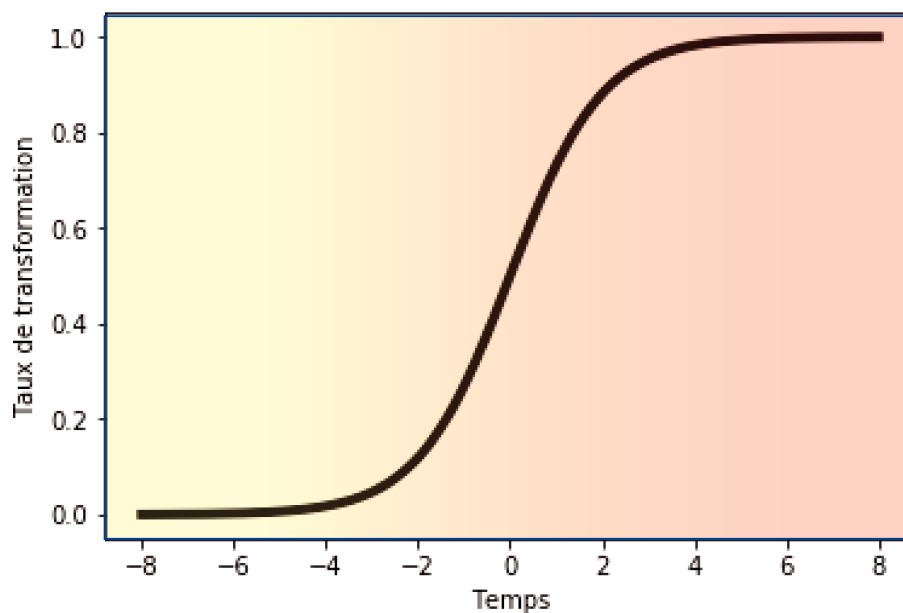
L'équation (II.5) peut également être écrite sous d'autres formes suivant les besoins [124]. La relation (II.6) qui ressemble très fortement à la relation précédente (II.5) est très utilisée car elle permet de simplifier les calculs :

$$X(t) = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (\text{II.6})$$

Ces relations sont basées sur trois hypothèses fondamentales :

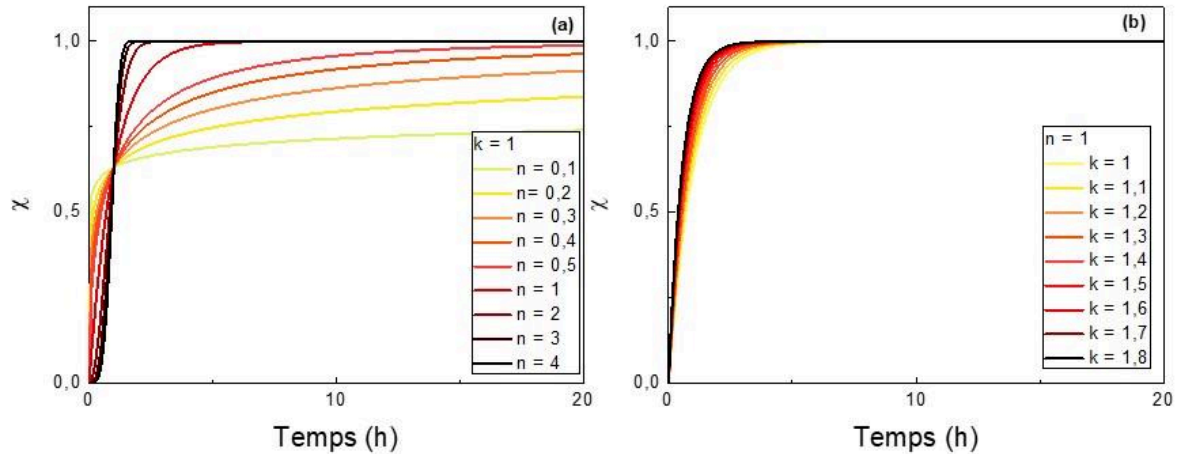
- la cristallisation se produit dans des conditions isothermes ;
- la germination homogène ou hétérogène se produit dans une seconde phase constituée de particules aléatoirement réparties ;
- la croissance de la nouvelle phase est contrôlée par la température et est indépendante du temps.

L'évolution du taux de transformation au cours du temps présente l'allure d'une courbe sigmoïdale comme celle reportée **Figure II-7**. La vitesse de transformation est faible en début et en fin de la transformation et passe par un maximum. La faible vitesse de transformation au début est attribuée à la durée nécessaire à la formation de germes en quantité suffisante pour que la croissance débute. En fin de transformation, la faible vitesse s'explique par la raréfaction de la quantité de matière non transformée, ce qui limite la formation de nouveaux germes. Le taux de transformation, correspondant au volume de phase  $\alpha$  transformée en phase  $\beta$  au cours du temps, peut être modifié soit par une augmentation de la taille des germes  $\beta$ , dont le nombre n'évolue pas, ou par une augmentation de la quantité d'entités de la phase  $\beta$  dont la taille n'est pas modifiée au cours du temps.



**Figure II-7** : représentation schématique de la courbe de l'évolution d'une transformation d'une phase  $\alpha$  (en jaune) en une phase  $\beta$  (en rouge).

Bien qu'il n'y ait pas d'interprétation physique claire des grandeurs  $k$  et  $n$ , elles sont spécifiques d'une morphologie cristalline donnée et du caractère homogène ou hétérogène de la germination pour une condition de cristallisation particulière. La constante d'Avrami  $k$  (ou  $K$ ) est dépendante de la température, de la concentration en germes et du type de nucléation. L'exposant d'Avrami  $n$  est lié quant à lui au type de nucléation et à la géométrie des sites de croissance. D'après la théorie, la constante  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 4 [125]. La **Figure II-8** présente l'évolution des courbes du taux de cristallisation en fonction des valeurs de  $n$  et de  $k$ . Lorsque la valeur de l'exposant  $n$  augmente, plus la transformation est faible au début du processus et rapide à la fin du processus. De même, plus  $k$  est grand, plus la transformation de phase complète est atteinte rapidement.



**Figure II-8** : évolution du taux de cristallisation en fonction des paramètres n et k : (a) influence de l'exposant n à k constant (k = 1), (b) influence de k lorsque n est constant (n = 1).

Lors de la cristallisation d'une phase au sein d'un matériau initialement amorphe, le taux de cristallisation peut être suivi en mesurant l'évolution isotherme de  $X(t)$  qui est égal à 0 avant la cristallisation et qui sera au maximum égal à 1 si le matériau est totalement cristallisé.

Pour une cristallisation ayant lieu à température constante, ce qui correspond aux travaux qui seront présentés, les constantes k et n peuvent être déduites de la relation linéaire (II.7) qui est obtenue par une double transformation logarithmique de l'équation (II.5) :

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (\text{II.7})$$

La pente de la courbe obtenue par le tracé de  $\ln[-\ln(1 - X(t))]$  en fonction de  $\ln(t)$  a pour coefficient directeur l'exposant d'Avrami n.

Dans le cas d'une germination continue, il est également possible d'exprimer le taux de nucléation en fonction du temps et de l'exprimer par l'équation (II.8) [126] :

$$I(t) = I_c(1 + m)t^m \quad (\text{II.8})$$

où  $I_c$  représente le taux de nucléation constant, et m représente l'index de germination.

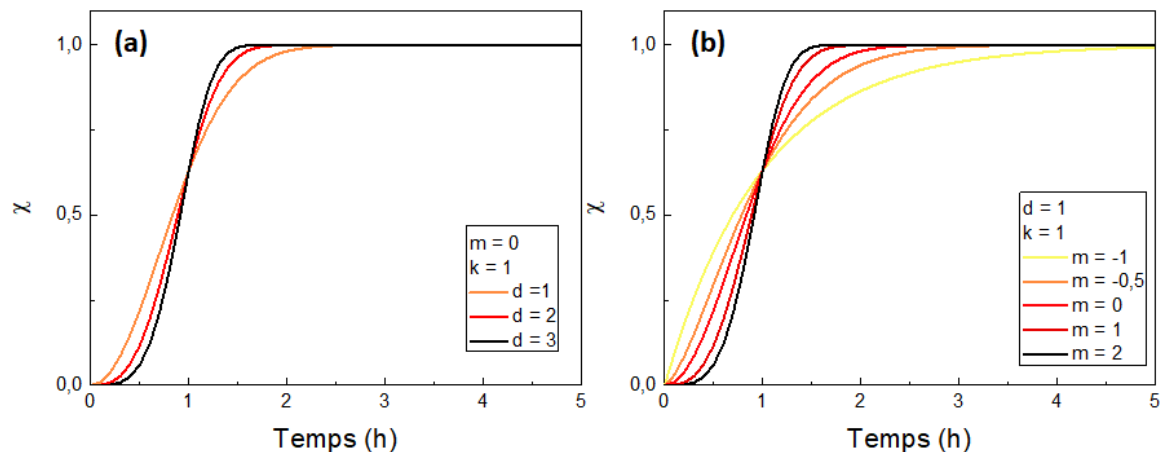
L'exposant d'Avrami n est alors relié à l'index de germination m selon l'équation (II.9) :

$$n = d + m + 1 \quad (\text{II.9})$$

où d représente l'index de dimensionnalité (ou géométrique) et prend les valeurs 1, 2, 3 selon que l'on s'intéresse à des nuclei sous forme d'aiguilles, de disques ou de sphères. Le paramètre d permet de traduire le concept de la géométrie des cristaux évoqué par Avrami mais non transcrit dans les équations (II.5) et (II.6). Le terme m de l'équation (II.9) permet



également de rendre compte du processus de cristallisation. La **Figure II-9** présente pour différentes valeurs prises par  $d$  et  $m$  l'évolution du taux de transformation.



**Figure II-9** : évolution du taux de cristallisation en fonction des paramètres  $d$  et  $m$  : (a) influence de l'index de dimensionnalité  $d$  à  $m$  et  $k$  constants ( $m = 0$  et  $k = 1$ ), (b) influence de l'index de germination  $m$  lorsque  $n$  et  $k$  sont constants ( $d = 1$  et  $k = 1$ ).

Plus la valeur de  $d$  augmente plus la transformation est faible au début du processus et rapide à la fin du processus. De même, plus  $m$  est grand, plus la transformation de phase en début de processus est lente mais le taux de transformation complet est atteint rapidement.

### II.1.3. Diffusion centrale des rayons X (DCRX)

La diffusion centrale des rayons X (DCRX) ou Small Angle X Ray Scattering (SAXS) en anglais est utilisée dans le cadre de ces travaux pour suivre l'évolution de l'organisation des entités nanométriques au sein des xérogels. Elle permet d'une part de rendre compte de la microstructure et d'autre part d'appréhender les processus de transformation de phases qui se déroulent dans les xérogels lors de traitements thermiques isothermes. Les expériences de diffusion centrale des rayons X reposent sur l'interaction entre les photons X et la matière étudiée. Cette interaction fournit des informations sur les fluctuations de densité électronique dans la matière en mesurant l'intensité diffusée au voisinage du faisceau direct. Les systèmes étudiés présentent des tailles caractéristiques de quelques Angströms à quelques microns.

Cette méthode expérimentale a été introduite et développée en particulier par André Guinier dès 1937 [127]. Le traitement des données obtenues permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur les hétérogénéités présentes dans les matériaux étudiés telles que la quantité, la taille et la morphologie des éléments se formant dans les matériaux. C'est pourquoi cette méthode est mise en œuvre pour étudier un grand nombre de systèmes.

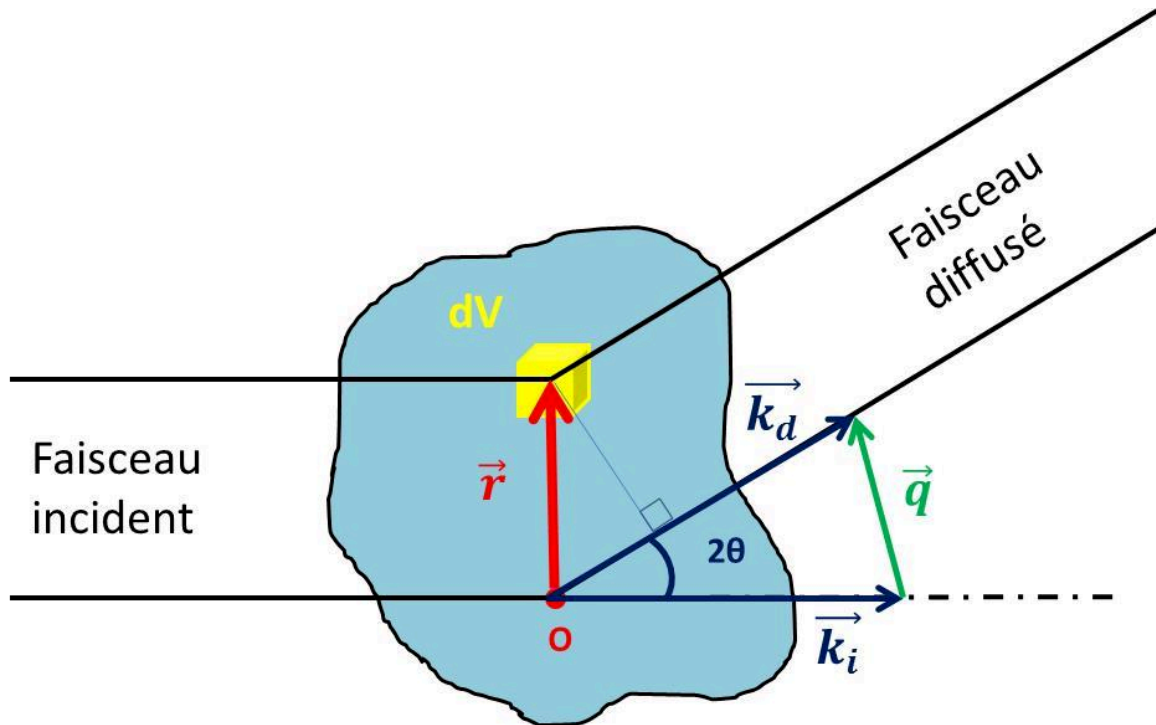
Dans un premier temps, nous donnerons quelques éléments théoriques à la base de la diffusion centrale des rayons X. Dans un second temps, les modèles de suivi de la séparation de phases seront abordés.

#### II.1.3.1. Théorie de la diffusion centrale des rayons X

Pour qu'un signal de diffusion centrale des rayons X (DCRX) apparaisse, il est nécessaire que l'échantillon irradié possède des hétérogénéités de densité électronique de dimensions nanométriques. En effet, si l'on considère qu'un solide quelconque possède un volume  $V$ , de surface  $S$  et de densité électronique  $\rho(r)$  uniforme dans un volume  $dV$  comme représenté sur

la **Figure II-10** et que ce solide est irradié par un faisceau parallèle de photons X monochromatique possédant une longueur d'onde  $\lambda$  et un vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , alors chaque électron irradié de ce solide va réémettre une onde secondaire cohérente et sphérique de vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ . L'intensité de cette onde est décrite par la formule de Thomson (II.10) :

$$I_e(\theta) = I_0 \frac{r_e^2}{D^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (\text{II.10})$$



**Figure II-10** : schéma représentant le principe de la diffusion centrale des rayons X.

L'amplitude totale diffusée par ce solide correspond à la somme de toutes les amplitudes diffusées par chacun des électrons irradiés en tenant compte du déphasage  $\varphi$  entre elles. Ce déphasage s'exprime à l'aide de la formule (II.11) :

$$\varphi = -\vec{r} \cdot (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \quad (\text{II.11})$$

où  $\vec{r}$  représente le vecteur position du volume  $dV$  par rapport à une origine arbitraire  $O$ . Le terme  $(\vec{k}_d - \vec{k}_i)$  qui représente la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé correspond au vecteur de diffusion  $\vec{q}$  dont le module est donné par la formule (II.12) :

$$\|\vec{q}\| = q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{II.12})$$

On peut alors exprimer l'amplitude totale  $A(\vec{q})$  sur le volume par une intégrale (II.13) :

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (\text{II.13})$$

On obtient alors l'intensité totale diffusée en multipliant l'amplitude totale diffusée par son conjugué :

$$I(\vec{q}) = A^*(\vec{q})A(\vec{q}) = \iiint_{V_1} \iiint_{V_2} \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (\text{II.14})$$

Il est possible de simplifier cette équation en introduisant  $\vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$  et la fonction de corrélation  $G(\vec{r})$ . La relation (II.14) devient ainsi :

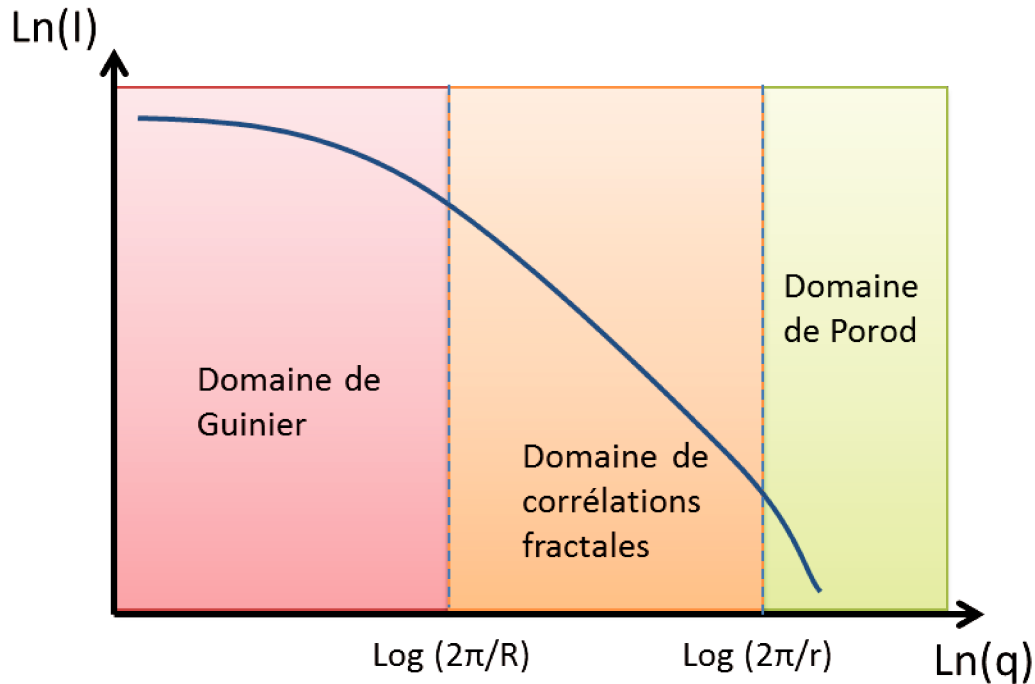
$$I(\vec{q}) = \iiint_V G(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (\text{II.15})$$

$$\text{avec } G(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^{+\infty} q^2 I(\vec{q}) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{II.16})$$

Il est théoriquement possible en connaissant  $G(\vec{r})$  de calculer  $I(\vec{q})$  et inversement par transformée de Fourier d'obtenir  $G(\vec{r})$  à partir de  $I(\vec{q})$ . Cependant, les courbes de diffusion possèdent des formes très variables, leur exploitation est généralement réalisée par comparaison à des modèles qui dépendent de la taille, du nombre et de la structure interne des particules diffusantes au sein du matériau étudié.

### II.1.3.2. Organisation structurale de xérogels polymériques

Comme les gels polymériques possèdent une architecture fractale, les diagrammes de diffusion centrale obtenus à partir de ces matériaux comportent différents domaines qui sont visibles en traçant les données de l'intensité diffusée en log-log et qui sont présentés sur la **Figure II-11**. Ces domaines distincts sont au nombre de trois et représentent : le domaine de Guinier, le domaine de corrélations fractales et le domaine de Porod. Le passage d'un domaine à l'autre est limité par des caractéristiques intrinsèques aux groupes d'objets fractals étudiés. La limite entre le domaine de Guinier et le domaine de corrélations fractales se situe à  $2\pi/R_g$ , où  $R_g$  représente la taille des objets fractals et la limite entre le domaine de corrélations fractales et le domaine de Porod est définie par  $2\pi/r$  où  $r$  est un paramètre relatif à la taille des particules élémentaires constitutives des agrégats fractals. Chacun de ces domaines qui sont décrits dans les paragraphes qui suivent permet d'obtenir des informations différentes mais complémentaires sur la nature et les évolutions de la microstructure du matériau.



**Figure II-11** : représentation d'un diagramme obtenu par diffusion centrale des rayons X à partir d'un groupe d'objets fractals et des différents domaines associés.

- Domaine de Guinier

Dans le premier domaine qui correspond aux valeurs de  $q$  inférieures à  $2\pi/R_g$ , Guinier [127] a démontré que l'intensité diffusée pouvait être décrite par l'expression (II.17) :

$$I(q) = A \cdot e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} \quad (\text{II.17})$$

Dans cette équation, les termes  $A$  et  $R_g$  représentent respectivement la constante définie précédemment et le rayon de giration. La notion de rayon de giration représente le rayon de la sphère qui possède le même moment d'inertie que l'objet et il est défini par la moyenne quadratique des distances au centre de masse de l'objet. Il est calculé à l'aide de l'expression (II.18) :

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \frac{\int_V r^4 G(r) d\vec{r}}{\int_V r^2 G(r) d\vec{r}} \quad (\text{II.18})$$

La dimension fractale et le paramètre  $\xi$  décrivant la taille des agrégats permettent également d'obtenir le rayon de giration à l'aide de la formule suivante (II.19) :

$$R_g = \sqrt{\frac{D(D+1)}{2}} \xi \quad (\text{II.19})$$

- Domaine de corrélations fractales

Ce domaine des  $q$  compris entre  $2\pi/R_g$  et  $2\pi/r$  est représentatif des objets fractals. L'intensité diffusée devient proportionnelle à :

$$I(q) \approx q^{-D_f} \quad (\text{II.20})$$

Le tracé en échelle bi-logarithmique de l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $q$  fait donc apparait un comportement linéaire et la pente de la droite permet de remonter directement à la dimension fractale  $D_f$ .

- Domaine de Porod

Le troisième domaine correspond aux valeurs de  $q$  inférieures à  $2\pi/r$ . Ce domaine est représentatif des particules élémentaires qui constituent l'objet fractal étudié. Dans le cas où ces particules élémentaires sont parfaitement lisses, l'intensité diffusée dans cette région est décrite par la loi de Porod [128] :

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 \frac{S}{q^4} \quad (\text{II.21})$$

où  $S$  représente la surface de l'interface entre les particules et le milieu. Dans un diagramme log-log, la courbe de l'intensité diffusée est une droite dont la pente a une valeur de -4 dans ce cas où les sphères sont parfaitement lisses. Dans le cas où des dimensions sont largement supérieures aux autres dans le cas de géométries particulières, la pente peut prendre comme valeur -2 dans le cas de disques et -1 dans le cas où les entités sont des bâtonnets.

### II.1.3.3. Modélisation des diagrammes associés aux xérogels polymériques

Différentes approches ont été développées pour modéliser les courbes obtenues par diffusion centrale des rayons X de gels polymériques. Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé une approche multi-échelle : le modèle général développé par Gregory Beaucage [129, 130] nommée « équation de diffusion unifiée de Beaucage ». L'expression générale de cette équation est donnée par la relation (II.22) suivante :

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i e^{\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right)} + B_i e^{\left(\frac{-q^2 R_{gcutoffi}^2}{3}\right)} \left[ \frac{\text{erf}\left(\frac{q \cdot R_{gi}}{\sqrt{6}}\right)^3}{q} \right]^{D_{fi}} \quad (\text{II.22})$$

- $G_i$  et  $B_i$  sont deux facteurs ;  $R_{gi}$  et  $D_{fi}$  représentent respectivement le rayon de giration et la dimension fractale du niveau  $i$ .
- $R_{gcutoffi}$  est un paramètre limite qui est égal à  $R_{gi-l}$  quand le niveau  $i$  est un niveau structural supérieur au niveau  $i-l$ . Dans le cas contraire ce terme est égal à 0.

- $k$  est un facteur égal à 1,06 ou 1 selon si l'élément considéré est fractal ou non.

Cette équation permet d'associer les régimes de Guinier et des lois de puissance associées à différents niveaux ; chacun des niveaux  $i$  correspondant à une échelle microstructurale des entités du matériau considéré.

#### II.1.3.4. Suivi du processus de séparation de phases dans un gel polymérique

Dans le cadre de ces travaux, la séparation de phases est une étape clé de la structuration nanométrique des matériaux étudiés. Il convient donc de pouvoir comprendre et suivre l'évolution des phases au cours des traitements thermiques. La diffusion centrale des rayons X se révèle être bien adaptée au suivi de cette décomposition. En effet, la séparation de phases va engendrer des variations locales de composition entre des zones riches et des zones pauvres en étain, le tout étant dans l'état amorphe. Lorsque la séparation de phases se produit, une fluctuation de densité électronique va apparaître. Cette fluctuation possède éventuellement une certaine périodicité qui peut être caractérisée par le facteur de corrélation  $\xi = 2\pi/q$  observable par la présence d'un pic. Comme la taille, le nombre et la structure des entités diffusantes sont très variés, il existe plusieurs modèles qui ont été développés pour décrire les systèmes denses et qui conditionnent le choix du facteur de structure  $S(q)$ . Le facteur de structure de particules centrosymétriques dans un système isotrope est relié à la fonction de corrélation par sa transformée de Fourier :

$$S(q) = \int_0^\infty G(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.23})$$

Dans le cas d'une décomposition spinodale, ce phénomène peut être décrit dans les premiers temps par la théorie de Cahn comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce manuscrit. En diffusion centrale des rayons X, la théorie de Cahn n'est vérifiée que s'il existe un pic dont la position  $q_m$  est constante et qui croît exponentiellement en fonction du temps. De plus, lors du suivi de l'évolution des courbes de diffusion au cours du temps, celles-ci doivent se croiser en un même point dont la position est :

$$q_c = \sqrt{2}q_m \quad (\text{II.24})$$

Le facteur de structure peut alors s'écrire :

$$S(q, t) = S(q, 0)e^{2R(q)t} \quad (\text{II.25})$$

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

Dans le cas où la séparation de phases se produit selon un processus de germination-croissance il est possible d'utiliser d'autres modèles pour décrire ce processus : le modèle des sphères dures et le modèle des liquides.

- modèle des sphères dures

Dans ce modèle, les particules ne peuvent pas s'interpénétrer. Le facteur de structure s'écrit alors [131] :

$$S(q) = \frac{1}{1 + 8\varnothing \in C(q, \varnothing, L_S)} \quad (\text{II.26})$$

où  $\varnothing$  représente le ratio entre le volume de particules et le volume disponible,  $\in$  correspond à une constante proche de 1,  $L_S$  est la distance entre deux sphères et  $C(q, \varnothing, L_S)$  est une fonction de corrélation qui peut être décrite par l'approximation de Percus-Yvick [132].

- modèle des liquides

Ce modèle quant à lui suppose que l'interaction entre les particules est représentée par un potentiel répulsif de type coulombien. Il repose sur la résolution de l'équation d'Ornstein-Zenike dans l'approximation Mean Spherical Approximation (MSA) et Rescaled Mean Spherical Approximation (RMSA) [133, 134].

Cependant, comme le matériau étudié présente des caractéristiques fractales et multi-échelles, l'équation unifiée de Beaucage sera utilisée pour interpréter les diagrammes de diffusion centrale des xérogels polymériques. Un niveau de l'équation (II.22) est alors associé à un élément diffusant correspondant à une certaine échelle.

La diffusion centrale des rayons X permet donc de suivre la formation et l'évolution de différentes phases au sein d'un matériau si ces phases présentent des densités électroniques différentes. Plus cette différence de densité électronique est importante, plus il est aisé d'observer une évolution de la matière. Dans le cas du matériau étudié qui contient des cations dont les numéros atomiques sont très différents (50 dans le cas de l'étain et 14 en ce qui concerne le silicium), la différence de densité électronique étant liée à la différence des numéros atomiques, il y a donc un contraste important pour observer des fluctuations de densités électroniques. Les travaux antérieurs [135] confirment que des évolutions sont observables.

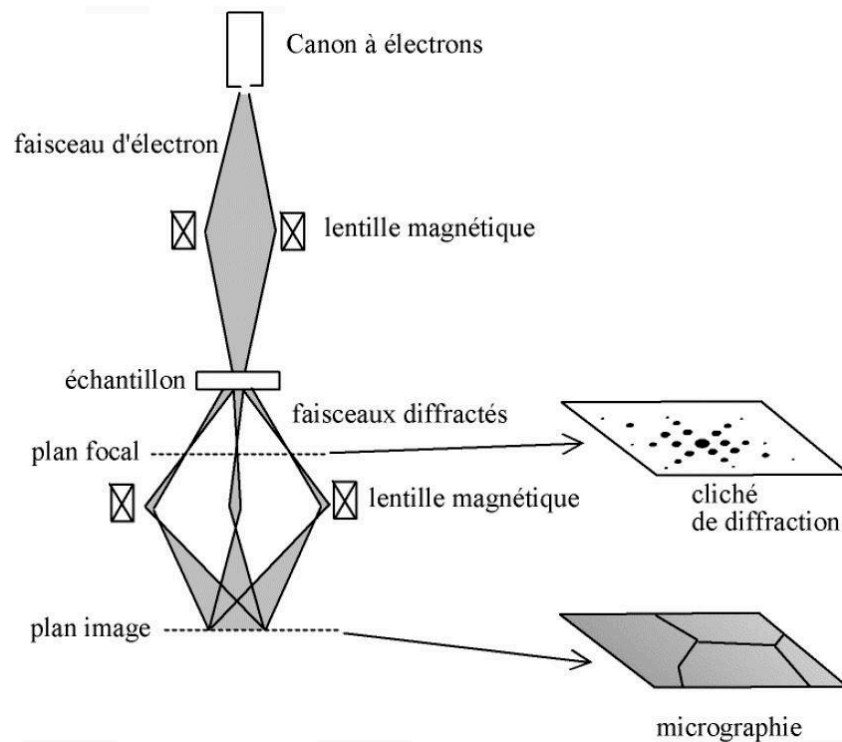
## II.2. Microscopie électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique (MET ou TEM en anglais) est une technique particulièrement adaptée à l'étude des matériaux et plus particulièrement aux matériaux nanostructurés. En effet, cette technique permet d'analyser la morphologie, la structure et la composition chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique [136, 137]. Cette technique va permettre d'observer la séparation de phases et la cristallisation des échantillons obtenus après divers traitements thermiques.

Le MET fonctionne sur le même principe que les microscopes optiques, la différence étant que les photons sont remplacés par des électrons accélérés par une haute tension. Un microscope électronique en transmission est composé d'une colonne sous vide dans laquelle des électrons sont produits par un canon à électrons. Ces électrons qui composent le faisceau d'électrons se déplacent à travers des diaphragmes et des lentilles électromagnétiques qui permettent de conditionner la forme et la position de ce faisceau. Ces différents éléments sont présentés sur la **Figure II-12**.

Les informations obtenues sont complémentaires de celles extraites par diffraction des rayons X. La microscopie électronique en transmission repose sur l'interaction entre les électrons et

la matière par la détection des électrons ayant traversés l'échantillon. Les électrons vont pénétrer et traverser l'échantillon. Ils vont alors interagir avec les atomes constituant l'échantillon. Ces atomes vont se comporter alors comme des centres diffusants. Dans le cas où les atomes diffusants appartiennent à un solide cristallin, si la loi de Bragg est vérifiée, il en résultera des interférences constructives qui vont donner naissance au phénomène de diffraction du fait des distances interatomiques et de la longueur d'onde  $\lambda$ .



**Figure II-12** : schéma du fonctionnement du microscope électronique en transmission en modes image et diffraction [138].

### II.2.1. Caractéristiques du microscope

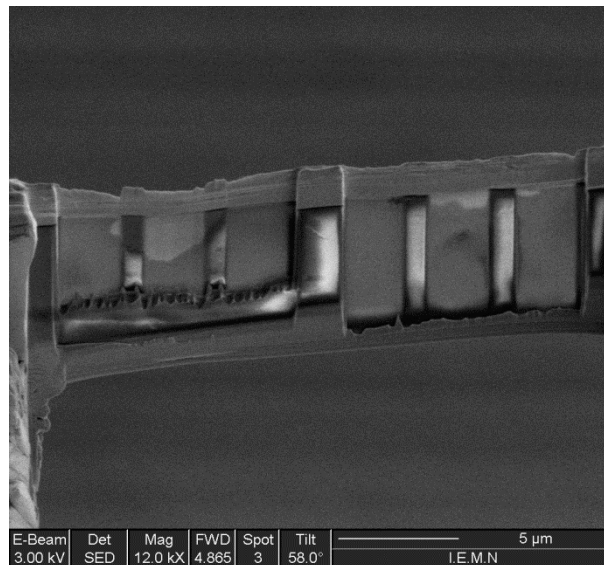
Le microscope JEOL JEM – 2100F, qui a été utilisé pour l'imagerie en mode microscope électronique en transmission haute résolution (METHR) et à balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) fonctionne à 200 kV, est équipé d'un canon à effet de champ de type Schottky (ZrO/W(100)), d'une pièce polaire ultra haute résolution (résolution point 0,19 nm, résolution STEM 0,2 nm), d'un détecteur champ clair et d'un détecteur champ sombre annulaire à angle élevé (en anglais HAADF pour High-angle Annular Dark Field).

### II.2.2. Préparation des lames minces

La préparation des échantillons est une étape importante qui conditionne l'obtention d'images de bonne qualité en microscopie électronique en transmission. Il est nécessaire d'avoir des échantillons très minces afin qu'ils soient transparents aux électrons, tout en faisant en sorte que le faisceau d'électrons n'altèrent pas les échantillons et que la tenue mécanique de l'échantillon soit suffisante. Dans le cadre de ces travaux, les lames minces ont été préparées par la méthode du FIB (Focused Ion Beam). Cette technique consiste à usiner une lame mince d'épaisseur nanométrique en creusant l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions accélérés et focalisés.



L'instrument FIB se compose d'une colonne ionique montée sur un microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope électronique à balayage permet de suivre *in situ* l'avancement de la gravure ionique. À l'aide d'une source d'évaporation métallique, un film métallique est déposé préalablement à l'usinage dans le but de protéger l'échantillon lors de l'amincissement. Ensuite, l'usinage ionique est réalisé en incidence normale dans un premier temps, puis l'échantillon est incliné de 0,5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à plus faible tension. Cette dernière étape permet d'éliminer les imperfections et la couche d'amorphe créée pendant l'usinage. Les échantillons ont été préparés à l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) situé à Villeneuve d'Ascq. Un exemple de lames minces obtenues est présenté à la **Figure II-13**.



**Figure II-13** : image MEB d'une lame mince préparée au FIB

### II.2.3. Formation des images

En mode image, les électrons accélérés traversent l'échantillon. Or celui-ci possède une épaisseur, une densité et une nature chimique qui varient en fonction de sa composition. Ces variations vont entraîner une différence d'absorption des électrons par la matière traversée, permettant d'observer une image agrandie de l'échantillon dans son plan image, ce qui revient à observer l'espace direct. Il est également possible d'observer dans le plan focal le diagramme de diffraction. Ce dernier correspond alors à l'observation de l'espace réciproque.

Deux modes d'imagerie sont possibles en microscopie électronique en transmission : le champ clair et le champ sombre. Ces modes permettent d'observer des contrastes sur les images dues aux phénomènes de diffraction.

Le mode champ clair repose sur l'utilisation des électrons du faisceau direct pour former une image, alors que le champ sombre utilise quant à lui un faisceau diffracté. Pour sélectionner ces différents modes, un diaphragme nommé diaphragme objectif est placé dans le plan focal de la lentille objectif.

Il est également possible d'utiliser le microscope électronique en transmission en mode balayage (STEM). Le STEM permet de balayer l'échantillon avec un faisceau d'électrons fin. Couplé à un détecteur HAADF, le STEM-HAADF permet de collecter les électrons diffusés aux grands angles. Ce type de diffusion est proche de la diffusion de type Rutherford. Cette technique permet d'obtenir des images avec un contraste de numéro atomique.

#### II.2.4. Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie également nommée EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy en anglais, est une technique d'analyse élémentaire. Cette technique est souvent associée à la microscopie électronique. L'EDS repose sur la désexcitation des éléments lorsque la surface de l'échantillon est bombardée par le faisceau d'électrons. Cette désexcitation produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Associée à la microscopie électronique, l'EDS permet de cartographier la surface des échantillons en faisant ressortir la répartition des différents éléments. L'analyse élémentaire à l'échelle nanométrique a été réalisée à l'Institut PPRIME sur le microscope JEOL 2200 FS qui est équipé d'un spectromètre Quantax (BRUKER) qui est la nouvelle génération de détecteurs XFlash 6. La sonde utilisée pour les observations des xérogels de  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  avait une taille de 7 Å.

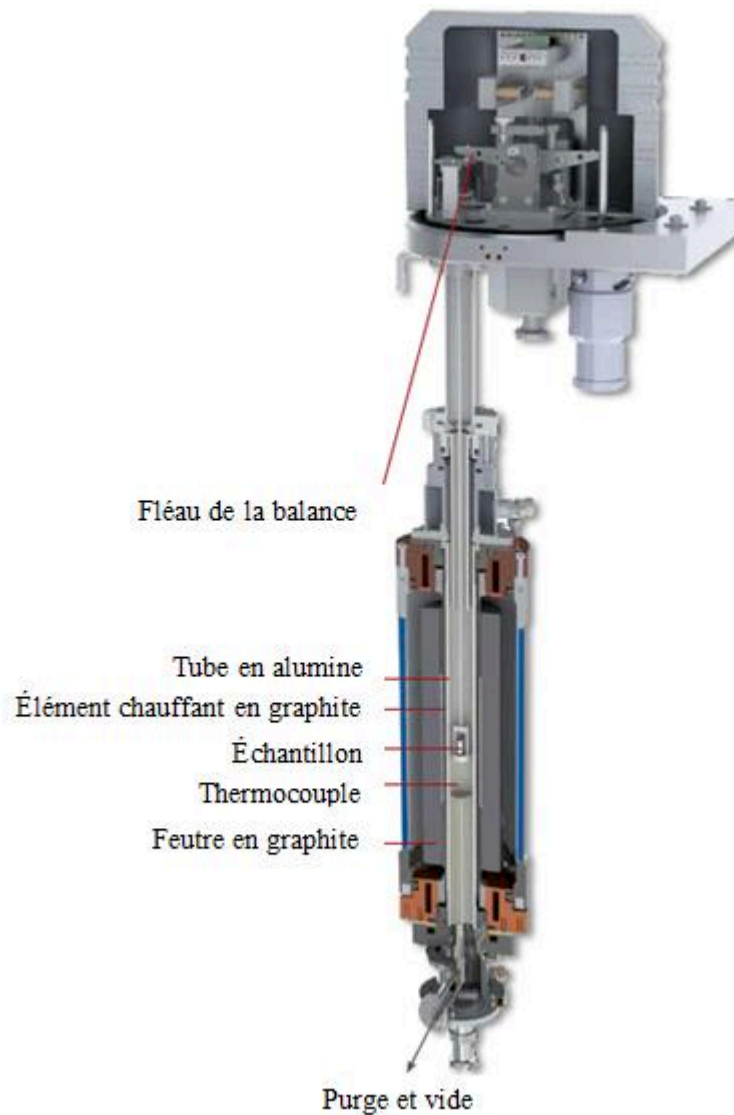
#### II.3. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-ATG)

L'analyse thermique différentielle permet de mettre en évidence les réactions endothermiques ou exothermiques qui se produisent au sein d'un échantillon grâce au suivi des variations de température lors d'un traitement thermique d'un échantillon par rapport à un échantillon témoin inerte. L'analyse thermogravimétrique quant à elle permet de déterminer les variations de masse de l'échantillon en fonction de la température.

L'utilisation simultanée de ces deux méthodes permet de déterminer les températures caractéristiques au cours desquelles des réactions et/ou des variations de masse se produisent.

L'appareil employé, **Figure II-14**, est un Setsys Evolution de la marque Setaram équipé d'un thermocouple de type S (platine - platine rhodié à 10%). Des mesures peuvent être réalisées jusqu'à 2400 °C sous atmosphère ambiante et 1750 °C sous atmosphère contrôlée.

L'appareil convient donc davantage à des mesures à haute température alors que le séchage des gels est effectué à des températures basses comprises entre la température ambiante et 100 °C. Néanmoins, des mesures préliminaires ont été réalisées afin de montrer la validité de l'approche développée.



**Figure II-14** : schéma des composants du Setsys Evolution utilisé lors des analyses thermogravimétriques.

Le cycle thermique suivant est réalisé sous air : une montée en température jusqu'à 60 °C avec une rampe de 5 °C/min et un palier de 5 h à 60 °C. Au début, l'échantillon n'est pas positionné à l'intérieur de la machine. Quand la température de l'enceinte atteint 60 °C, deux creusets en platine contenant respectivement le témoin inerte (ici de l'alumine calcinée) et le gel précurseur de silice massif en quantités identiques (20 mg) sont introduits dans l'appareil. Le creuset en platine, devant contenir le gel destiné à l'analyse thermogravimétrique, est introduit dans le sol lors de la préparation du gel de sorte à ce que le creuset soit complètement immergé. Quelques minutes avant le début du palier à 60 °C, le creuset rempli de gel est sorti du flacon et seule la quantité désirée d'échantillon est conservée pour procéder à la caractérisation. Cette préparation permet d'obtenir un échantillon de gel représentatif d'un gel séché en condition réelle.

## II.4. Conclusion

La caractérisation structurale et microstructurale des xérogels dans cette étude a été rendue possible par l'utilisation de grands instruments lors d'expériences *ex situ* pour l'étude de la

crystallisation par la diffusion aux grands angles et *in situ* pour l'étude couplée de diffusion des rayons X aux petits et grands angles.

L'étude de l'élaboration des gels et xérogels fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre III. Élaboration des gels et xérogels

---

Ce troisième chapitre est consacré à l'élaboration des gels et xérogels mixtes contenant du silicium et de l'étain. Une première partie est dédiée à la présentation de l'oxyde d'étain qui est un des composés créés au sein des xérogels mixtes et nous aborderons ensuite le protocole d'élaboration des gels mixtes.

Nous présenterons en particulier le lavage des gels de silice. En effet, les gels mixtes étant composés d'au moins 90 % de silice, c'est dans ce composé que les contraintes mécaniques lors du séchage apparaissent majoritairement. Le lavage des gels a pour objectif d'obtenir des gels contenant peu d'acide par rapport à la quantité d'acide initialement introduite lors de la synthèse et *in fine* des échantillons de grandes dimensions de xérogel massif après séchage.

Une dernière partie sera consacrée au séchage des gels. En effet, cette étape correspond à la partie critique de l'élaboration des xérogels où de fortes contraintes mécaniques dues à l'évaporation du solvant apparaissent et une attention particulière a été portée à ce processus ainsi qu'à ses liens avec l'étape précédente de lavage.

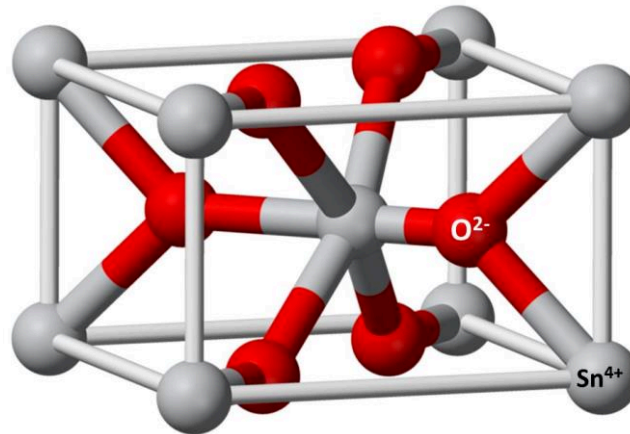
### III.1. Matériaux à base d'oxyde d'étain

#### III.1.1. Structure de l'oxyde d'étain

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) également connu sous le nom d'oxyde stannique est un oxyde présent à l'état naturel sous forme de cassitérite qui est le principal minéral d'étain que l'on trouve dans la nature. Ce minéral est connu depuis l'antiquité et sa première analyse chimique a été réalisée en 1797 par le chimiste Martin Heinrich Klaproth [139]. La cassitérite tire son nom du grec *kassiteros* qui signifie étain. Ce nom lui a été attribué par le minéralogiste français François Sulpice Beudant en 1832. Les premiers cristaux de cassitérite de synthèse ont été obtenus par Henri Sainte-Claire Deville en 1859 [140].

En plus de présenter une grande dureté (6,5 Mohs) et une température de fusion de 1630 °C, cet oxyde possède des caractéristiques électriques intéressantes. En effet,  $\text{SnO}_2$  est un oxyde sous stœchiométrique en oxygène [141-143] ce qui en fait un semi-conducteur de type n c'est-à-dire contenant une densité d'électrons supérieure à la densité de trous et il possède une large bande interdite d'énergie  $E_g$  égale à 3,6 eV.

$\text{SnO}_2$  peut exister sous différentes phases. Le polymorphisme de  $\text{SnO}_2$  évolue en fonction de la pression. Cependant, à pression atmosphérique, la forme stable de  $\text{SnO}_2$  est, quelle que soit la température, la cassitérite [144] qui est décrite dans une maille quadratique de type rutile correspondant au groupe d'espace  $P4_2/mnm$ . À pression et température normales, les paramètres de maille sont égaux à  $a = b = 4,737 \text{ \AA}$  et  $c = 3,186 \text{ \AA}$ . Cette maille représentée **Figure III-1** est composée de six atomes où chaque ion  $\text{Sn}^{4+}$  est situé au centre d'un octaèdre régulier formé par six ions oxygène  $\text{O}^{2-}$ . Chaque ion  $\text{O}^{2-}$  est entouré par trois ions  $\text{Sn}^{4+}$  situés au sommet d'un triangle isocèle. Les ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  présentent un rayon ionique respectivement égal à 0,71 Å et 1,4 Å.



**Figure III-1** : représentation de la maille élémentaire de la cassitérite dans des conditions normales de pression et de température.

### III.1.2. Applications

$\text{SnO}_2$  est très utilisé dans l'industrie céramique. Traditionnellement, il sert d'opacifiant dans les émaux lorsqu'il est ajouté avec des teneurs comprises entre 4 et 10 % en masse. Il sert dans l'élaboration de pigments dans les verres pour stabiliser à haute température les couleurs obtenues à partir d'association avec d'autres oxydes [145]. On le retrouve également sous forme de revêtement pour augmenter la résistance à l'abrasion des verres [146].

Sous forme de couches minces,  $\text{SnO}_2$  est un des conducteurs électriques le plus commercialisé. Il possède une faible résistivité électrique, une grande transmittance optique et une grande réflectivité dans le domaine infrarouge, ce qui permet de l'utiliser respectivement comme électrode dans les batteries ou les cellules photovoltaïques et comme filtre solaire dans les vitrages pour améliorer les performances thermiques des bâtiments.

$\text{SnO}_2$  est également utilisé dans le domaine de la catalyse hétérogène. Il permet de décomposer les composés aromatiques dans les synthèses organiques. Il permet aussi l'oxydation sélective et est de ce fait utilisé pour la réduction des oxydes d'azote dans les systèmes de catalyses sélectives des moteurs Diesel [147, 148].

L'utilisation de  $\text{SnO}_2$  est également très répandue dans le domaine de la sécurité dans les capteurs de gaz. Le premier brevet, utilisant les propriétés semi-conductrices de  $\text{SnO}_2$  pour la fabrication de capteur de détection de gaz domestiques, a été déposé en 1962 [149] et la première utilisation commerciale est intervenue en 1968 [150]. Depuis, il est le composé le plus utilisé dans ce domaine [151].

### III.1.3. Système $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Il n'existe actuellement pas dans la littérature de diagramme de phases correspondant au système pseudo-binaire  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ . Cependant, ce système a été étudié ces dernières années et particulièrement pour des applications dans l'optique et l'émission de lumière. En effet, comme le montre la **Figure III-2**, l'étain est un atome appartenant à la famille des éléments activateurs alors que les éléments silicium et oxygène appartiennent quant à eux à la famille des éléments hôtes. L'association de ces deux types de familles permet à l'élément activateur de posséder une configuration électronique propice à la réémission de photons.

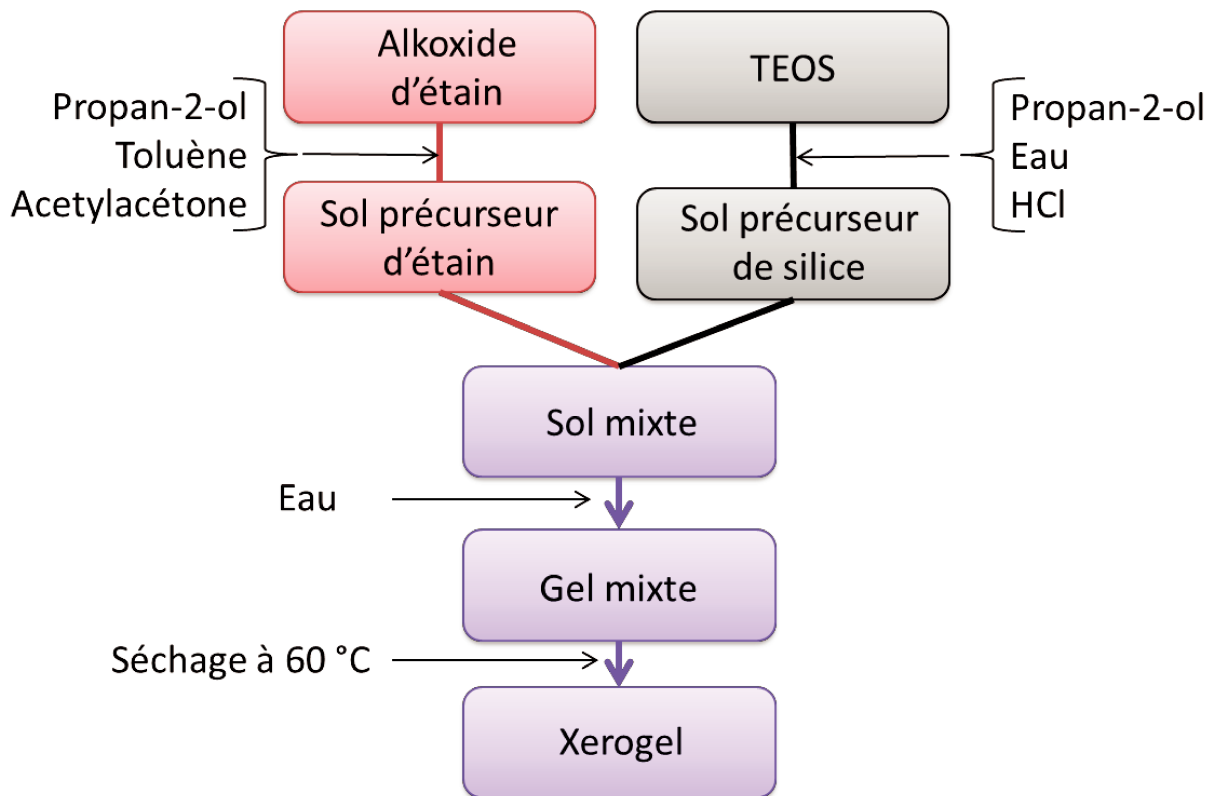
H	Éléments activateurs																He
Li	Be	Éléments hôtes										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	H	H	H	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	H	Rn
Fr	Ra																
		La	Ce	Pr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

**Figure III-2** : identification des éléments activateurs (en bleu) pouvant présenter des propriétés de photoluminescence lorsqu'ils sont présents dans un réseau d'éléments hôtes (en vert) (d'après [152]).

Les propriétés du système  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ , ont été utilisées par Chiodini [153] et ses collègues pour élaborer des dispositifs permettant l'émission de photons dans le domaine ultraviolet pour des applications médicales. Ils ont également montré qu'il était possible de contrôler la longueur d'onde de la photoluminescence de  $\text{SnO}_2$  en modifiant la taille à l'échelle nanométrique des cristaux de  $\text{SnO}_2$ .

### III.2. Élaboration de xérogels mixtes $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Notre groupe a développé, depuis quelques années, un protocole d'élaboration par voie sol-gel qui permet l'obtention de nanocristaux d'oxyde d'étain dans une matrice de silice [42, 154]. Dans ce contexte, différentes voies d'élaboration ont été développées ; elles ont permis de synthétiser des gels et des xérogels mixtes contenant jusqu'à 50 % en proportion atomique d'étain par rapport au silicium [42, 155]. Au cours des travaux précédents portant sur l'élaboration de gels précurseurs d'oxyde d'étain [156], des gels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  à partir d'alkoxydes [42] ont été élaborés en suivant le protocole présenté **Figure III-3**. Les alkoxydes utilisés pour la silice et l'étain sont respectivement le tetraéthoxysilane (TEOS) et l'isopropoxide d'étain. Ces deux produits sont fournis respectivement par la société Sigma-Aldrich et la sociétés abcr. L'acide chlorhydrique et le propan-2-ol sont fournis par VWR et le toluène par Alfa Aesar.



**Figure III-3** : schéma d'élaboration de xérogels mixtes.

Cette procédure consiste à préparer séparément les sols précurseurs respectivement de silice et d'oxyde d'étain. En effet, comme présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit concernant le procédé sol-gel, les cations d'étain et de silicium ne possèdent pas la même réactivité vis-à-vis de l'eau et donc les vitesses de gélification de ces deux précurseurs sont fortement différentes.

L'alkoxide d'étain réagit très rapidement avec l'eau, un complexant, l'acétylacétone, est donc ajouté. Alors que dans le cas du précurseur de silicium, une grande quantité d'acide va être ajoutée afin d'augmenter la réactivité.

Après agitation, les deux sols vont être mélangés sous une forte agitation pendant 30 min. Ensuite l'eau et la quantité d'acide restante sont ajoutés sous agitation afin d'initier le processus de gélification.

Le sol mixte est alors placé dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures. À l'issue de cette étape de vieillissement, le gel est séché sous atmosphère saturée en vapeur d'eau dans le dispositif décrit dans le premier chapitre, et ce pendant deux semaines. Ensuite le gel qui n'est pas entièrement sec est laissé deux semaines supplémentaires à l'air ambiant pour finaliser le séchage.

Ce procédé d'élaboration présente plusieurs points faibles. D'un point de vue chimique, une très grande quantité d'acide chlorhydrique est apportée lors de l'élaboration du précurseur de silicium. Or, contrairement aux solvants de nature organique utilisés, les atomes de chlore ne s'évaporent pas en même temps que les solvants lors du séchage ou lors des traitements thermiques à plus haute température que va subir le xérogel, qui contient donc à la fin de l'ensemble du processus des atomes de chlore. Le deuxième point délicat concerne la durée d'élaboration des gels secs. Elle est en effet de l'ordre de quatre semaines et de plus les



modalités de séchage utilisées ne permettent pas d'obtenir des échantillons exempts de fissuration, sauf s'il s'agit de morceaux de dimensions millimétriques.

Les objectifs des travaux qui vont suivre sont donc multiples, ils visent à :

- diminuer la quantité d'acide dans les xérogels ;
- diminuer la durée de l'étape de séchage ;
- obtenir des échantillons de dimension centimétriques sans fissuration.

Pour répondre à ces divers objectifs, d'une part, une étape de lavage des gels a été introduite entre les étapes de vieillissement et de séchage et, d'autre part, l'étape de séchage a été modifiée. L'étude de ce nouveau protocole est présentée dans la suite de ce chapitre et celui-ci a été, dans un premier temps, appliqué à la silice pure, puis au système  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .

Avant d'étudier le lavage et le séchage, nous allons décrire dans la partie qui suit l'influence de la proportion d'étain et de la quantité d'acide introduit sur la tenue mécanique des gels lors du séchage.

### III.2.1. Gélification des précurseurs de $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

Des gels mixtes ont été préparés suivant la méthode présentée plus haut et une étape de lavage a été ajoutée avant l'étape de séchage.

#### III.2.1.1. Influence de la concentration en étain

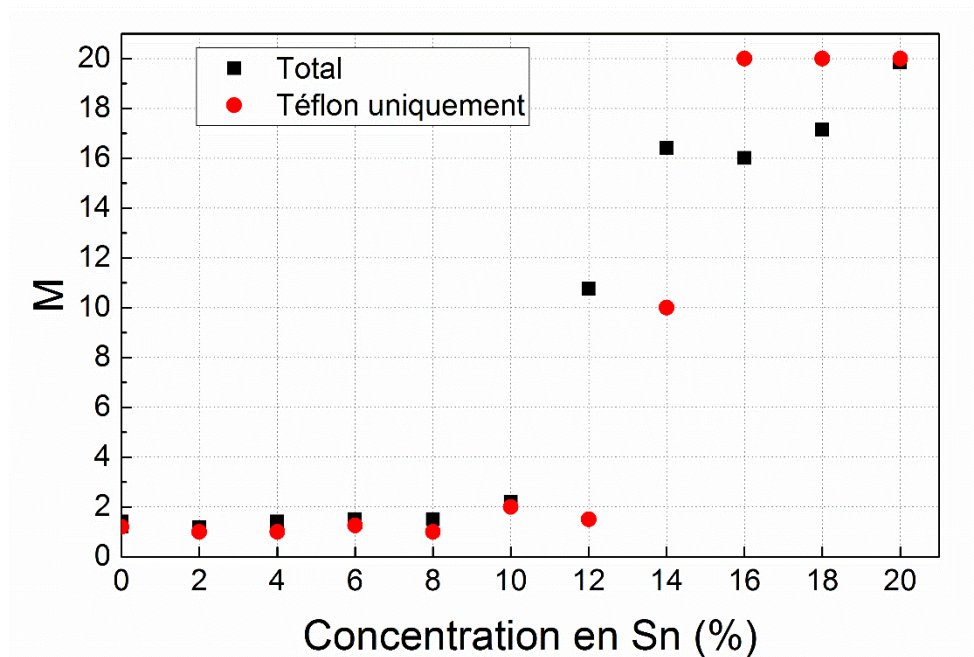
On constate lors du séchage des gels mixtes préparés avec un rapport  $R_{\text{HCl}} = [\text{HCl}]/[\text{SI}] = 2,25$  que les échantillons secs élaborés dans des conditions strictement identiques ont une taille plus ou moins grande selon la quantité d'étain introduite. Pour quantifier l'influence de la concentration en étain sur la qualité des xérogels, un paramètre  $M$  est introduit. Il correspond à la quantité moyenne de morceaux obtenus après le séchage, par rapport au nombre de gels initialement mis à sécher. Il est défini par la relation (III.1) suivante.

$$M = \frac{\text{nombre de morceaux après séchage}}{\text{nombre de gels mis à sécher}} \quad (\text{III.1})$$

Ainsi lorsque chacun des gels séchés est récupéré sous forme d'un échantillon entier, la valeur de  $M$  est égale à 1. Au contraire, une augmentation du nombre de morceaux obtenus pour chacun des gels mis à sécher se traduit par une augmentation de  $M$ .

On constate d'après la **Figure III-4** que la concentration en étain a une incidence sur la tenue et sur l'obtention de xérogels massifs lors du séchage des gels. Lorsque la concentration varie de 0 % à 12 %, le rapport  $M$  est inférieur à deux. Cette valeur comprise entre un et deux s'explique par le fait que les échantillons ont été préparés dans deux types de contenants : un contenant dont les parois sont en Téflon et un contenant dont les parois sont en verre. Or le fond du contenant en verre est légèrement incurvé contrairement au contenant en Téflon qui est plat. Lorsque l'on ne prend en compte que les échantillons préparés dans les contenants en Téflon, le rapport  $M$  est très proche de un. Cependant, lorsque la concentration en étain s'éloigne de 12 % pour atteindre 20 %, on constate que le paramètre  $M$  augmente très fortement jusqu'à atteindre une valeur de 20, qui est prise arbitrairement pour un échantillon dont le séchage mène à l'obtention d'une multitude de petits morceaux dont le nombre est

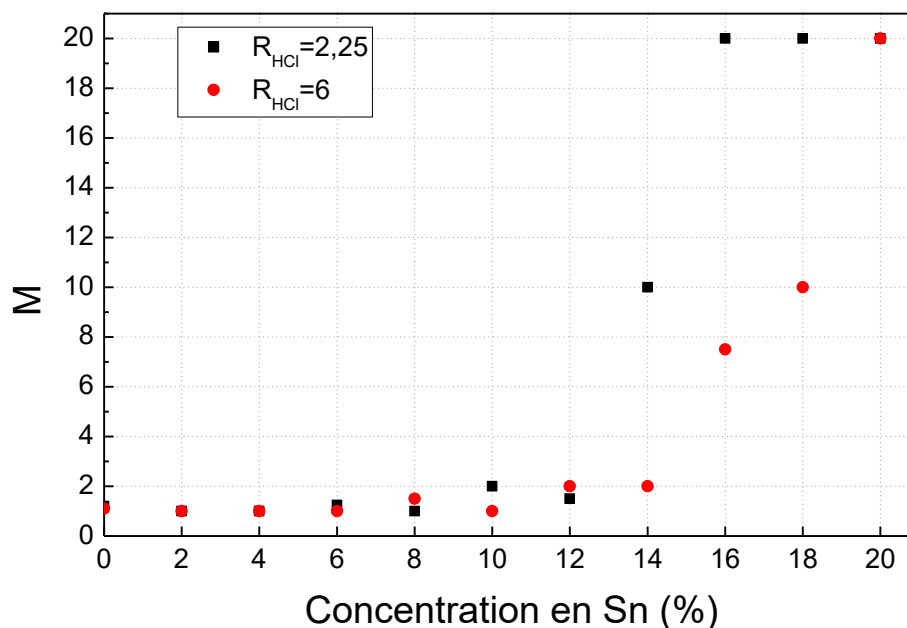
égal ou supérieur à 20. Le contenant en Teflon est donc à privilégier pour diminuer la probabilité de fissuration des xérogels. Par la suite les xérogels seront préparés dans des contenants en Teflon.



**Figure III-4** : influence de la concentration en étain introduite dans les gels mixtes pour un  $R_{HCl} = 2,25$  sur le nombre de morceaux de xérogels mixtes obtenus à partir d'un unique sol. « Téflon uniquement » représente les échantillons élaborés dans un récipient en Teflon, « Total » représente la somme des échantillons élaborés dans un récipient en Teflon ou dans un récipient en verre.

Plus la quantité d'étain introduite est importante, plus la quantité de silicium est faible du fait que l'on fixe la somme du pourcentage atomique d'étain et de silicium égale à 100. Le réseau structurant dans les gels mixtes est le réseau de silice et l'augmentation de la quantité d'étain induit une diminution de la résistance mécanique des gels lorsque la concentration en étain atteint un certain seuil critique.

Un deuxième paramètre intervient également : le temps de gel. Celui-ci dépend comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, de la température, de la quantité d'acide introduite et de la concentration en étain du sol mixte. Ce sont ces deux derniers paramètres qui sont importants dans le cas présent, la température de gélification étant un paramètre fixé à 60 °C pour tous les échantillons. Or lorsque la concentration en étain augmente, le temps de gel augmente. Ce lien entre temps de gel et concentration en étain pourrait expliquer la dégradation des gels séchés lorsque la concentration augmente. Pour observer l'influence de ces deux paramètres sur la qualité des xérogels obtenus, des échantillons ont été préparés pour évaluer l'évolution du paramètre M en fonction de la concentration en étain et du taux d'acide introduit  $R_{HCl}$ . La concentration en étain varie de 0% à 20 %. La quantité d'acide introduite  $R_{HCl}$  est de 2,25 ou 6. Les résultats sont présentés **Figure III-5**.



**Figure III-5** : évolution du paramètre M en fonction de la concentration en étain pour des gels élaborés dans des récipients en Teflon avec des  $R_{HCl}$  différents (2,25 et 6).

La **Figure III-5** montre que pour des taux élevés d'étain, l'augmentation du taux d'acide  $R_{HCl}$  permet de diminuer la probabilité de fissuration. Or un taux d'acide élevé permet de diminuer le temps de gel ce qui semble favoriser la résistance à la rupture lors du séchage.

### III.2.2. Séchage des gels mixtes $SiO_2-SnO_2$

Afin d'éviter la fissuration des gels, Nogami [157] a proposé une technique de séchage lent à pression atmosphérique sous atmosphère saturée en humidité, à une température constante de 60 °C pour diminuer l'effet des forces capillaires au sein du gel. Cette diminution des forces est due à la combinaison de l'utilisation d'une température de 60 °C inférieure aux températures d'ébullition des solvants et à la saturation en humidité de l'atmosphère de séchage qui limite fortement l'évaporation. Cette technique a été utilisée au sein de notre laboratoire lors des travaux de thèse de Gaudon [158] et Dumoulin [135] et le schéma du dispositif expérimental est présenté **Figure III-6**. Cependant, ce séchage nécessite de longues durées qui peuvent atteindre un mois. Nous allons donc avant l'étape de séchage, présenter la méthodologie de lavage des gels que nous avons mise en œuvre ainsi que ce qu'elle permet de réaliser.

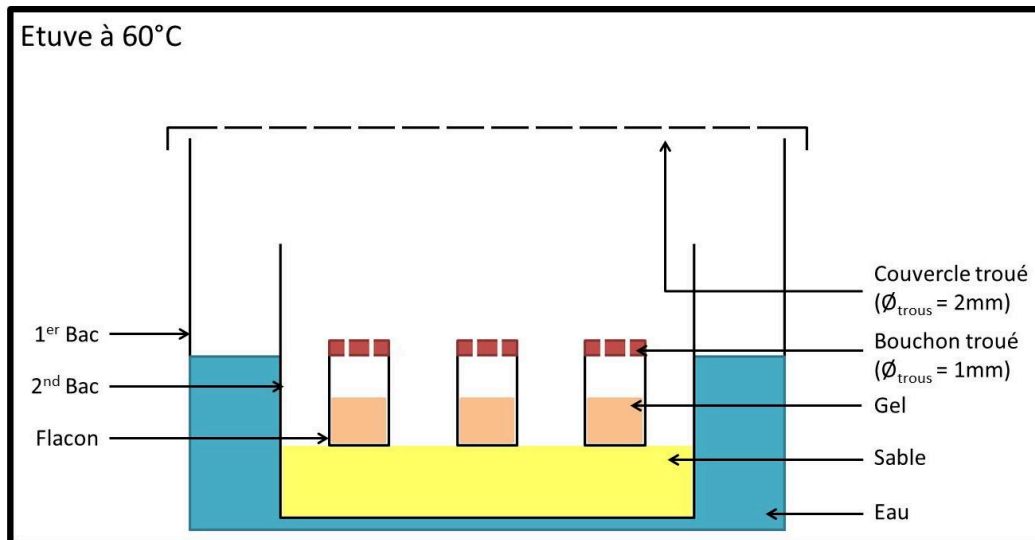


Figure III-6 : dispositif de séchage utilisé dans les travaux de thèse de Dumoulin [135].

### III.3. Étude du lavage des gels

Les paramètres ayant un rôle dans le lavage des gels et leurs propriétés finales sont les suivants : la composition des solutions de lavages, la durée du lavage, le nombre de lavage et la durée de vieillissement des gels.

#### III.3.1. Procédures expérimentales utilisées

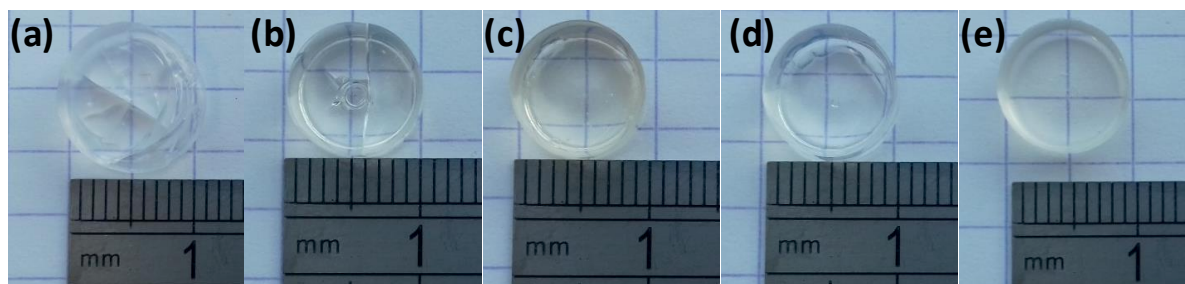
##### III.3.1.1. Élaboration des échantillons étudiés

Les échantillons étudiés dans les parties qui suivent sont composés exclusivement de silice. En effet, on rappelle que les gels mixtes sont composés d'une matrice en silice qui représente au minimum 90 % du matériau final. C'est donc cette matrice de silice qui concentre la majorité du chlore introduit lors de la synthèse et qui est le lieu des contraintes et fissurations qui se produisent lors de l'étape de séchage.

Le propan-2-ol est introduit dans un flacon, dans lequel on ajoute sous agitation magnétique le TEOS. Ensuite la solution d'acide chlorhydrique, qui permet de diminuer le temps de gélification, est ajoutée dans des proportions tel que le rapport  $R_{HCl} = [HCl]/[Si]$  soit égal à 2,25. Pour initier la gélification, l'eau est ensuite introduite afin d'atteindre un taux d'hydrolyse  $W = ([H_2O]/[Si])$  égale à 10. Après l'incorporation de ces composés, le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 30 min. Enfin, le sol est placé dans une étuve à 60 °C pour provoquer la gélification.

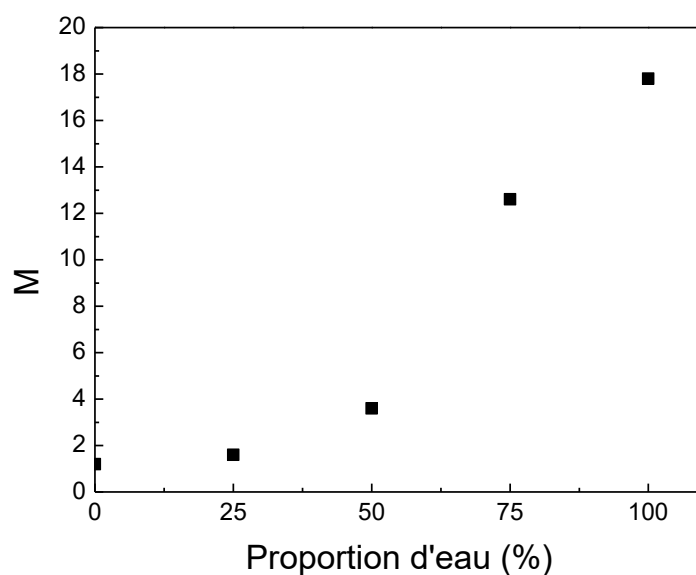
##### III.3.1.2. Choix des solutions utilisées pour le lavage

Les solutions étudiées pour désacidifier les gels sont composées d'eau et d'alcool. L'alcool considéré est l'isopropanol étant donné qu'il est utilisé comme alcool parent lors de la synthèse des gels mixtes. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la proportion d'eau et d'alcool des solutions qui permettent d'obtenir les xérogels ayant le moins possible de fissurations. Ainsi, plusieurs gels ont été lavés avec des solutions correspondant à des proportions d'eau et d'alcool différentes. Après le lavage, les gels ont été séchés. Les photographies représentant l'état des xérogels en fonction de la solution de lavage utilisée sont présentées **Figure III-7**.



**Figure III-7** : photographies des xérogels obtenus en fonction de la composition de la solution de lavage contenant des proportions variables d'eau et d'isopropanol. (a) 100 % d'eau, (b) 75 % d'eau, (c) 50 % d'eau, (d) 25 % d'eau et (e) 0 % d'eau.

On constate sur la **Figure III-7** que la composition de la solution de lavage a une influence sur la tenue mécanique des gels lors du séchage. En effet, plus la composition est riche en alcool, moins les xérogels présentent de fissurations. Les objets ayant la meilleure qualité sont obtenus lorsque la composition de la solution contient plus de 50 % en volume d'isopropanol. Afin de confirmer ces observations, ces opérations de lavage ont été reproduites sur un grand nombre de gels. La **Figure III-8** représente l'évolution du paramètre M défini précédemment en fonction de la composition de la solution de lavage.



**Figure III-8** : évolution du paramètre M en fonction de la proportion d'eau présente dans la composition des solutions de lavage.

On observe **Figure III-8** que plus la quantité d'eau est importante, plus les xérogels sont détériorés après séchage. De plus, on constate une différence marquée entre les gels lavés avec une solution contenant moins de 50 % d'alcool et les autres. Il semble y avoir une valeur pivot de proportion d'eau au-delà de laquelle les gels se fissurent. Ceci proviendrait du fait que l'ajout d'alcool de même nature que l'alcool parent, permet de favoriser la formation de groupements hydroxyles (-OH). Lorsque les molécules sont recouvertes de groupements -OH alors elles peuvent former des liaisons méthoxylanes M-O-M [159]. Or comme le système avant lavage est riche en eau et en alcool, il y a coexistence de groupements -OR et -OH ce qui rend le gel moins résistant [50]. De plus l'eau possède une tension de surface et une température d'évaporation plus importante que celle des alcools. Par la suite, nous nous intéressons donc aux solutions qui contiennent au moins 50 % d'isopropanol.

Il est donc possible en contrôlant cette étape de lavage d'obtenir de façon plus reproductible des gels de plus grandes dimensions exempts de fissurations.

### III.3.1.3. Quantification de l'extraction d'acide par conductimétrie

Afin de déterminer la quantité d'acide extraite par conductimétrie, il est nécessaire d'effectuer au préalable un étalonnage de la conductivité. Diverses solutions étalons contenant une concentration molaire en acide chlorhydrique variable ont été élaborées. Un paramètre  $K_{HCl}$  a été défini comme étant le rapport de la concentration molaire d'acide chlorhydrique et de la concentration molaire d'isopropanol.

$$K_{HCl} = \frac{[HCl]}{[isopropanol]} \quad (III.2)$$

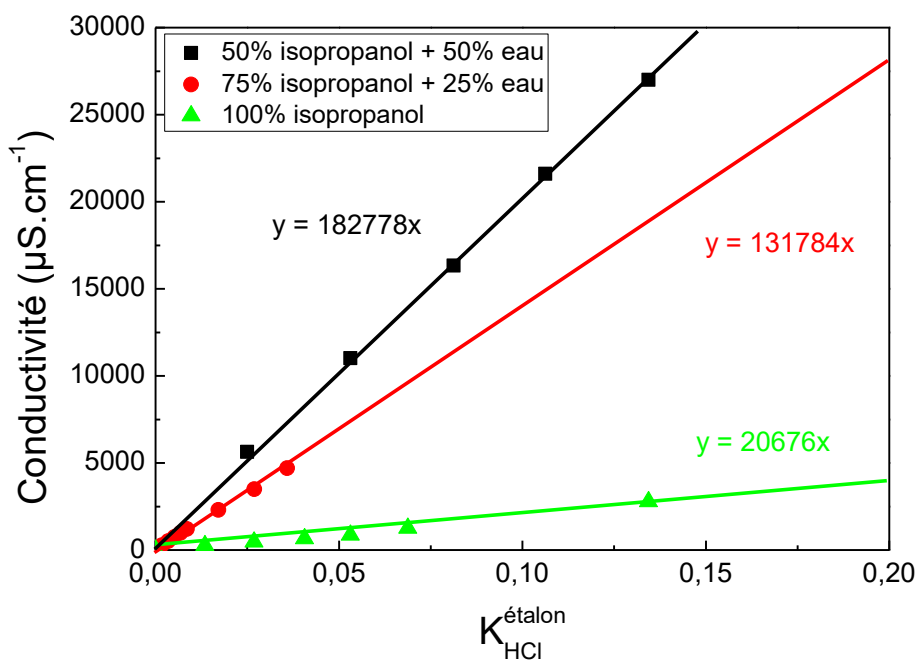
Nous avons ensuite défini le paramètre  $K_{HCl}^{étalon}$  qui représente la concentration en acide dans les solutions étalons :

$$K_{HCl}^{étalon} = \frac{[HCl]_{étalon}}{[isopropanol]} \quad (III.3)$$

Puis, nous avons mesuré la conductivité électrique de ces solutions. Cette conductivité évolue de façon linéaire avec la quantité d'acide ce qui est en accord avec l'équation de la conductivité qui est proportionnelle à la concentration des ions en solution  $[X_i]$  et de leurs conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  et qui est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i [X_i] \quad (III.4)$$

Les pentes des droites d'étalonnage obtenues permettent de convertir la conductivité mesurée en pourcentage d'acide retiré par rapport à l'acide initialement introduit lors de l'élaboration du sol. Les résultats de ces étalonnages sont présentés **Figure III-9**.



**Figure III-9** : courbes d'étalonnages conductimétriques en fonction de la concentration en acide chlorhydrique des différentes solutions de lavage.

La **Figure III-9** montre qu'il est possible de relier la valeur de la conductivité mesurée à la quantité d'acide présente et donc de quantifier la quantité d'acide d'une solution de lavage au contact d'un gel. De plus on observe que la conductivité augmente lorsque la proportion d'eau augmente. Cela tient au fait que l'eau est une solution ionique qui conduit plus facilement le courant contrairement à l'alcool qui est une solution moléculaire.

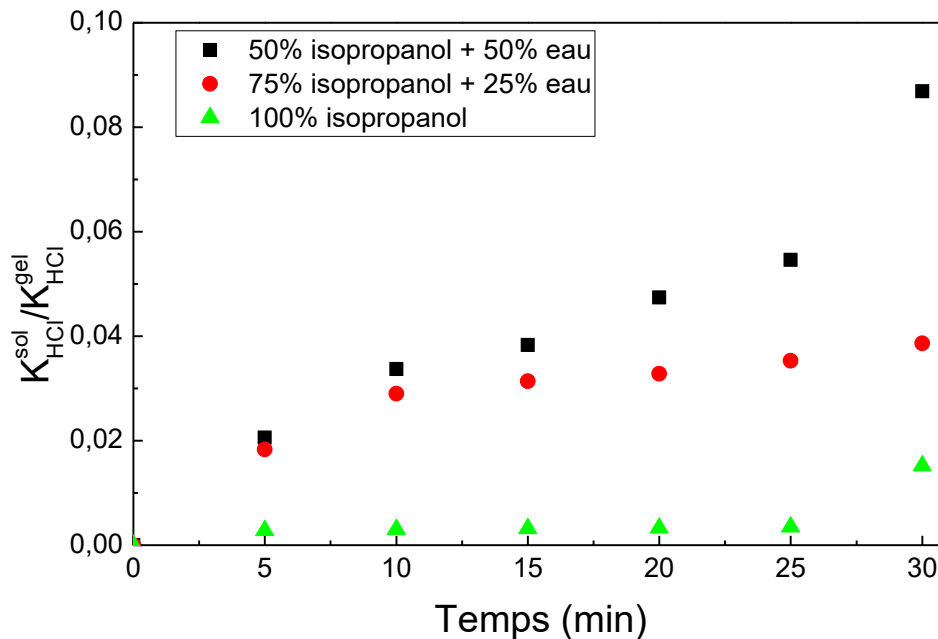
### III.3.1.4. Évolution de l'efficacité du lavage

Pour déterminer l'évolution de l'efficacité du lavage par les différentes solutions, nous avons suivi la conductivité des différentes solutions de lavage au contact d'un gel précurseur de silice pendant 30 minutes. Lors de l'étape de lavage, un échange d'ions se produit ; en particulier les ions  $Cl^-$  et  $H_3O^+$  provenant du gel passent dans la solution de lavage et modifient sa conductivité, ce qui permet de déterminer la quantité d'acide retirée, grâce à l'étape d'étalonnage précédente. Nous introduisons le paramètre  $K_{HCl}^{sol}$ , qui correspond à la variation de la concentration molaire en acide chlorhydrique dans la solution de lavage.

$$K_{HCl}^{sol} = \frac{[HCl]_{sol}}{[isopropanol]} \quad (III.5)$$

Les résultats sont présentés sur la **Figure III-10**, où est reportée la proportion d'acide chlorhydrique retirée au cours du temps. La proportion d'acide retirée est obtenue par le rapport de  $K_{HCl}^{sol}$  et de  $K_{HCl}^{gel}$  ; le paramètre  $K_{HCl}^{gel}$  correspondant à la quantité d'acide chlorhydrique contenu dans le gel et défini par la relation **(III.6)** :

$$K_{HCl}^{gel} = \frac{[HCl]_{gel}}{[isopropanol]} \quad (III.6)$$

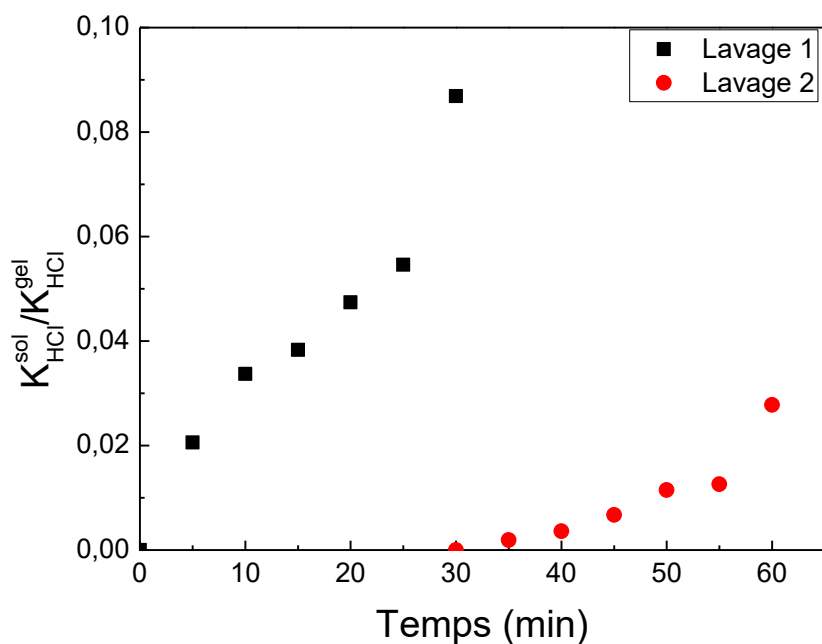


**Figure III-10** : évolution de la proportion d'acide retirée ( $K_{HCl}^{sol}/K_{HCl}^{gel}$ ) en fonction de la durée de lavage et de la nature de la solution de lavage.

D'après ces mesures, le taux maximal d'acide retiré au bout de 30 minutes est de 10 %. On remarque que la cinétique de cette extraction d'acide est différente suivant la solution utilisée. En effet, elle est plus rapide lorsque la composition de la solution est riche en eau et diminue à mesure que la composition s'enrichit en alcool. Ainsi, les solutions ne vont pas avoir le même effet lavant au contact du gel.

Ensuite, pour déterminer la quantité maximale d'acide qui peut être retirée avec la solution de lavage contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol, on applique deux lavages successifs (1 et 2) d'une durée de 30 min. On constate sur la **Figure III-11**, qu'en additionnant les quantités maximales retirées par les lavages 1 et 2, que la solution 1 permet de retirer au total 16 % d'acide présent dans le gel après une durée de 60 min. Le second lavage permet, pour une durée identique, de retirer moins d'acide que le premier. Ceci est probablement dû à la difficulté de la solution à imprégner l'intérieur du réseau du gel. La diminution de la quantité d'acide extraite lors du deuxième lavage est observée quelle que soit la composition de la solution utilisée.

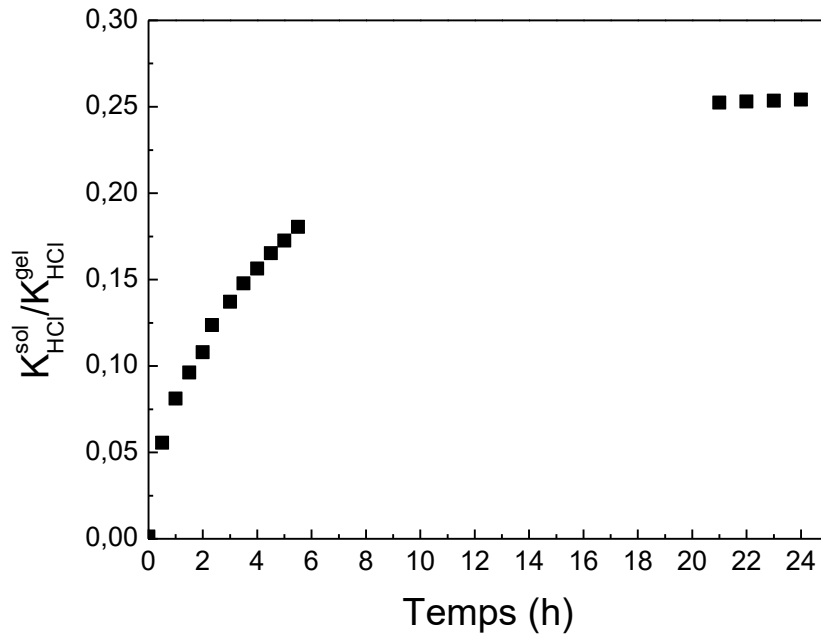




**Figure III-11** : évolution de la quantité d'acide retirée par rapport à la quantité d'acide introduite ( $K_{lav}^{sol} / K^{sol}$ ) en fonction de la durée de lavage et du nombre de lavages.

### III.3.1.5. Saturation de la solution de lavage

Afin de mesurer l'efficacité d'un unique lavage, des mesures de la conductivité pendant 24 heures d'une solution contenant 50 % volumique d'eau et 50 % volumique d'isopropanol au contact d'un gel ont été réalisées. Les résultats de ces mesures sont présentés **Figure III-12**. Cette figure montre l'évolution de la conductivité d'une solution non renouvelée pendant 24 heures et en particulier l'existence d'un effet de saturation qui correspond à une proportion maximale d'acide extraite égale à 25 % par rapport à la concentration initiale d'acide présente dans le gel.



**Figure III-12** : évolution de la proportion d'acide retirée d'un gel lavé 24 heures par une solution contenant 50% d'eau et 50 % d'isopropanol.

Nous avons ensuite cherché un modèle permettant de décrire cette évolution de la concentration d'acide chlorhydrique retiré. Au regard de la littérature, il n'existe pas d'études similaires de désacidification d'un gel humide permettant de comparer cette courbe. Or comme la désacidification correspond à un échange d'ions, nous avons fait l'hypothèse que la vitesse d'échange peut être décrite comme une vitesse de réaction. Cette vitesse de réaction, suivant si elle dépend d'un réactif ou de plusieurs réactifs, est qualifiée d'ordre 1 ou 2. Chaque ordre de cinétique est associé à une équation de vitesse. Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1, la vitesse peut être décrite par l'équation (III.7) suivante :

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1([A]_l - [A]) \quad (\text{III.7})$$

où  $[A]$  correspond à la concentration en ions A considéré à l'instant,  $t$ ,  $[A]_l$  est la concentration limite,  $k_1$  est la constante de vitesse d'ordre 1 et  $t$  le temps de la réaction. Cette équation (III.7) peut être modifiée sous une forme plus simple (III.8) :

$$[A] = [A]_l[1 - e^{-k_1 t}] \quad (\text{III.8})$$

Lorsque la cinétique de réaction est d'ordre 2, la vitesse de réaction est donnée par l'équation (III.9) suivante où  $k_2$  correspond à la constante de vitesse d'ordre 2 :

$$\frac{1}{([A]_l - [A])} = \frac{1}{[A]_l} + k_2 t \quad (\text{III.9})$$

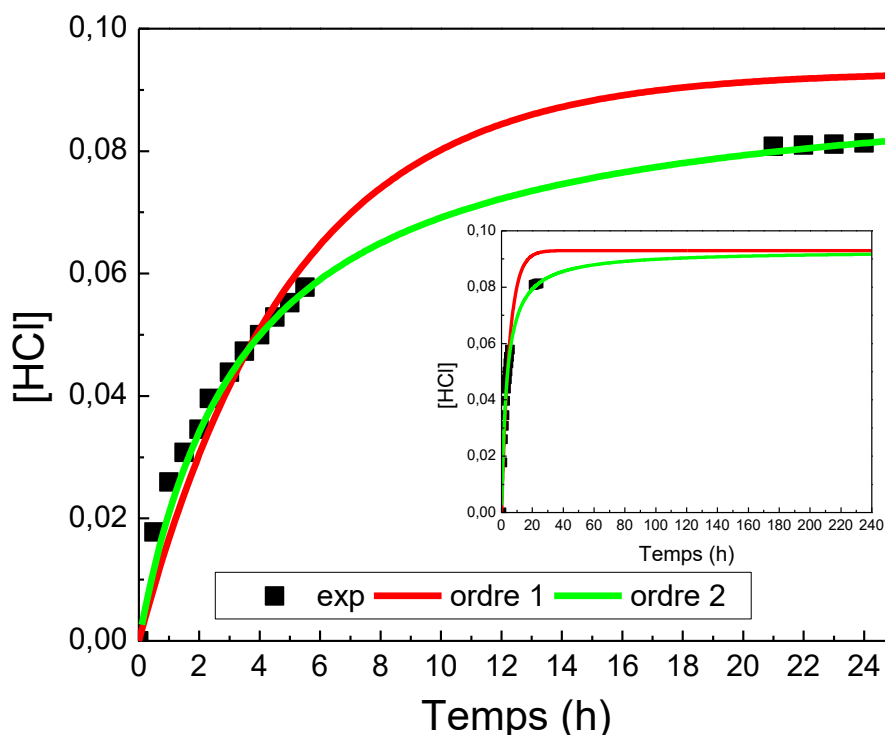
De même l'équation peut être modifiée :

$$\frac{t}{[A]} = \frac{1}{k_2[A]_l^2} + \frac{t}{[A]_l} \quad (\text{III.10})$$

$$\frac{t}{[A]} = \frac{1}{h} + \frac{t}{[A]_l} \quad (\text{III.11})$$

où  $h = k_2[A]_l^2$ .

Ces deux modèles ont été comparés sur la **Figure III-13** à la variation de la concentration molaire en acide chlorhydrique mesurée. Comme les équations des réactions cinétiques (III.8) et (III.11) font intervenir la concentration du réactif considéré, nous avons tracé sur cette figure l'évolution de la concentration en acide dans la solution de lavage en fonction de la durée de celui-ci.

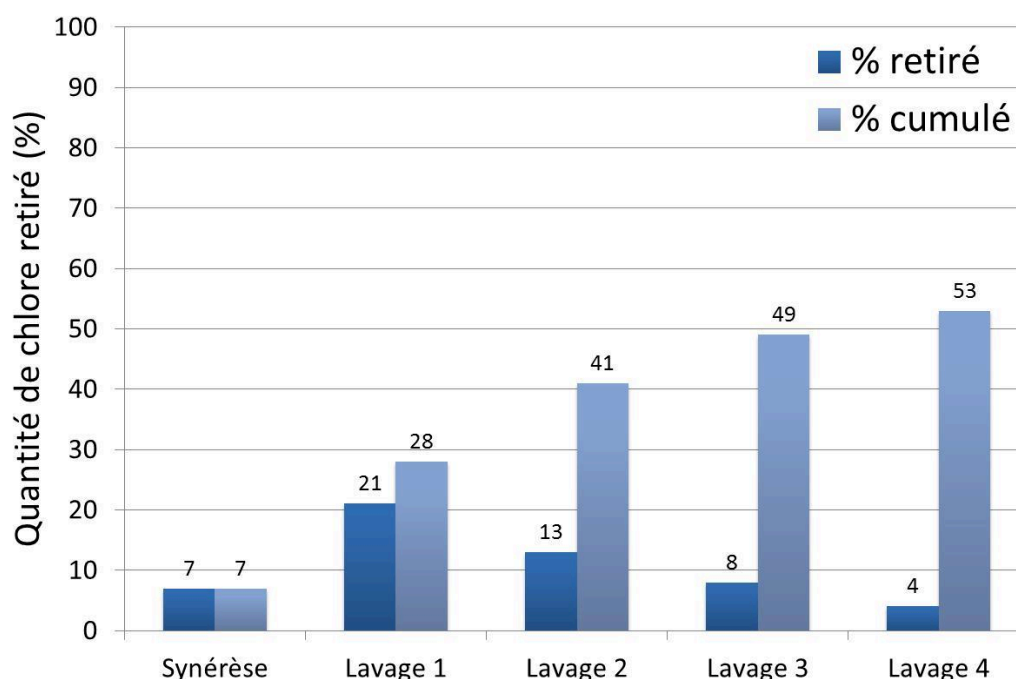


**Figure III-13** : modélisation par deux modèles cinétiques (du 1<sup>er</sup> ordre et du 2<sup>ème</sup> ordre) de l'évolution de la concentration molaire en acide chlorhydrique de la solution de lavage au contact d'un gel pendant 24 heures par une solution contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol. En insert, nous avons extrapolé ces courbes jusqu'à la durée nécessaire pour atteindre la saturation.

On observe sur la **Figure III-13** que le modèle cinétique correspondant à une réaction d'ordre 2 permet de bien rendre compte de l'augmentation de la concentration en acide chlorhydrique dans les premières heures du lavage contrairement au modèle de la vitesse de réaction d'ordre 1. Ainsi d'après le modèle cinétique d'ordre 2, qui est adapté à la description de l'évolution de la concentration d'acide dans la solution de lavage, au-delà d'une durée de l'ordre de 24 heures, la solution de lavage n'est pas complètement saturée. Pour que la solution sature en acide chlorhydrique, il faudrait laisser la même solution au contact du gel pendant plus de 240

heures comme le montre le tracé en insert de la **Figure III-13**, durée qui permet d'extraire au maximum 29 % de l'acide introduit dans le gel. Cette expérience montre l'intérêt de renouveler la solution de lavage. En effet, au cours des 24 premières heures, le lavage a permis d'extraire 25 % de l'acide, et continuer le lavage sans renouveler la solution permet d'extraire seulement 4 % d'acide en plus en 10 fois plus de temps. Un modèle de vitesse de réaction d'ordre 2 semble cohérent, dans la mesure où nous avons estimé que la conductivité est majoritairement due à la contribution de deux ions :  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Pour montrer l'influence du renouvellement de la solution de lavage sur la quantité d'acide extraite, un gel a été lavé successivement par des solutions renouvelées. Des lavages par cycle de 24 heures ont donc été effectués tout en mesurant la conductivité de la solution de lavage à chaque fin de cycle. Les résultats de ces mesures sont présentés **Figure III-14**.



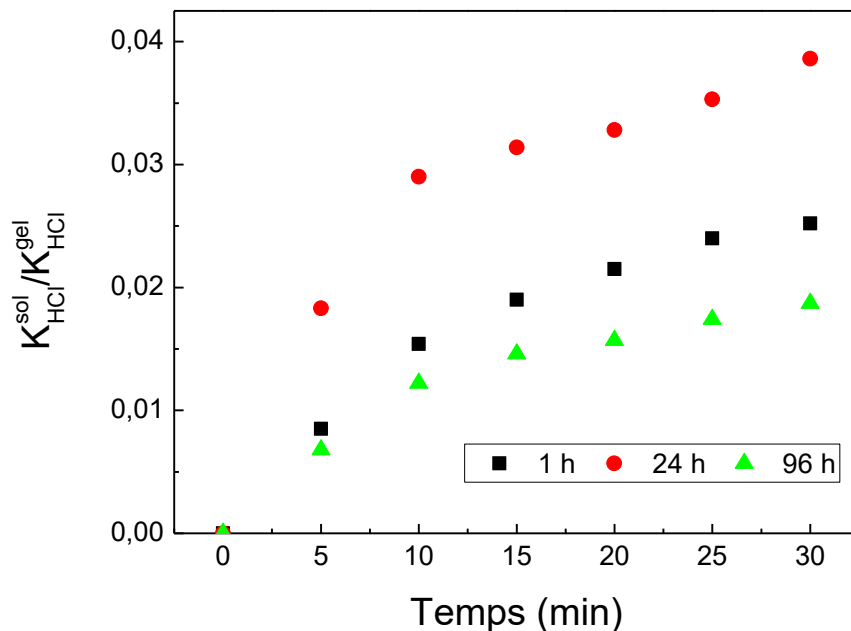
**Figure III-14** : évolution du pourcentage d'acide retiré à chaque fin de cycle de lavage de 24 h et du pourcentage retiré cumulé d'un gel lavé par cycle de 24 heures par une solution contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol.

D'après ces résultats, on observe que la quantité totale de chlore retirée augmente jusqu'à atteindre 53 % après quatre lavages, soit en tout un lavage global de 96 heures. Cependant la cinétique d'extraction diminue au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Il devient donc de plus en plus difficile d'extraire l'acide à mesure que le nombre de cycles augmente. Ceci peut être dû à plusieurs raisons. L'une de ces raisons est que des atomes de chlore sont intégrés dans la structure du gel et qu'ils ne peuvent plus être extraits lors du lavage. Le deuxième aspect concerne la taille des pores qui limite la pénétration de la solution de lavage et donc l'extraction.

### III.3.2. Influence de la durée de vieillissement du gel sur la désacidification

Afin de déterminer le moment où il faut appliquer l'étape de lavage au cours de l'élaboration du gel après l'étape de vieillissement, des mesures conductimétriques ont été effectuées sur des solutions de lavages de gels ayant été vieillis pendant des durées différentes.

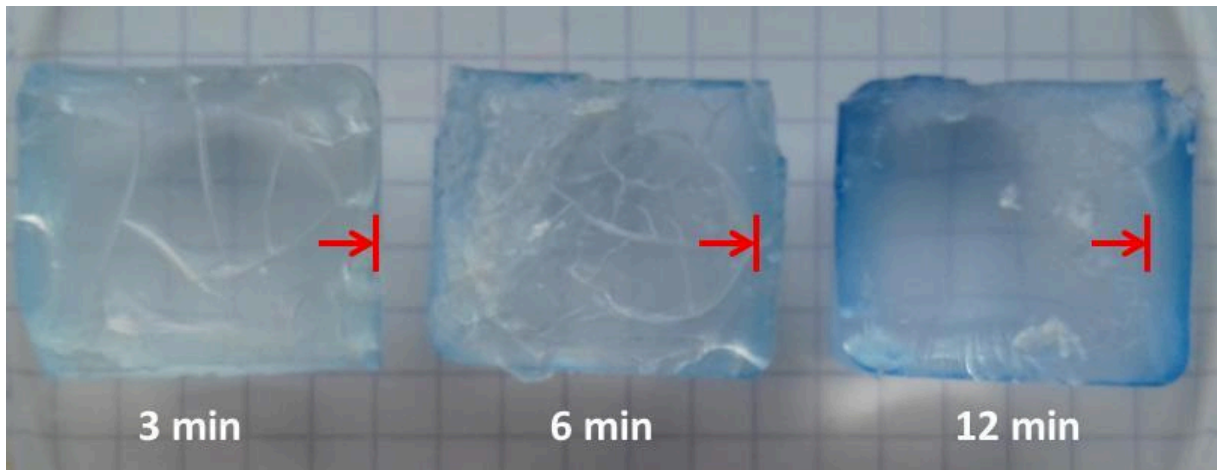
La **Figure III-15** montre que les durées de vieillissement extrêmes de 1 heure et de 96 heures conduisent aux cinétiques d'extraction les plus faibles par rapport au gel vieilli 24 heures. La vitesse d'extraction plus faible pour le gel vieilli 1 heure comparée à celle du gel vieilli 24 heures peut s'expliquer par la différence de porosité entre ces gels. En effet, des auteurs ont montré que l'augmentation de la durée de l'étape de vieillissement entraînait une augmentation de la porosité des gels [53]. La cinétique d'extraction pour un gel vieilli 96 heures aurait donc dû être plus élevée que celle du gel vieilli 24 heures. Or les mesures conductimétriques ont montré l'inverse et également que la cinétique était plus faible que celle d'un gel vieilli 1 heure. Il semble donc qu'au bout d'une heure, il existe une certaine quantité d'acide qui n'a pas réagi, mais qui n'est pas accessible du fait que les pores sont de petite taille. Lorsque la durée de vieillissement augmente, la taille des pores augmenterait permettant ainsi à la solution de lavage de réagir avec l'acide présent dans le gel, et donc d'extraire un maximum d'acide. Après 96 heures de vieillissement, bien que les pores soient de plus grandes dimensions, l'acide a continué à réagir, expliquant ainsi que l'on en extrait moins.



**Figure III-15** : évolution de la quantité de chlore retiré lors d'un lavage de 30 min sur des gels vieillis 1 heure, 24 heures et 96 heures.

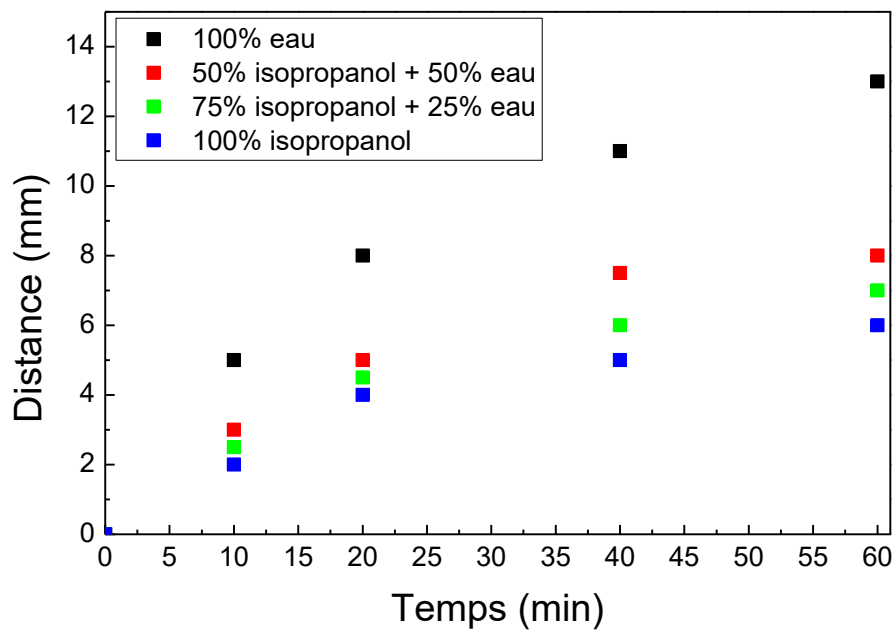
### III.3.3. Évolution du front de propagation de la solution de lavage au sein du gel

Afin d'expliquer les variations de la quantité d'acide extraite entre les lavages, une étude sur la propagation macroscopique de la solution de lavage à l'intérieur des gels a été menée. Pour ce faire, des sols précurseurs de silice d'un volume de 50 mL ont été préparés avec un taux de  $R_{HCl}$  de 2,25, puis mis à l'étuve pour qu'ils gélifient. Après 24 heures de vieillissement, les gels ont été trempés dans la solution de lavage préalablement colorée. Les gels sont alors retirés de la solution à un temps donné, rincés à l'eau distillée, puis découpés suivant leur diamètre. Cette coupe permet alors d'observer la propagation de la coloration dans le gel, et donc la propagation de la solution de lavage au cours du temps comme illustré **Figure III-16**.



**Figure III-16** : exemple d'évolution du front de propagation de la solution de lavage colorée au sein d'un gel de silice de 12 ml.

Il est également possible d'en déduire la distance parcourue en fonction du temps pour chaque composition de la solution de lavage (**Figure III-17**).



**Figure III-17** : évolution de la distance parcourue par les différentes solutions de lavage en fonction de la durée du lavage.

On constate tout d'abord que plus la solution est riche en eau, plus la distance parcourue, et par conséquent la vitesse de propagation au sein du gel, sont grandes. Cette observation est en adéquation avec les résultats précédents qui montraient que la quantité d'acide extraite était liée à la composition de la solution de lavage. Plus celle-ci était riche en eau, et plus la quantité d'acide extraite était importante au cours de la durée du lavage.

À l'aide de cette méthode, les vitesses moyennes de propagation des différentes solutions de lavage au bout de 10 minutes ont été déterminées et sont présentées dans le **Tableau III-1**.

Solution de lavage	Vitesse moyenne (mm/min)
100 % H <sub>2</sub> O	0,58
50 %vol. H <sub>2</sub> O + 50 %vol. Isopropanol	0,30
25 %vol. H <sub>2</sub> O + 75 %vol. Isopropanol	0,25
100 % Isopropanol	0,20

**Tableau III-1** : vitesses moyennes de propagation des solutions de lavage à l'intérieur d'un gel de silice de 12 mL pour un taux  $R_{HCl}$  de 2,25.

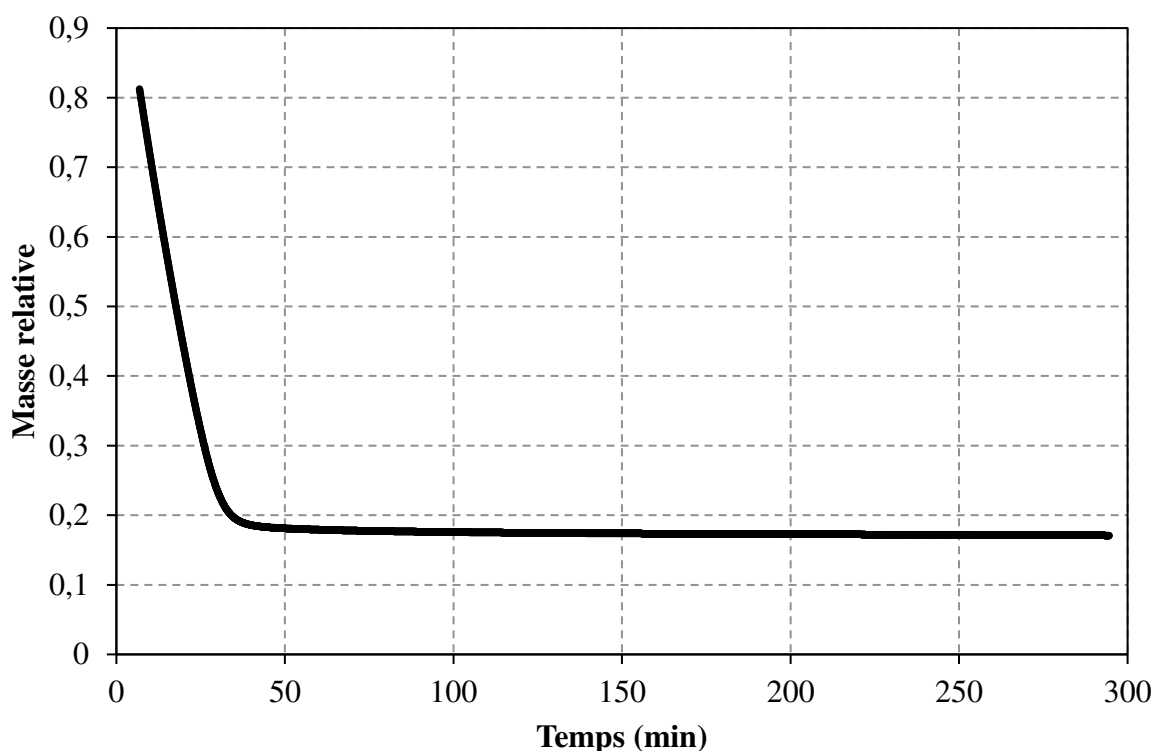
Le **Tableau III-1** permet de comparer les vitesses de propagation instantanée mesurée au cours d'un lavage d'une durée de 10 min. On observe une diminution de la vitesse de propagation lorsque la solution de lavage s'enrichit en alcool.

La limitation de l'efficacité du lavage n'est pas liée à la propagation globale dans le gel de la solution de lavage. En effet, compte tenu des vitesses moyennes de propagation relevées et présentées dans le **Tableau III-1**, il apparaît qu'après 24 heures de lavage, l'ensemble du gel est en contact avec la solution de lavage. En revanche la taille des pores et les liaisons créées entre l'acide et les précurseurs semblent jouer un rôle plus important. L'acide a été introduit pour réagir avec les précurseurs. Ainsi après réaction, l'acide qui a réagi n'existe plus en tant que tel. Or comme le taux d'acide retiré est donné par rapport à la quantité initiale d'acide introduite, ceci expliquerait que l'on ne retire pas 100 % d'acide. Le lavage des gels est néanmoins efficace car on est capable grâce à cette étape de retirer 25 % d'acide avec un lavage de 24 heures et jusqu'à 50 % en renouvelant la solution de lavage.

### III.4. Étude du séchage des gels

#### III.4.1. Mise en évidence des différentes étapes de séchage

La courbe de l'évolution de la masse relative du gel vieilli 24 heures à 60 °C en fonction du temps au cours du traitement isotherme à 60 °C est présentée **Figure III-18**. Afin d'obtenir des échantillons homogènes dans le creuset pour la mesure de la perte de masse, un creuset est introduit dans le flacon contenant le sol. Après gélification et 24 heures de vieillissement dans une étuve à 60 °C, le creuset rempli du gel formé est retiré.

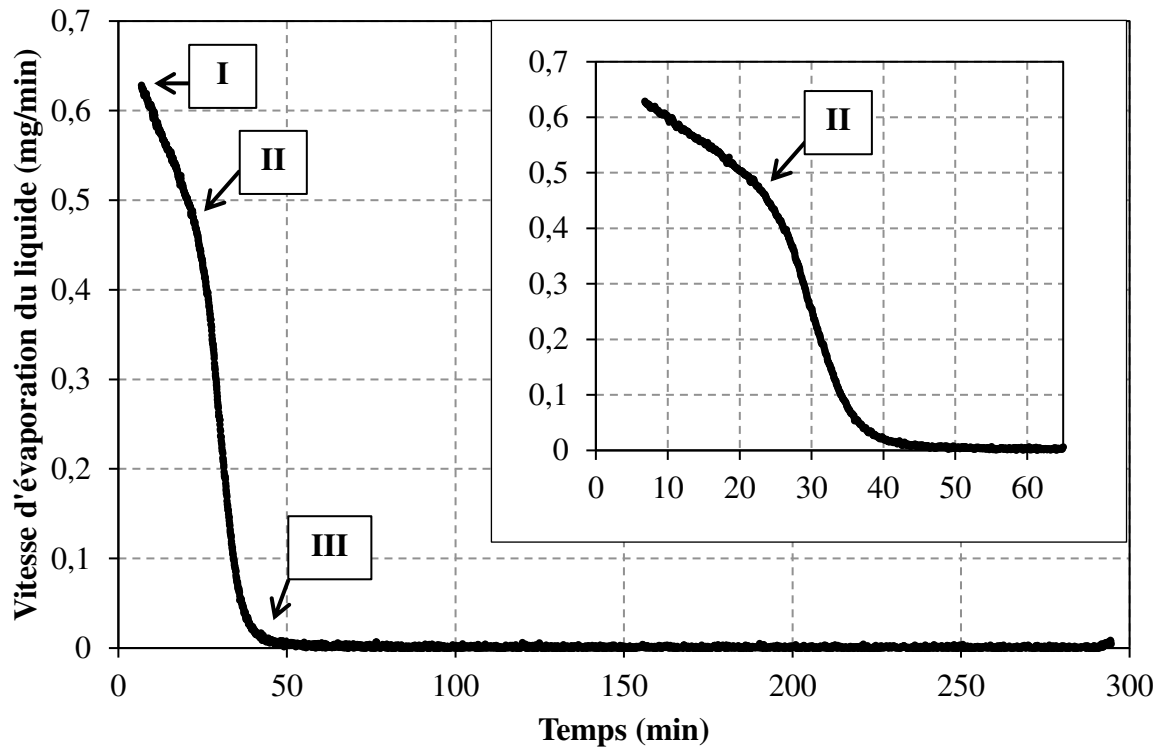


**Figure III-18** : courbe représentant l'évolution de la masse relative  $m/m_0$  du gel en fonction de la durée de traitement thermique isotherme à 60 °C.

Après introduction du creuset dans l'appareil de mesure thermogravimétrique, la température enregistrée diminue puis remonte à 60 °C après 7 minutes. Au cours de la montée en température jusqu'à 60 °C, le gel perd 19 % de sa masse. Durant les 30 premières minutes du palier isotherme, la masse de gel chute. Cette perte de masse considérable s'élève à 56 %. Puis, au-delà de 30 minutes jusqu'à la fin du palier à 60 °C, la masse de l'échantillon diminue beaucoup plus lentement. Au cours de cette période, une perte de masse supplémentaire de 8 % est constatée.

Afin de mettre en évidence les différents stades de séchage évoqués précédemment dans le paragraphe **I.2.4.3** du premier chapitre, la courbe de la vitesse d'évaporation du liquide au sein du gel vieilli 24 heures à 60 °C en fonction de la durée de traitement thermique isotherme à 60 °C est tracée sur la **Figure III-19**. Du début du palier à 60 °C à 25 minutes, la vitesse d'évaporation du liquide chute passant de 0,65 mg/min à 0,45 mg/min. De 25 à 50 minutes, une diminution supplémentaire de la vitesse d'évaporation du liquide est observée ; celle-ci passe de 0,45 mg/min à une vitesse d'évaporation quasiment nulle. Puis, à partir de 50 minutes, la vitesse d'évaporation du liquide n'évolue plus et elle est quasiment nulle.





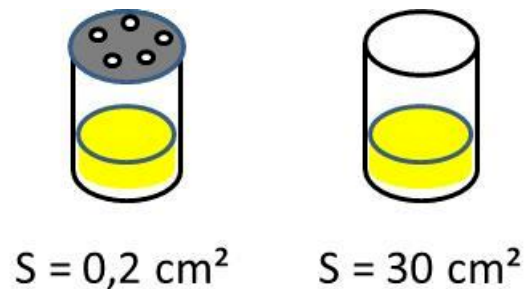
**Figure III-19** : évolution de la vitesse d'évaporation du gel vieilli 24 h à 60 °C en fonction de la durée de traitement thermique à 60 °C.

La première étape de séchage nommée « Constant Rate Period » (où la vitesse d'évaporation du liquide reste constante en fonction du temps de séchage) n'est pas observée. Une première phase, illustrée sur la section I-II de la **Figure III-19**, où la vitesse d'évaporation diminue de manière linéaire en fonction du temps, apparaît durant les premières 25 minutes. Elle correspond à la deuxième étape du séchage « 1<sup>st</sup> falling rate period » évoquée dans le premier chapitre. La baisse de la vitesse d'évaporation constatée traduit la diminution du rayon des ménisques liquide-vapeur à l'intérieur des pores jusqu'à ce que ceux-ci se vident de liquide. Le liquide est évacué par le réseau capillaire jusqu'à la surface du gel où il s'évapore. Au bout de 25 minutes, une brusque variation de l'accélération de l'évaporation marque le commencement d'une nouvelle période. Cette phase, illustrée sur la section II-III de la **Figure III-19**, dure 25 minutes. Il s'agit de la 3<sup>ème</sup> étape du séchage « 2<sup>nd</sup> falling rate period ». À ce stade, il ne reste plus suffisamment de liquide pour que son élimination s'effectue par migration capillaire. Le liquide s'évapore alors au sein des pores et est éliminé par diffusion de sa vapeur vers la surface. Au bout de 50 minutes, la vitesse d'évaporation du liquide devient pratiquement nulle. Ceci signifie que le gel est pratiquement sec au bout de 50 minutes de traitement thermique à 60 °C. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Hench et ses co-auteurs [162] qui n'ont pas observé la phase où la vitesse d'évaporation du liquide reste constante en fonction du temps de séchage. L'absence de la première étape de séchage est attribuée, par ces auteurs, au fait que les gels contiennent des pores de très petites tailles.

#### III.4.2. Influence de la surface en contact avec l'atmosphère de séchage

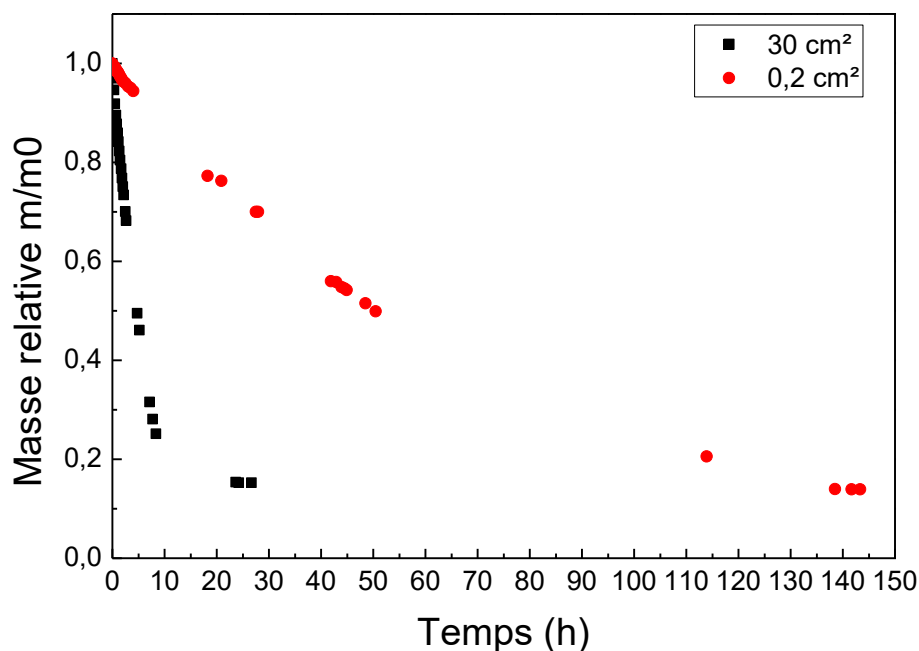
Afin d'étudier la cinétique de séchage des gels de dimension centimétrique, nous avons suivi la perte de masse *in situ* lors du séchage à l'air ambiant à l'aide d'une balance placée dans l'étuve. Les gels, issus de sols de 50 mL, sont séchés séparément dans un récipient ouvert

(soit une surface en contact avec l'air égale à  $30 \text{ cm}^2$ ) et dans un récipient dont l'ouverture est très fortement diminuée (avec un couvercle troué limitant la surface en contact avec l'air extérieur égale à  $0,20 \text{ cm}^2$ ). Ces deux dispositifs sont présentés schématiquement **Figure III-20**.



**Figure III-20** : schémas des dispositifs de séchage utilisés : à gauche récipient partiellement fermé à l'aide d'un couvercle troué, à droite récipient non obstrué.

Les courbes de pertes de masse relative des gels vieillis 24 heures à  $60 \text{ °C}$  et séchés avec ou sans dispositif limitant la surface en contact avec l'atmosphère de séchage sont présentées sur la **Figure III-21**.

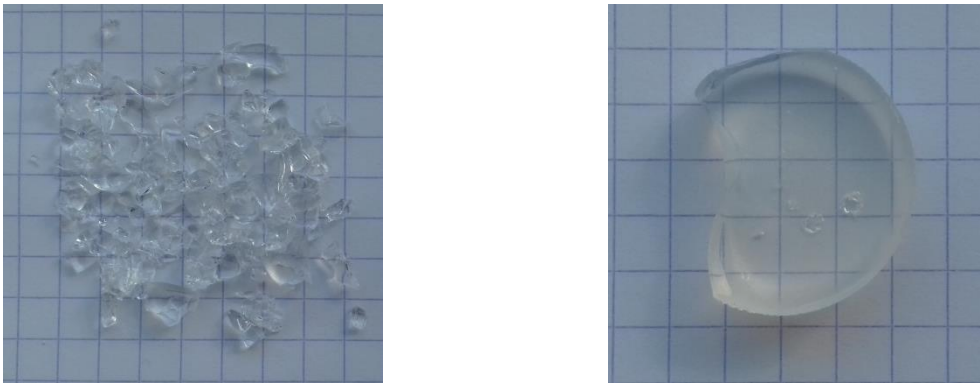


**Figure III-21** : évolution de la perte de masse *in situ* lors d'un séchage isotherme à  $60 \text{ °C}$  d'un gel de  $50 \text{ mL}$  en fonction de l'aire de la surface en contact avec l'atmosphère de séchage.

On constate sur cette figure que la masse relative du gel séché sans limitation de la surface d'évaporation chute très rapidement. Le comportement de la courbe de perte de masse est similaire à celui de la courbe du graphique **Figure III-18**. Cependant l'échelle de temps est beaucoup plus importante du fait que la masse du gel à sécher est beaucoup plus élevée. En ce qui concerne le gel séché avec le dispositif pour limiter l'évaporation, la pente de la courbe de perte de masse diffère de celle obtenue pour les gels séchés sans limitation de l'aire de contact : elle est significativement moins importante. Cela se traduit par une perte de masse plus lente au cours du temps. En effet, pour atteindre une perte de masse de  $50 \%$ , il est

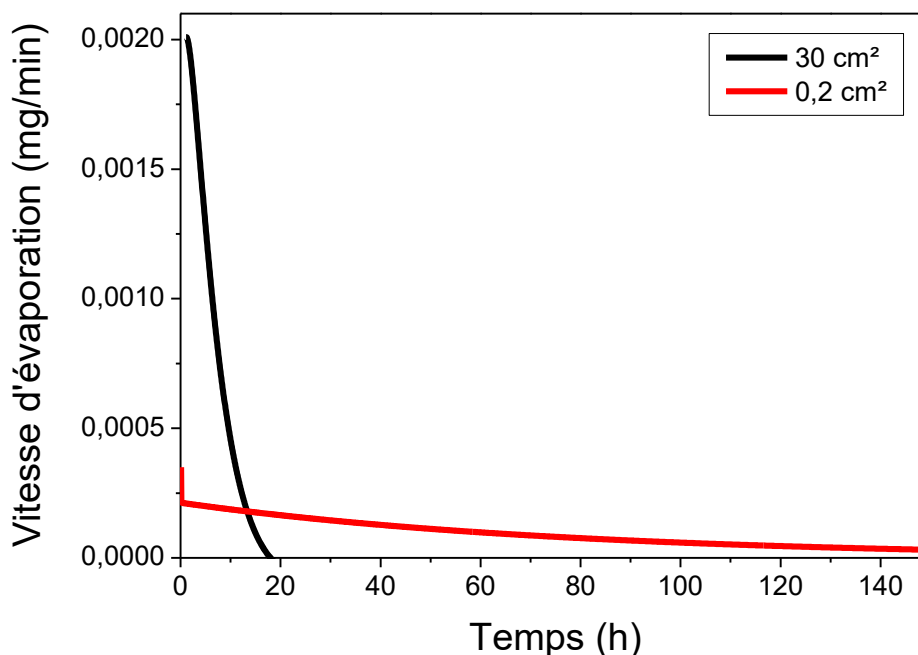
nécessaire d'atteindre une durée de 135 heures contre environ 17 heures dans le cas où l'évaporation n'est pas contrainte. Ces valeurs sont très faibles par rapports aux travaux précédents [135] où les durées étaient de l'ordre du mois. Cette durée est très faible car lors des travaux précédents, le choix a été fait de sécher les gels par un séchage lent en atmosphère saturée en vapeur d'eau, ce qui limite fortement l'évaporation des solvants présents dans les pores des gels, ceci afin de limiter les fissurations des gels à sécher.

À la fin du séchage, les xérogels récupérés sont présentés sur la **Figure III-22**. On constate que le xérogel issu du séchage avec la surface limitée ne présente pas de fissure, alors que dans le cas où il n'y a pas eu limitation de la surface, le xérogel est complètement détruit et se trouve sous forme d'une multitude de morceaux de quelques millimètres.



**Figure III-22** : photographies des xérogels obtenus après séchage à 60 °C. A gauche xérogel ayant une surface de séchage de 30 cm<sup>2</sup> et à droite avec une surface de 0,2 cm<sup>2</sup>. (La taille d'un carreau est de 5 x 5 mm)

Pour obtenir les vitesses d'évaporation et observer les différents régimes de vitesse, les courbes de pertes de masse sont modélisées par le modèle de Midili [163]. Les dérivées en fonction du temps des courbes obtenues permettent d'obtenir les courbes de vitesse d'évaporation associées ; elles sont présentées sur la **Figure III-23**. On observe sur cette figure que la vitesse d'évaporation du gel séché avec la surface la plus importante est très grande dès les premiers temps du séchage et chute brutalement jusqu'à avoir une valeur nulle au bout d'une durée de 17 heures. Au contraire, le gel séché possédant la plus petite surface de séchage a une vitesse d'évaporation très faible par rapport à l'autre gel, et cette vitesse décroît faiblement jusqu'à parvenir à une vitesse nulle après une durée supérieure à 150 heures.



**Figure III-23** : influence de la vitesse d'évaporation en fonction du temps suivant la surface d'échange avec l'atmosphère de séchage.

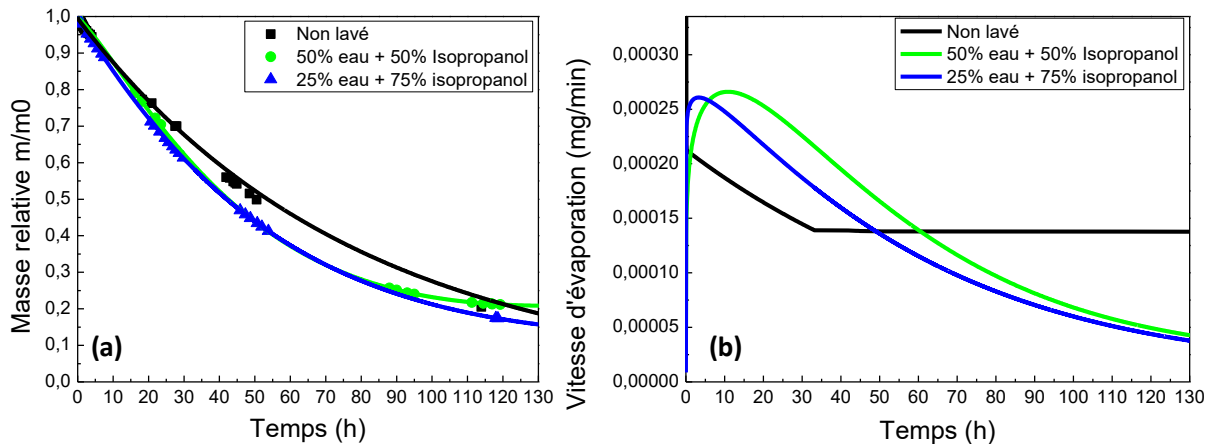
La limitation de la surface d'échange avec l'atmosphère de séchage modifie la pression de vapeur saturante à l'interface entre la surface du gel et l'atmosphère. Plus la différence de pression est importante, plus l'évaporation est rapide. Or cette évaporation rapide entraîne l'augmentation des contraintes dans le réseau du gel et provoque donc la destruction de ce réseau.

### III.4.3. Influence du lavage sur le séchage des xérogels

#### III.4.3.1. Influence de la composition des solutions

Afin d'étudier l'influence de la solution de lavage sur le séchage, nous avons suivi l'évolution de la perte de masse des gels ayant été lavés. Deux solutions de lavage ont été utilisées : la solution contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol et la solution contenant 25 % d'eau et 75 % d'isopropanol. Les résultats de l'influence de la composition de la solution utilisée pour le lavage des gels sur le séchage sont présentés sur la **Figure III-24**. On observe **Figure III-24-a** que la perte de masse dans le cas des solutions lavées est plus rapide que pour le gel séché n'ayant pas subi de lavage. Les données expérimentales sont alors modélisées comme précédemment par le modèle de Midili. La dérivée des courbes obtenues permet de tracer l'évolution de la vitesse d'évaporation en fonction du temps. Les vitesses d'évaporation obtenues sont présentées sur la **Figure III-24-b**. On constate que la vitesse d'évaporation est plus élevée dans le cas des gels lavés. On remarque également que plus la proportion d'eau dans la solution est grande, plus la vitesse de séchage est importante. Or d'après les résultats précédents, plus la proportion d'eau dans la solution de lavage est importante, plus les xérogels sont susceptibles d'être fissurés ou cassés. Cette vitesse plus élevée liée à la présence d'eau en quantité plus importante serait donc responsable de la fissuration des gels. On remarque également que la vitesse maximale d'évaporation est atteinte plus rapidement lorsque la solution de lavage contient une quantité plus importante d'alcool. Ceci s'explique par le fait que l'isopropanol a une température d'ébullition et une tension de surface plus faible que l'eau. Ainsi lors du séchage, comme la solution de lavage a remplacé en totalité ou en

partie le liquide contenu dans les pores du gel, le nouveau liquide s'évapore plus vite lorsque celui-ci contient une plus grande quantité d'alcool ; ce qui explique la différence de durée à laquelle s'observe le maximum de vitesse d'évaporation. De même, après ce maximum, la vitesse d'évaporation est plus faible dans le cas où la solution est la plus chargée en alcool. Les molécules d'alcool s'évaporant plus facilement que celles de l'eau, la vitesse est plus faible dans le cas de la solution chargée en alcool car il reste une plus faible proportion d'eau à extraire.

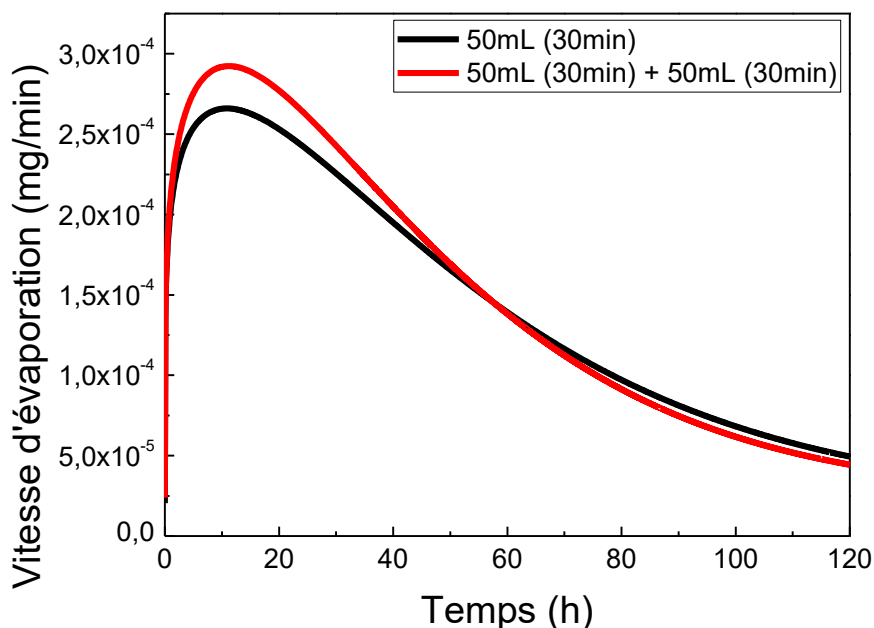


**Figure III-24** : influence de la composition de la solution de lavage utilisée sur (a) l'évolution de la masse relative et (b) sur la vitesse d'évaporation au cours de la durée de séchage à 50 °C.

### III.4.3.2. Influence du renouvellement de la solution

Afin de mettre en évidence l'influence d'un renouvellement de la solution de lavage sur le séchage, la courbe de la vitesse d'évaporation du liquide au sein du gel vieilli 24 heures à 60 °C et lavé une fois 30 minutes ou lavé successivement deux fois 30 minutes avec la solution contenant 50 % d'eau et 50 % d'isopropanol, en fonction de la durée de traitement thermique isotherme à 50 °C est tracée sur la **Figure III-25**. Du début du traitement jusqu'à 57 heures, les vitesses d'évaporation sont différentes. Le liquide du gel lavé deux fois successivement s'évacue plus rapidement que celui du gel lavé seulement une fois et ces vitesses sont à leur maximum au même instant après 11 heures de séchage. Passé 57 heures de traitement, les vitesses se réduisent et deviennent identiques. À la fin du séchage, les échantillons présentent le même état global.

Le renouvellement de la solution de lavage permet donc d'augmenter la vitesse d'évaporation et donc de diminuer le temps de séchage sans augmenter le nombre de fissures.



**Figure III-25** : Évolution de la perte de masse lors d'un séchage isotherme à 50 °C pour un gel lavé une fois 30 minutes et un gel identique lavé deux fois 30 minutes.

#### III.4.4. Influence du rapport de forme

Au cours des différentes synthèses de gels et expériences, différents volumes de sol ont été utilisés ainsi que des contenants de dimensions différentes qui conditionnent les dimensions des gels. Ces gels possèdent alors un diamètre et une épaisseur différents suivant le volume de sol et la forme du contenant.

Nous définissons alors le rapport de forme ( $r_f$ ) comme le rapport entre le diamètre du gel ( $L$ ) et son épaisseur ( $e$ ) tel que :

$$r_f = \frac{L}{e} \quad \text{(III.12)}$$

Ce rapport de forme représente, pour des gels séchés de la même façon (séchage à 60 °C et à vitesse d'évaporation contrôlée), l'état final des xérogels en fonction du volume de sol et du rapport de forme. Pour mettre en évidence la pertinence de l'état des xérogels, le rapport  $M$  précédemment utilisé (relation III.1) est également représenté.

Volume (mL)	Rapport de forme $r_f$	État après séchage	$M$
50	3,15	Détruit	14
8	1,6	Bon	2
8	21	Détruit	20

**Tableau III-2** : évolution de l'état des xérogels après un séchage à 60 °C en fonction du rapport de forme.

On observe que plus la valeur donnée par le rapport de forme s'éloigne de un, plus l'état des xérogels se dégrade. Pour un volume de sol (et donc de gel) constant, plus le rapport de forme est important, plus les xérogels sont détruits.

Cette observation s'explique par le fait que le séchage engendre des contraintes internes et externes qui sont liées à l'aptitude à la déformation du gel et donc à sa rigidité. Plus le gel possède une forme qui se rapproche d'une forme isotrope et donc d'un rapport de forme égale à un, plus la surface d'échange avec l'atmosphère de séchage est importante. Ainsi cette plus grande surface d'échange semble permettre une meilleure répartition des contraintes et la probabilité de destruction diminue. Au contraire, plus on s'éloigne de la forme idéale, plus le risque de rupture du gel est important. Les xérogels sont donc détruits pour les grands rapports de forme.

### **III.5. Conclusion**

L'ajout d'une étape de lavage avec une solution alcoolique a permis d'extraire une certaine quantité de chlore dans les gels avant séchage. Cette quantité extraite peut être augmentée en choisissant d'une part une composition de la solution de lavage riche en eau et d'autre part en la renouvelant. L'efficacité du lavage dépend de la solution de lavage mais également de la microstructure des gels. En effet, lors du renouvellement de la solution de lavage, la quantité totale d'acide extraite augmente mais cette extraction est de plus en plus difficile. Ceci peut être dû soit à la diminution de la quantité d'acide qui a au cours du processus de gélification et de vieillissement réagit, soit à la microstructure du gel et notamment à la taille de la porosité, l'accessibilité de la solution de lavage à l'intérieur des pores de très petites tailles étant limitée. La composition de la solution influe également sur la tenue au séchage des gels : plus celle-ci est riche en eau, plus le risque d'apparition de fissures augmente. Pour pallier cet inconvénient, il est nécessaire de contrôler la vitesse d'évaporation du liquide contenue dans le gel. Ainsi, les contraintes dans le gel se trouvent diminuées, permettant d'obtenir des échantillons de dimensions centimétriques tout en diminuant la durée nécessaire pour obtenir un xérogel.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons l'étude de la séparation de phases et de la cristallisation au sein de ces matériaux.





## Chapitre IV. Séparation de phases et cristallisation dans les xérogels

---

### IV.1. Introduction

Afin de maîtriser la taille et la quantité de cristaux formés dans les matériaux, il est nécessaire de comprendre l'évolution de la structure et de la microstructure du matériau au cours des traitements thermiques. Les étapes clés de cette réorganisation de la matière sont la séparation de phases et la cristallisation. Ainsi une bonne connaissance de ces phénomènes et des paramètres associés est nécessaire pour obtenir les caractéristiques finales attendues. Dans ce chapitre, sont présentés les travaux concernant l'étude de la séparation de phases et de la cristallisation de l'oxyde d'étain à l'aide de la diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles.

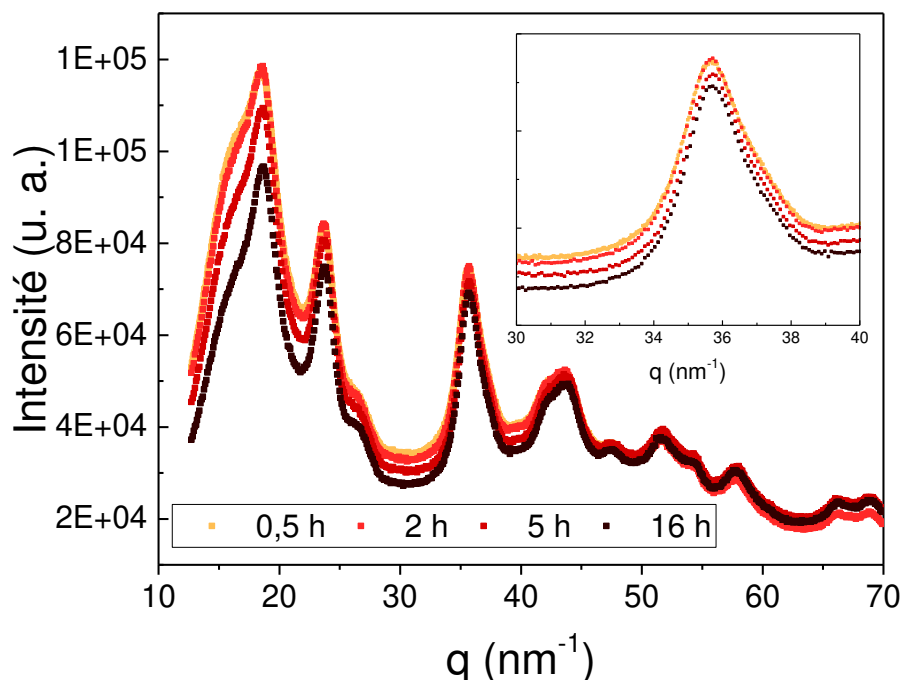
Cette étude s'est déroulée en deux temps : une étude *ex situ* consacrée uniquement à la cristallisation et une étude *in situ* qui quant à elle a permis l'étude simultanée de la séparation de phases et de la cristallisation. La description des résultats obtenus au travers de ces deux campagnes d'expériences formera les deux grandes parties de ce chapitre. Au début de chaque étude, nous ferons un rappel des conditions d'élaboration et d'acquisition des données utilisées.

### IV.2. Étude *ex situ* de la cristallisation

L'objectif est d'étudier la cristallisation des xérogels mixtes et de déterminer les conditions optimales pour obtenir des xérogels avec le maximum de cristaux dont la taille moyenne serait la plus petite.

#### IV.2.1. Étude qualitative de la cristallisation *ex situ*

Dans le cadre de cette étude *ex situ*, les échantillons ont été traités thermiquement une première fois à 250 °C pendant une certaine durée, puis une seconde fois à 350 °C pendant différentes durées. Après ces traitements thermiques, les échantillons sont analysés à température ambiante par diffusion aux grands angles sur la ligne DiffAbs de SOLEIL. Les diagrammes de diffraction obtenus sur un xérogel prétraité durant 26 heures à 250 °C puis traité à 350 °C sont présentés sur la **Figure IV-1**.



**Figure IV-1** : évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la durée de traitement à 350 °C de xérogels mixtes contenant 10 % d'étain et prétraités *ex situ* 26 h à 250 °C.

Après ces traitements thermiques, les échantillons sont partiellement cristallisés et présentent des pics de diffraction très larges qui sont dus à la présence de cristaux de très petites tailles. De plus, on remarque que lorsque la durée de traitement à 350 °C augmente, les courbes au niveau des pics de diffraction ne se croisent pas et leur largeur semble constante. On peut donc s'attendre à ce que la taille des cristaux n'augmente pas avec la durée du traitement thermique.

On observe également que la durée de traitement thermique entraîne une évolution des diagrammes. Lorsque cette durée augmente, l'intensité du fond diffus diminue. Cette diminution est visible sur le zoom en insert de la **Figure IV-1**. Cette décroissance ne peut être due qu'à une diminution de l'intensité diffusée de la phase amorphe. On sait que le numéro atomique de l'étain est de 50 alors que celui du silicium n'est que de 14. Ainsi, comme l'intensité diffusée est liée au carré du facteur de diffusion, la diminution de l'intensité diffusée observée est liée à l'appauvrissement de la matrice amorphe en atomes d'étain. La décroissance du fond diffus est donc due à l'appauvrissement de la matrice en atomes d'étain induite par la formation de cristaux de  $\text{SnO}_2$ .

Selon les valeurs du facteur de diffusion atomique du silicium et de l'étain [164], ce dernier effet correspond à une réduction de l'intensité diffusée, qui évolue en fonction de  $q$ , mais elle est proche de 20 % (par exemple à  $q = 30 \text{ nm}^{-1}$ , la diminution de l'intensité est de 18 %). Il convient de noter que cette diminution est très proche de celle de l'intensité diffusée mesurée expérimentalement. Cette diminution de l'intensité diffusée correspond à une diminution du taux d'étain dans la matrice amorphe de presque 40 %.

#### IV.2.2. Simulation des diagrammes de diffusion aux grands angles

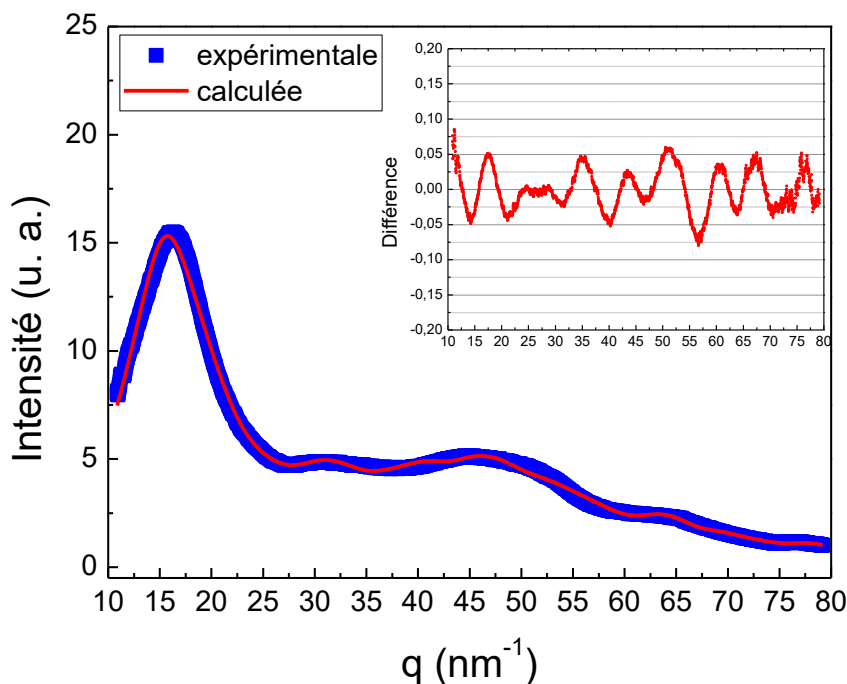
Afin de pouvoir simuler correctement les diagrammes de diffraction des xérogels mixtes, il a été nécessaire dans un premier temps de simuler les diagrammes de diffusion aux grands angles pour des échantillons ne contenant pas de cristaux. En effet, on rappelle que les

xérogels mixtes possèdent une très grande proportion de silice amorphe qui, compte tenu des températures des traitements thermiques mis en œuvre au cours de nos travaux, restera dans cet état amorphe. Ensuite, à l'aide des simulations des diagrammes de diffraction obtenus pour ces matériaux amorphes, il sera possible de simuler les diagrammes qui présentent des pics de diffraction.

La difficulté de ce travail a été d'être en mesure de quantifier la proportion des phases cristalline et amorphe dans un matériau initialement totalement amorphe et dont la quantité potentiellement cristallisable est très faible et évolue en fonction de la durée des traitements thermiques. En effet le taux atomique d'étain introduit par rapport au silicium est compris entre 4 % et 14 %.

#### IV.2.2.1. Simulation d'un diagramme obtenu à partir d'un xérogel précurseur de silice pure

Les diagrammes de diffusion ont été modélisés à l'aide du logiciel MAUD en utilisant un modèle de silice et réduisant fortement la taille des cristallites pour simuler une absence d'ordre à longue distance.

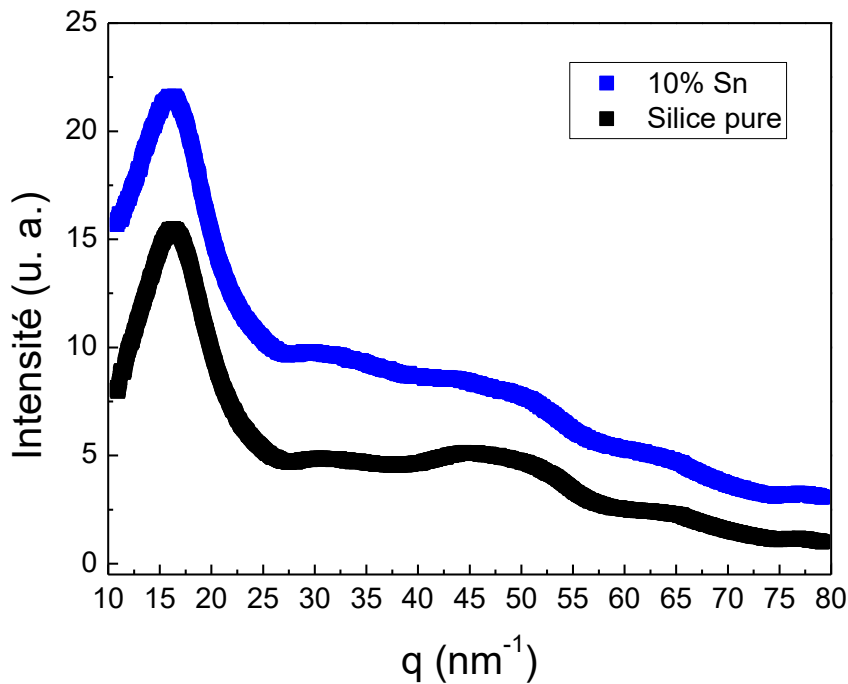


**Figure IV-2 :** modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel précurseur de silice traité 24 heures à 190 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée dans l'insert.

Sur la **Figure IV-2**, qui représente un diagramme de diffusion d'un xérogel de silice pure traité à 190 °C, on remarque la présence de plusieurs dômes de diffusion dont le plus intense se situe autour de  $15 \text{ nm}^{-1}$ . Un second dôme de diffusion moins intense se situe vers  $45 \text{ nm}^{-1}$ . La présence de plusieurs dômes dont un intense est caractéristique de la silice sous forme amorphe [165]. Sur cette même figure est représentée la courbe calculée par l'affinement de Rietveld. On observe que la courbe expérimentale et celle calculée sont superposées.

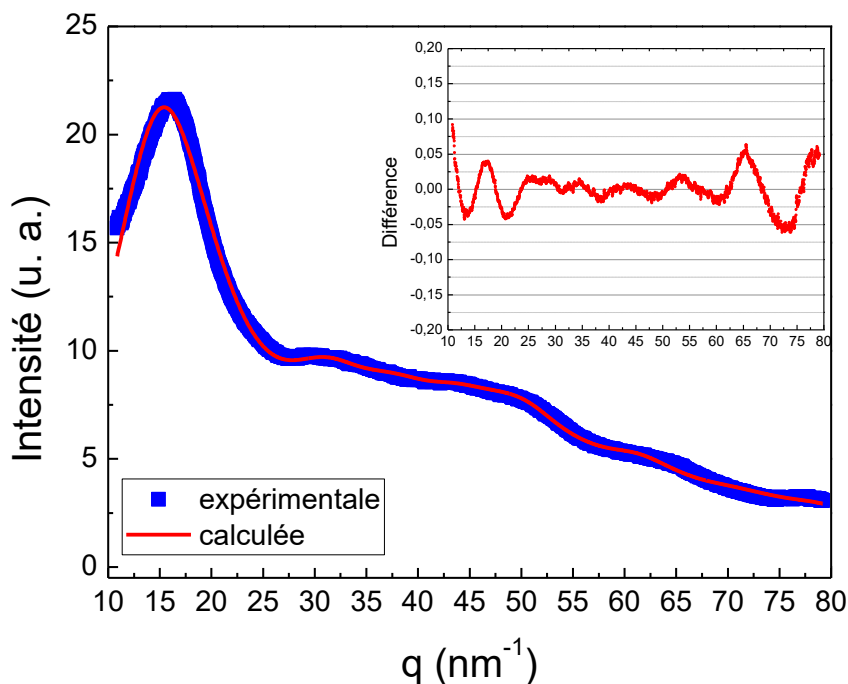
#### IV.2.2.2. Simulation d'un diagramme obtenu pour un xérogel non cristallisé contenant 10 % d'étain

Après avoir calculé le diagramme correspondant à la diffusion par un xérogel précurseur de silice pure, nous nous sommes intéressés à la modélisation des diagrammes obtenus pour des xérogels mixtes amorphes contenant de l'étain. La **Figure IV-3** représente les diagrammes de diffusion expérimentaux pour un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et un xérogel précurseur de silice traités à 190 °C.



**Figure IV-3** : comparaison des diagrammes de diffusion d'un xérogel précurseur de silice et d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traités 24 heures à 190 °C.

Sur la courbe expérimentale du xérogel contenant de l'étain de la **Figure IV-3**, on retrouve la présence d'un dôme de diffusion dont la position est proche de 15 nm<sup>-1</sup> que l'on observe également sur le diagramme de la silice pure. Cette présence est attendue car on rappelle que le ratio atomique Sn/Si dans les xérogels mixtes est égal à 0,1. Il est donc normal de retrouver une fluctuation de l'intensité diffusée similaire à celle observée pour la silice pure. On note également que l'intensité diffusée par le xérogel mixte est plus importante. Ceci est dû au fait que l'étain a un facteur de diffusion beaucoup plus élevé que celui du silicium, et donc plus la quantité d'étain est importante, plus l'intensité du signal sera importante.



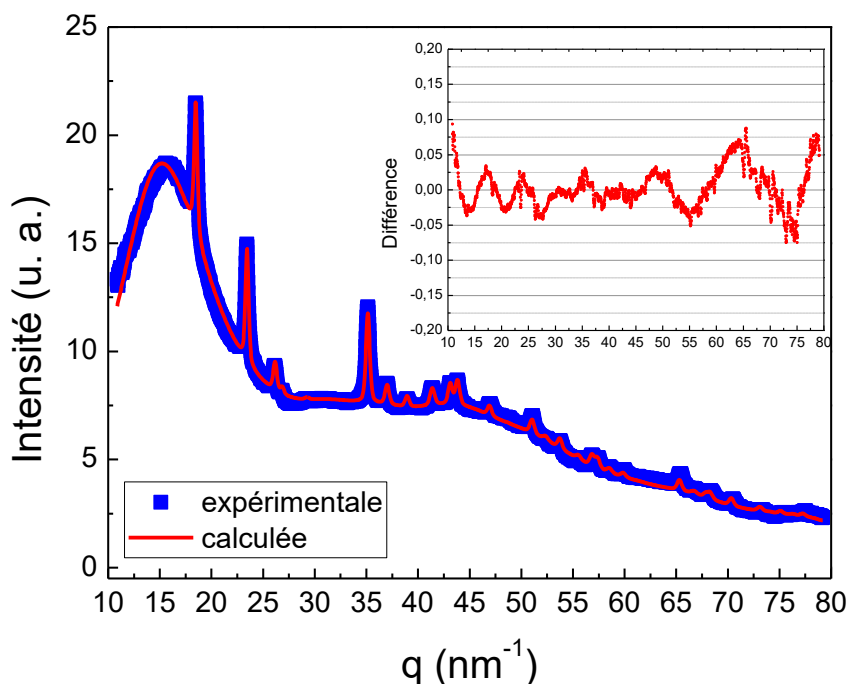
**Figure IV-4** : modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 24 heures à 190 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée dans l'insert.

Ainsi, pour simuler correctement le signal de diffusion du xérogel mixte, nous avons ajouté au modèle de la silice utilisé précédemment des atomes d'étain en ajustant le rapport d'atomes d'étain par substitution d'atomes de silicium de telle façon que le rapport soit le même que la quantité d'étain introduit. Nous avons ainsi pu simuler par l'affinement de Rietveld le diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel amorphe contenant 10 % d'étain. Grâce à cet ajout d'atomes d'étain dans la structure initiale pour compléter le modèle, nous obtenons une très bonne concordance entre la courbe expérimentale et la courbe calculée comme le montre la **Figure IV-4** et plus particulièrement la courbe représentant la différence entre la courbe expérimentale et calculée. Nous nous sommes donc appuyés sur ce modèle de la silice contenant une fraction d'atomes d'étain pour la suite des modélisations des diagrammes de diffusion aux grands angles comme phase amorphe mixte Si-Sn-O. On remarque en comparant la modélisation des diagrammes obtenus pour la silice pure (**Figure IV-2**) et pour le xérogel mixte amorphe (**Figure IV-4**), que le diagramme calculé suit mieux les variations du signal expérimental de diffusion dans ce dernier cas.

#### IV.2.2.3. Simulation d'un diagramme obtenu à partir d'un xérogel cristallisé contenant 10 % d'étain

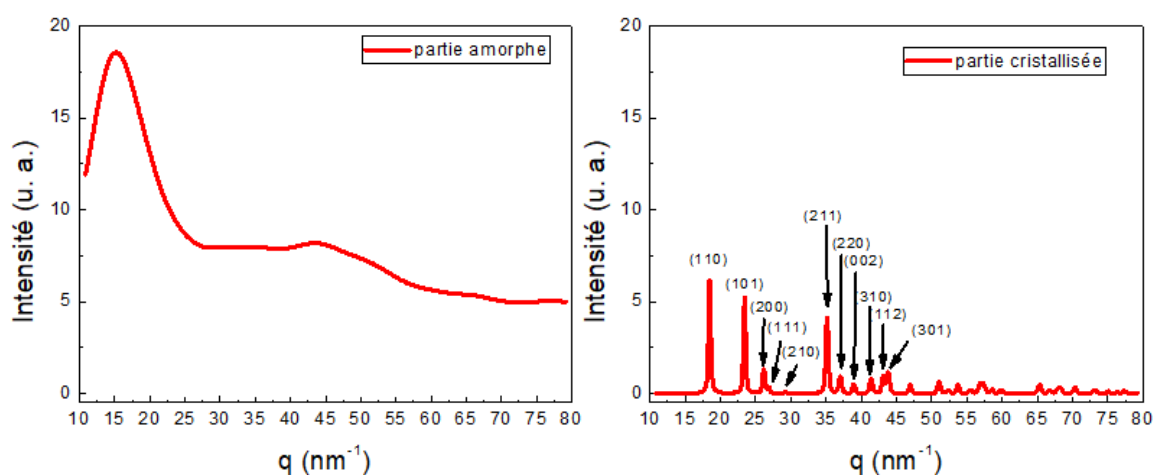
Pour suivre l'évolution de la cristallisation au cours des différents traitements thermiques, nous avons modélisé, toujours à l'aide du logiciel MAUD, les diagrammes contenant des pics de diffraction. Les diagrammes de diffusion lors de la cristallisation sont la résultante de la contribution d'une phase amorphe et d'une seconde phase qui est quant à elle cristallisée. Pour modéliser cette courbe de diffusion, nous avons alors pris comme phase amorphe le modèle déterminé à l'aide du xérogel mixte contenant 10 % d'étain, et le modèle correspondant à l'oxyde d'étain sous forme de cassitérite. La **Figure IV-5** représente un diagramme de

diffusion aux grands angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité thermiquement 24 heures à 190 °C suivi de 3 heures à 350 °C.



**Figure IV-5** : modélisation par affinement de Rietveld d'un diagramme de diffusion aux grands angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 24 heures à 190 °C et 3 heures à 350 °C. La différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée est présentée en insert.

La **Figure IV-5** illustre, qu'après affinement, la courbe expérimentale et la courbe simulée se superposent très bien. Notamment on constate qu'il y a une bonne représentation des pics de diffraction par la simulation. Il est alors possible d'extraire, de cette courbe simulée, l'intensité correspondante à la contribution de la partie amorphe et celle correspondante à la partie cristallisée comme le montre la **Figure IV-6**.

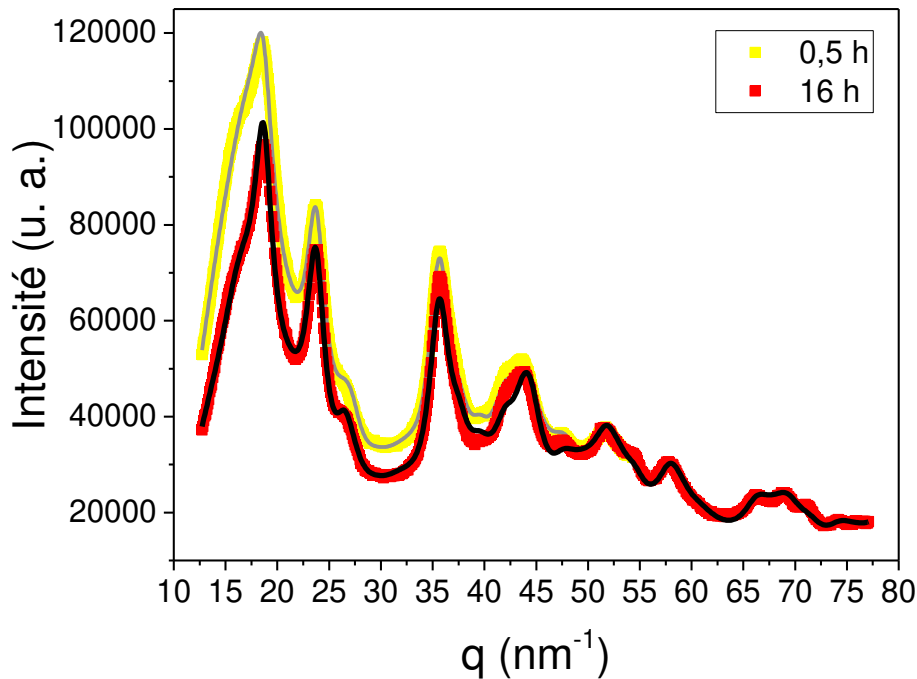


**Figure IV-6** : décomposition de la courbe calculée en une somme de la contribution de la partie amorphe au signal de diffusion et de la contribution de la partie cristallisée.

Ces courbes correspondantes aux différentes contributions permettent d'obtenir les informations sur la taille des cristaux et la quantité de phase cristallisée.

### IV.2.3. Étude quantitative de la cristallisation *ex situ*

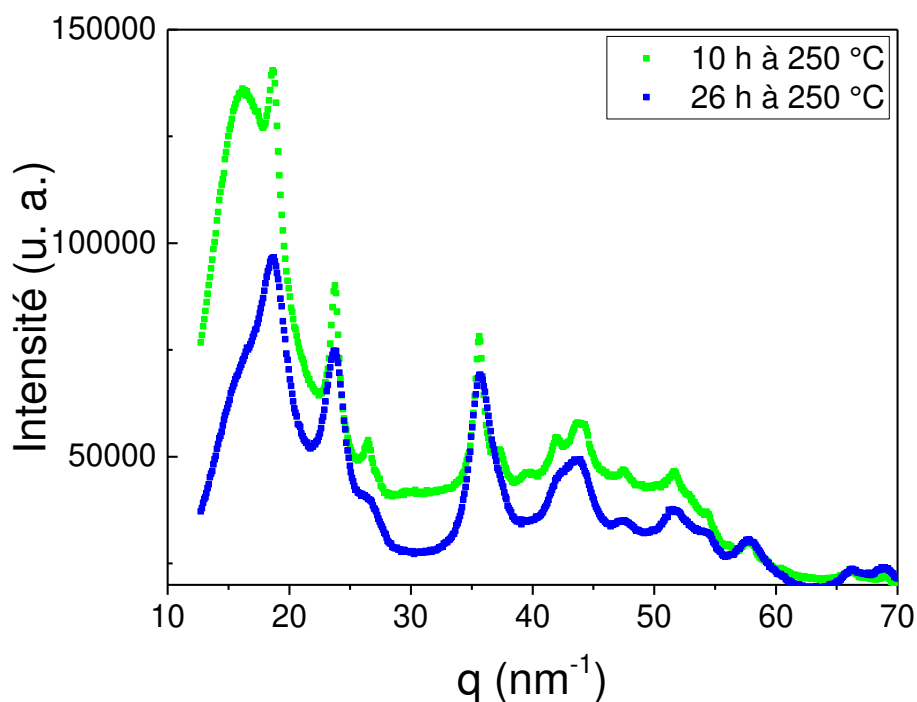
L'appauvrissement de la matrice amorphe en atomes d'étain peut être pris en compte lors de l'affinement de Rietveld en ajustant le nombre d'atomes d'étain présents dans le modèle de la matrice amorphe utilisé. La **Figure IV-7** illustre la modélisation des diagrammes de diffraction expérimentaux obtenus après 0,5 heure et 16 heures de traitement thermique à 350 °C d'un xérogel prétraité 26 heures à 250 °C sur lesquelles sont superposées les courbes calculées associées.



**Figure IV-7 :** affinement de Rietveld des diagrammes de diffraction obtenus à partir d'un xérogel contenant 10 % d'étain après 0,5 heure et 16 heures de traitement thermique à 350 °C. Les courbes grise et noire correspondent aux courbes calculées avec respectivement 4,6 % et 2 % d'étain dans la phase amorphe.

Lorsque la quantité d'étain dans le modèle de la matrice n'est pas modifiée, la simulation des courbes est dégradée. Alors que si la variation de la quantité d'étain est prise en compte, la décroissance du signal de diffusion est très bien représentée par la simulation. La quantité d'étain atomique dans la matrice modélisée dans la **Figure IV-7** passe ainsi de 4,6 % à 2 %.

Après ces premiers constats sur l'évolution des diagrammes de diffraction au cours du traitement thermique à 350 °C, nous nous sommes intéressés à l'influence de la durée du prétraitement thermique sur la cristallisation. Les diagrammes de diffraction obtenus pour les xérogels contenant 10 % d'étain, prétraités à 250 °C pendant 10 ou 26 heures puis traités durant 16 heures à 350 °C sont reportés sur la **Figure IV-8**.

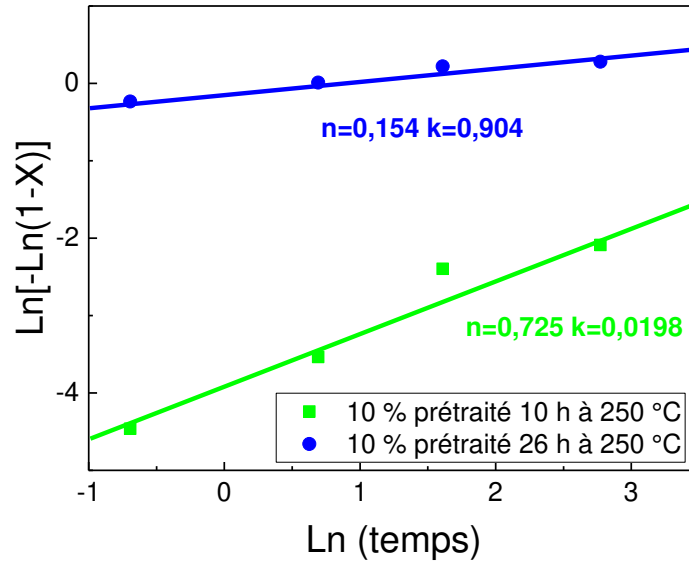


**Figure IV-8** : comparaison des diagrammes de diffraction obtenus après 16 heures de traitement à 350 °C de xérogels mixtes contenant 10 % d'étain en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C.

On constate sur la **Figure IV-8** que les deux diagrammes sont très différents. Ils présentent tous les deux des pics de diffraction larges et aux mêmes positions mais avec des largeurs différentes. Le diagramme de l'échantillon prétraité 26 heures présente des pics nettement plus larges que celui de l'échantillon prétraité durant 10 heures. Il apparaît donc que l'augmentation de la durée du traitement thermique à 250 °C entraîne la formation de cristaux de plus petite taille. On remarque également que l'intensité du fond diffus est beaucoup plus faible dans le cas où le prétraitement a été le plus long. Notamment dans la zone de  $q$  autour de 30  $\text{nm}^{-1}$ , il y a un creusement de l'intensité. Or comme nous l'avons démontré précédemment, une intensité diffusée plus faible est synonyme d'appauvrissement de la matrice en étain. Il semble donc qu'il y ait eu une migration plus importante des atomes d'étain de la matrice vers les cristaux dans le cas où le traitement à 250 °C est le plus long.

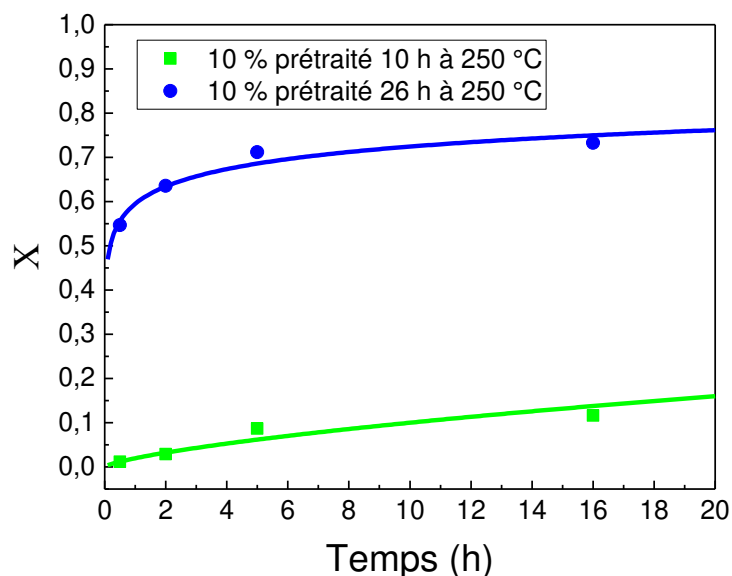
Après cette analyse qualitative, nous avons analysé quantitativement ces diagrammes à l'aide de la modélisation par l'affinement de Rietveld. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la cinétique de cristallisation au cours du traitement thermique à 350 °C. Pour mettre en évidence cette cinétique de cristallisation, nous avons présenté le tracé d'Avrami pour les deux durées de prétraitement considérés sur la **Figure IV-9**. Dans les deux cas, la valeur de l'exposant Avrami est inférieure à 1 et on note que plus la durée du prétraitement à 250 °C est longue, plus la valeur de  $n$  est faible.





**Figure IV-9** : tracé d'Avrami du taux de phase cristallisée au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.

En prenant en compte les valeurs de  $n$  et  $k$  déterminées précédemment par les tracés d'Avrami, nous avons représenté sur la **Figure IV-10** l'évolution du taux de cristallisation en fonction de la durée de traitement à 350 °C et selon la durée de prétraitement à 250 °C des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain.

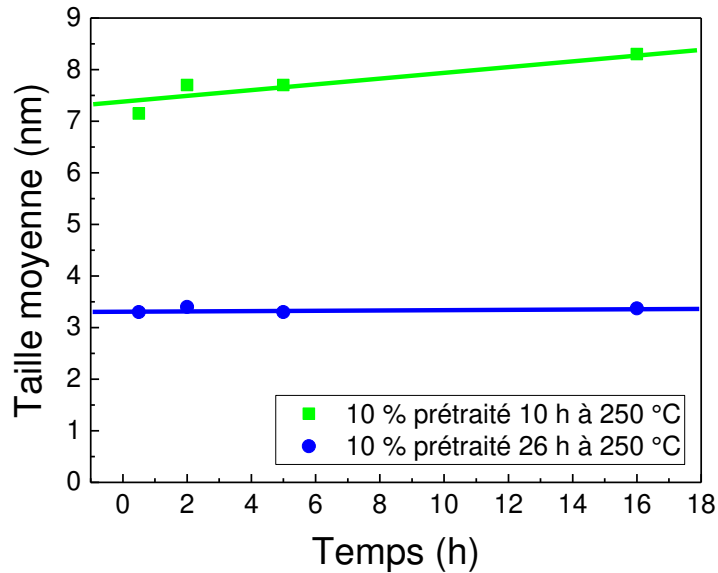


**Figure IV-10** : évolution du taux de cristallisation au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.

On observe sur la **Figure IV-10** qu'après un traitement thermique de 16 heures à 350 °C, environ 70 % en volume (soit  $X = 0,7$ ) de  $\text{SnO}_2$  est cristallisé lorsque l'échantillon a été préalablement traité thermiquement pendant 26 heures à 250 °C. Au contraire, lorsque la durée de ce prétraitement a été limitée à 10 heures, la fraction cristallisée  $X$  n'est égale qu'à 0,1 même après 16 heures de traitement thermique à 350 °C. L'influence de la durée du prétraitement à 250 °C sur la quantité maximale de  $\text{SnO}_2$  cristallisée est donc très clairement

démontrée : plus la durée de prétraitement est importante, plus la quantité cristallisée à un temps donné est importante.

En parallèle du taux de cristallisation, nous avons déterminé à partir des affinements de Rietveld l'évolution, en fonction du temps, de la taille moyenne des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>. Cette évolution est présentée **Figure IV-11**.



**Figure IV-11** : évolution de la taille moyenne des cristaux de SnO<sub>2</sub> au cours d'un traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.

Après 26 heures de prétraitement, le traitement isotherme à 350 °C induit la formation de cristaux de SnO<sub>2</sub> dont la taille moyenne des cristaux est constante, quelle que soit la durée du traitement thermique alors que la quantité de phase cristalline augmente. De plus, ce diamètre moyen des cristaux formés est estimé à 3,3 nm, ce qui est inférieur au diamètre de Bohr qui est égal pour le SnO<sub>2</sub> à 4,8 nm [166]. Lorsque la durée de prétraitement thermique à 250 °C est de 10 heures, la taille moyenne des nanocristaux augmente légèrement de 1 nm en 18 heures au cours de la cristallisation et elle est plus élevée : environ 7 nm au lieu de 3 nm. Il semble donc que la durée de prétraitement thermique à 250 °C a une influence sur la taille moyenne des nanocristaux qui se forment : plus cette durée est importante plus la taille moyenne des cristaux est petite.

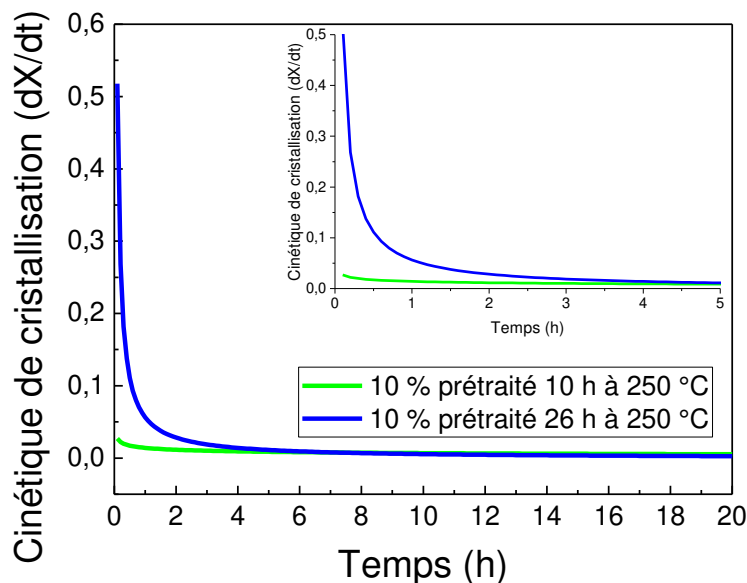
Connaissant la taille moyenne des cristaux de SnO<sub>2</sub> et le taux de cristallisation, nous avons déterminé la quantité de cristaux formés au cours du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C.

Les valeurs de la quantité de cristaux sont reportées dans le **Tableau IV-1**. On observe que l'augmentation de la durée du prétraitement thermique conduit à une augmentation de deux ordres de grandeur du nombre de cristaux formés !

Durée du prétraitement thermique à 250 °C	Durée du traitement thermique de cristallisation à 350 °C			
	0,5 h	2 h	5 h	16 h
10 heures	$6,99 \cdot 10^{16}$	$1,40 \cdot 10^{17}$	$4,20 \cdot 10^{17}$	$4,47 \cdot 10^{17}$
26 heures	$3,14 \cdot 10^{19}$	$3,29 \cdot 10^{19}$	$3,99 \cdot 10^{19}$	$3,85 \cdot 10^{19}$

**Tableau IV-1** : évolution de la quantité de cristaux formés par  $\text{cm}^3$  au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C.

La **Figure IV-12** représente l'évolution de la vitesse de cristallisation  $dX/dt$  durant le traitement thermique à 350 °C en fonction de la durée de prétraitement à 250 °C.



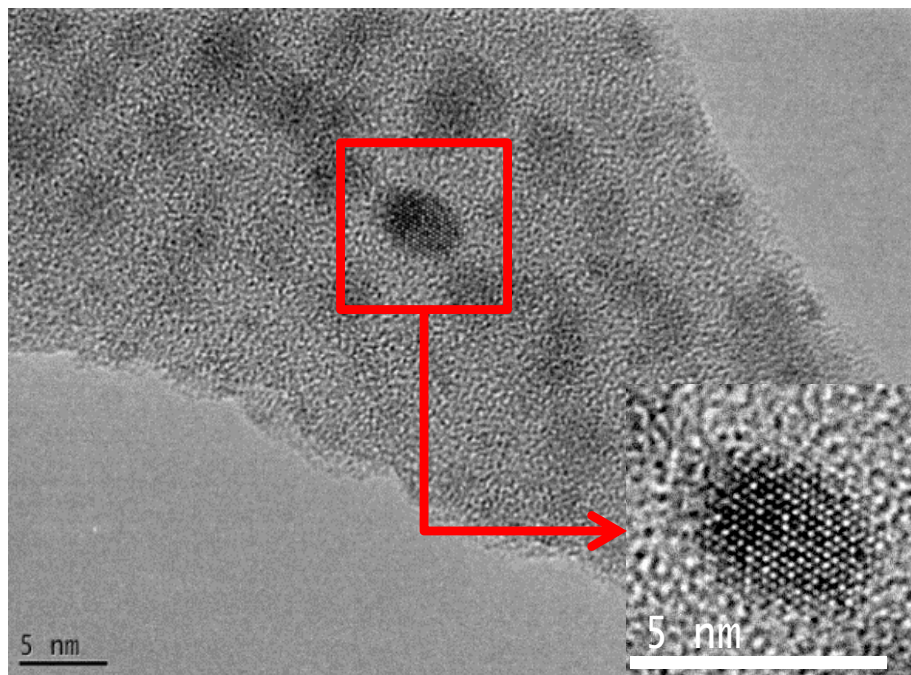
**Figure IV-12** : évolution de la vitesse de cristallisation durant le traitement à 350 °C pour deux durées différentes de prétraitement à 250 °C.

Lorsque l'on analyse les vitesses de cristallisation, on observe que les deux courbes correspondantes aux deux durées de prétraitement décroissent au cours du temps dans les quatre premières heures de traitement. Cependant la vitesse de cristallisation au sein de l'échantillon qui a subi le prétraitement le plus long est initialement la plus élevée. Au bout d'une durée de 4 heures, les deux vitesses sont constantes au cours du temps.

L'influence du nombre de noyaux sur la cinétique de cristallisation hétérogène a été étudiée dans la littérature par simulation de Monte Carlo par Rollett et coll. [167]. Ils ont montré que plus le nombre de nuclei est élevé, plus l'exposant d'Avrami  $n$  est petit. La forme générale de la loi JMAK est sigmoïdale. Or les courbes présentées à la **Figure IV-10** sont tronquées. Elles représentent des sigmoïdes sans la première partie correspondant à une faible pente en un court laps de temps. Dans ce cas, la cinétique diminue de façon monotone comme le montre la **Figure IV-12**. Ceci représente exactement ce qui a été observé dans les travaux de Rollett [167] lorsque la valeur de  $n$  est significativement inférieure à un. Nos résultats expérimentaux sont donc une très bonne illustration de ce que ces calculs théoriques ont établi il y a une trentaine d'années.

Certains auteurs ont discuté de la relation entre la forme des cristaux et la valeur de  $n$  pour décrire la cristallisation dans des matériaux élaborés par le procédé sol-gel. En particulier Marinovic-Cincovic et coll. [168] ont obtenu une valeur de  $n$  inférieure à un. Ils proposent d'attribuer ce résultat à un caractère anisotrope du processus de croissance cristalline. D'après leurs travaux, la valeur que nous obtenons correspondrait à la formation de cristaux sous forme de bâtonnet mais l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X donne des cristaux ayant plutôt une forme sphérique.

Pour confirmer les observations effectuées en diffraction des rayons X, un échantillon de xérogel mixte contenant 10 % d'étain et traité thermiquement pendant 10 heures à 350 °C après un traitement de 26 heures à 250 °C a été observé par microscopie électronique en transmission (**Figure IV-13**).



**Figure IV-13** : image MET d'un cristal de SnO<sub>2</sub> obtenus dans un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 10 heures à 350 °C après un prétraitement de 26 heures à 250 °C.

Cette observation par MET montre que le système est biphasé. On retrouve une zone claire qui correspond à la matrice amorphe appauvrie en étain et des zones plus sombres, correspondant à des inclusions plus riches en étain. Ces zones sombres sont réparties de façon homogène dans l'échantillon et la distribution en tailles semble peu étalée. Les cristaux d'oxyde d'étain présents sont alors localisés au sein de ces zones riches en étain. L'insert de la **Figure IV-13** montre un zoom de l'image sur un cristal de SnO<sub>2</sub> dont la taille est inférieure à 5 nm. Cette observation est en bon accord avec les résultats obtenus par l'étude de la diffraction des rayons X.

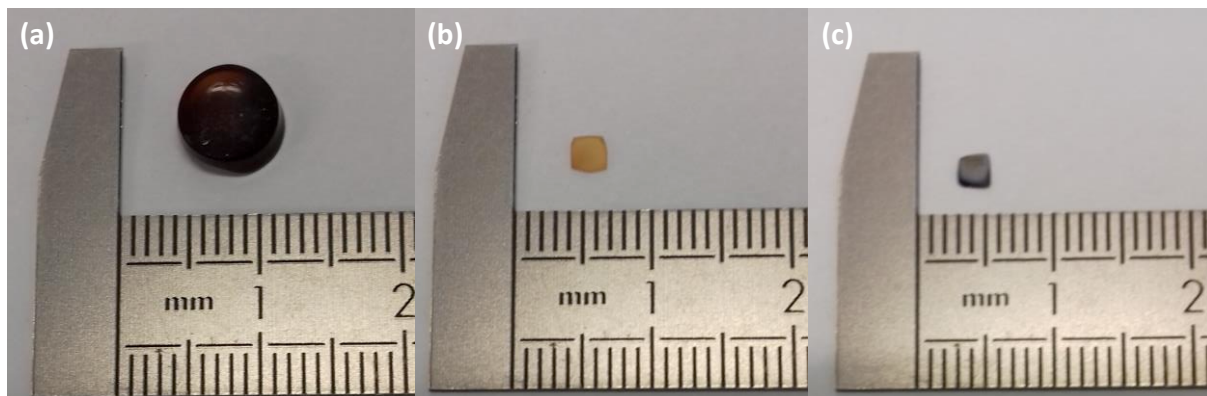
Cette étude *ex situ* permet de montrer que la taille moyenne et la quantité de cristaux est liée à différents paramètres. Ces paramètres sont la température et la durée de prétraitement thermique qui est associé à un processus de séparation de phases avant la cristallisation. Cette séparation de phases conduit à l'apparition d'hétérogénéités de composition à l'échelle nanométrique et elle peut donc être étudiée par diffusion centrale des rayons X.

### IV.3. Étude couplée de diffusion centrale et de diffraction *in situ*

Les xérogels ont été étudiés par diffusion centrale et diffraction des rayons X sur la ligne BM02 de l'ESRF. Comme nous l'avons explicité au chapitre II, l'enregistrement de ces deux types de signaux est réalisé simultanément alors que les échantillons sont eux-mêmes placés dans un dispositif chauffant qui permet de suivre leur évolution durant des isothermes ou en fonction de la température. Deux températures de cristallisation ont été choisies : 315 °C et 350 °C. En effet, pour des températures plus basses il est difficile d'observer l'apparition de cristaux. Les xérogels mixtes étudiés contiennent différents pourcentages d'étain : 4 %, 10 % et 14 %.

#### IV.3.1. Préparation des échantillons

Les gels ont été obtenus en appliquant le même procédé d'élaboration que celui présenté pour l'étude *ex situ*. Néanmoins, après obtention des gels, ceux-ci sont séchés dans une étuve à 50 °C à l'aide du dispositif permettant de limiter l'évaporation présentée dans le chapitre III. Ils sont très sensibles lors des manipulations pendant cette étape. Les gels sont secs à l'issue d'une semaine mais par précaution ils ne sont retirés de l'étuve qu'après une semaine supplémentaire. Après ces deux semaines de séchage, les échantillons sont facilement manipulables et ils peuvent être mis en forme pour répondre aux exigences expérimentales. Ils ont alors été polis manuellement à l'aide de disque de polissage pour limiter les effets de diffusion associé à la rugosité de surface. Le polissage permet également d'obtenir les dimensions requises par le porte-échantillons chauffant. La **Figure IV-14** montre un échantillon contenant 10 % d'étain après séchage, polissage aux bonnes dimensions et après l'étude *in situ*. La mise en œuvre de la technique de séchage présentée dans le chapitre III permet d'obtenir des échantillons centimétriques ne présentant pas de fissuration et ceci dans des délais relativement courts.



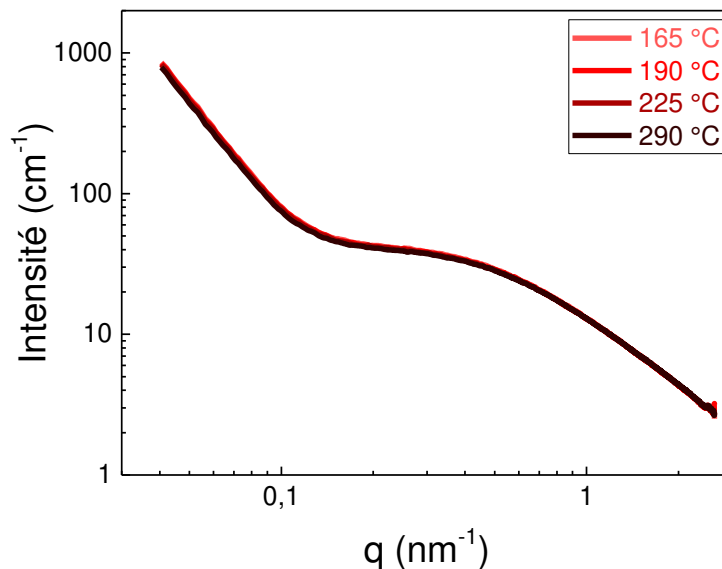
**Figure IV-14** : étapes d'élaboration des échantillons pour l'expérience de diffusion *in situ*. Exemple d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain (a) après séchage, (b) après polissage et (c) après les traitements thermiques *in situ*.

#### IV.3.2. Séparation de phases dans les xérogels mixtes

La cristallisation des xérogels mixtes élaborés par voie sol-gel semble conditionnée par les traitements thermiques antérieurs au traitement thermique de cristallisation et très fortement couplée à la séparation de phases à l'état amorphe. Pour étudier le processus de séparation de phases, nous avons observé la microstructure du matériau en fonction de la température entre 170 °C et 190 °C par diffusion aux petits et grands angles.

### IV.3.2.1. Étude de la stabilité de la matrice de silice

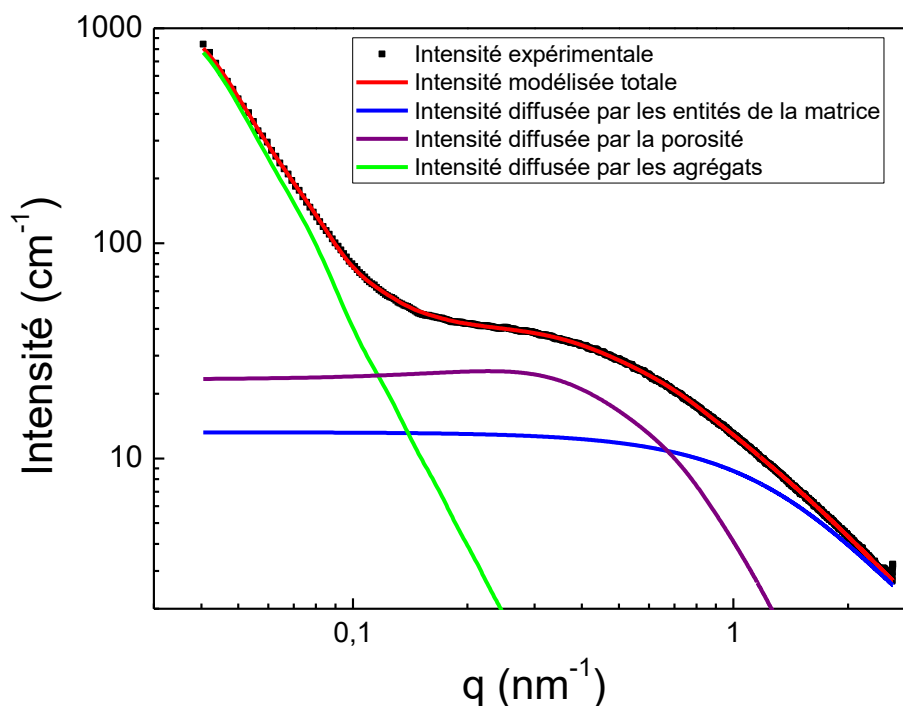
Avant d'entreprendre l'étude de la séparation de phases et de la cristallisation sur les xérogels mixtes, il convient d'étudier le comportement de la matrice de silice composant la majeure partie des xérogels mixtes. En effet, il faut vérifier que la matrice de silice est stable pour les températures étudiées, et également comparer le comportement de la matrice aux xérogels mixtes pour s'assurer qu'il n'y ait pas eu de séparation de phases lors de la mise en œuvre du procédé sol-gel.



**Figure IV-15** : évolution de l'intensité diffusée par un xérogel précurseur de silice pure en fonction de la température de traitement.

La **Figure IV-15** montre les diagrammes de diffusion centrale, enregistrés *in situ* à différentes températures pour un xérogel précurseur de silice pure. On constate que les signaux de diffusion ne sont pas modifiés lorsque la température évolue. Ainsi la microstructure des xérogels précurseurs de silice est stable.

La courbe de diffusion du gel de silice a été modélisée (voir **Figure IV-16**) à l'aide de la fonction unifiée de Beaucage définie dans le second chapitre. Trois niveaux ont été utilisés : un niveau qui correspond à l'intensité diffusée par les entités élémentaires de silice, un deuxième niveau qui correspond à l'intensité diffusée par la porosité et un troisième niveau correspondant à l'intensité diffusée par les agrégats de silice.



**Figure IV-16** : exemple de modélisation avec trois niveaux de la courbe de diffusion obtenue *in situ* à 190 °C pour un xérogel précurseur de silice pure.

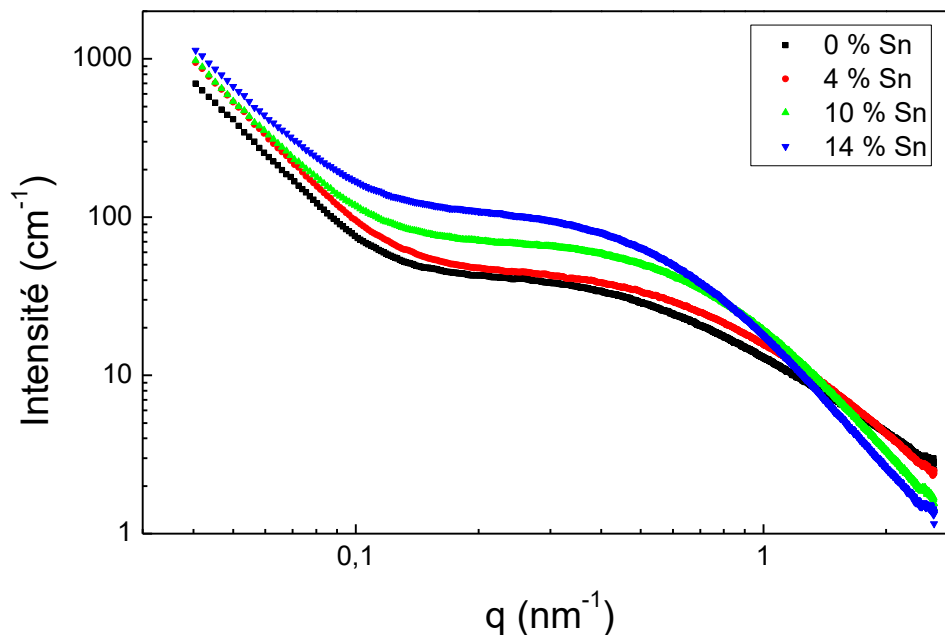
La modélisation permet de mettre en évidence la présence d'une contribution qui est due à autre chose que les particules élémentaires et les agrégats qu'elles forment. Le xérogel étant constitué seulement d'oxygène et de silicium, la seule variation possible de la densité est associée à la présence de pores au sein du réseau du xérogel.

Cette porosité possède un rayon de giration de 2,65 nm et une dimension fractale de 4 qui est bien en accord avec une porosité constituée de sphères lisses. La longueur de corrélation entre les pores est de 16,5 nm. En accord avec la littérature [170, 171], la présence de cette porosité peut s'expliquer par l'ajout important d'acide lors de l'élaboration, qui permet d'accélérer la gélification.

#### IV.3.2.2. Étude qualitative de la séparation de phases

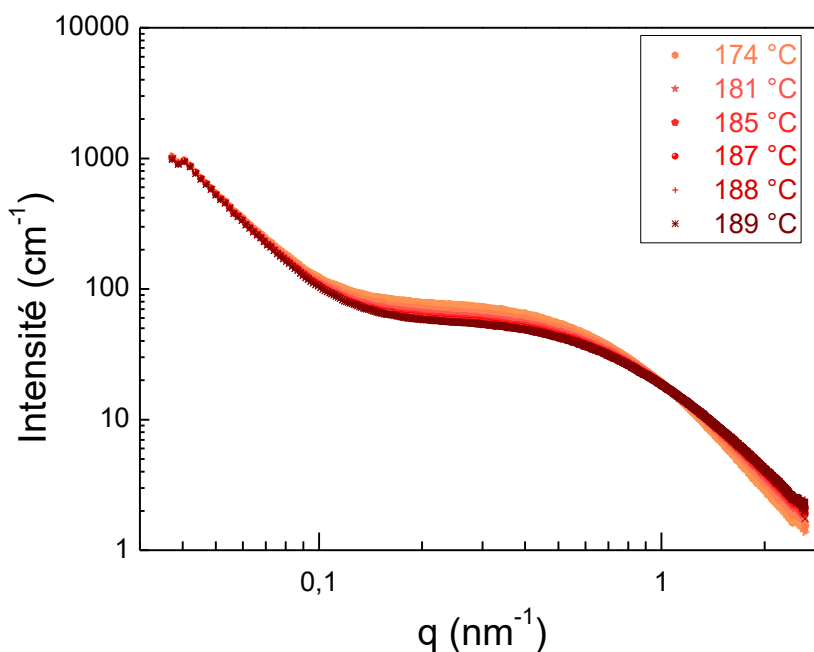
Afin de vérifier l'homogénéité à l'échelle moléculaire des xérogels amorphes avant traitement thermique, nous avons comparé sur la **Figure IV-17** l'intensité diffusée des différents xérogels mixtes amorphes par rapport à l'intensité diffusée par le xérogel de précurseur de silice pure. On remarque que l'intensité du xérogel précurseur de silice est confondue avec l'intensité diffusée du xérogel contenant 4 % d'étain. Dans le cas des pourcentages de 10 % et 14 %, les courbes de l'intensité diffusée ne sont pas confondues mais elles possèdent un comportement similaire à celle du xérogel précurseur de silice. Plus le pourcentage d'étain est important, et plus l'intensité est importante. Ces comportements semblent liés au facteur de diffusion de l'étain. En effet le numéro atomique de l'étain est nettement plus important que celui du silicium. Lorsque le pourcentage est très proche de celui de la silice pure, ce qui est le cas pour le xérogel mixtes contenant 4 % d'étain, le comportement de la courbe de diffusion est confondu. Plus le pourcentage augmente, plus les courbes seront différentes, mais leur comportement reste similaire. Nous montrerons au paragraphe IV.3.2.3.1. que chacune de ces courbes peut être modélisée par une équation à 3 niveaux (particules élémentaires,

agrégats et porosité) et nous validerons ainsi le fait que ces xérogels sont homogènes quel que soit le taux d'étain qu'ils contiennent.



**Figure IV-17** : intensité diffusée *in situ* à 170 °C par des xérogels mixtes contenant 0%, 4%, 10 % et 14 % d'étain.

Pour observer la séparation de phases, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'intensité diffusée aux petits et aux grands angles lors de la montée en température jusqu'à 190 °C. L'évolution de l'intensité diffusée aux petits angles est représentée sur la **Figure IV-18**.

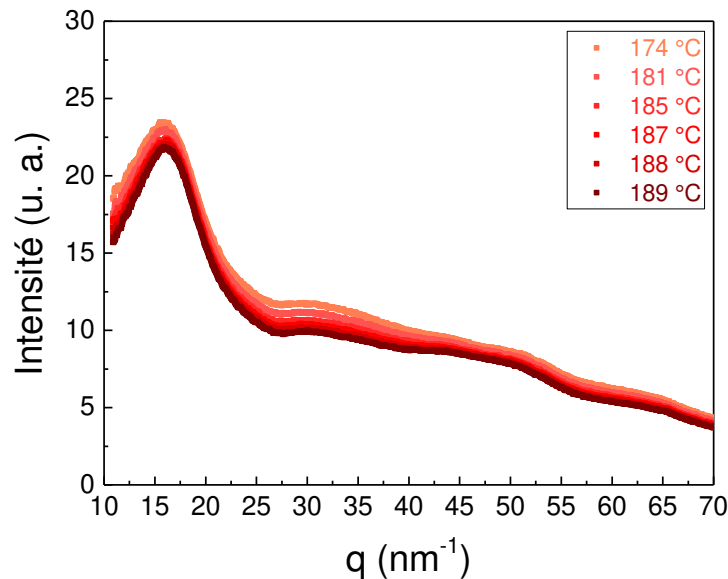


**Figure IV-18** : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles d'un xérogel contenant 10 % d'étain lors d'un traitement thermique de la température ambiante jusqu'à 190 °C (avant 174 °C aucune évolution notable n'est observée).



Sur la **Figure IV-18** qui représente les courbes où l'on observe une évolution de l'intensité diffusée, on constate que l'augmentation de la température sur la plage considérée induit une augmentation de l'intensité du signal de diffusion aux grands  $q$  et simultanément une diminution de l'intensité diffusée dans la zone intermédiaire de  $q$ . Ces deux évolutions de l'intensité diffusée entraînent un croisement des courbes de diffusion en  $q = 1,15 \text{ nm}^{-1}$ . Ce point de croisement représente l'existence d'une longueur de corrélation entre les zones riches en étain qui est alors de 5,5 nm.

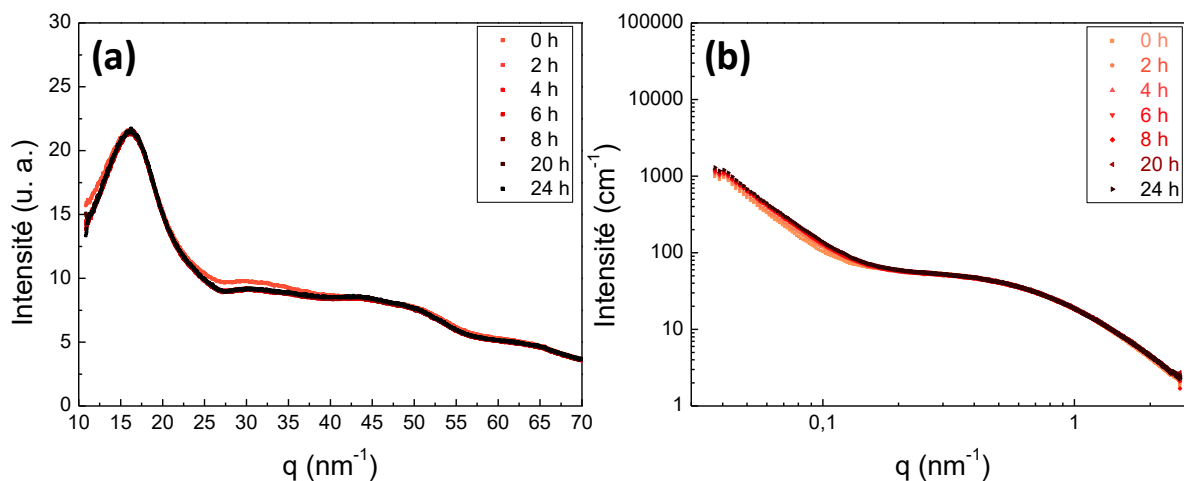
Simultanément à ces mesures de diffusion centrale, les courbes de diffusion aux grands angles sont présentées sur la **Figure IV-19**.



**Figure IV-19** : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles d'un xérogel contenant 10 % d'étain lors d'un traitement thermique de la température ambiante jusqu'à 190 °C.

On observe **Figure IV-19** que l'intensité diffusée diminue sur l'ensemble de la plage de  $q$  lorsque la température augmente. Les positions des dômes de diffusion sont inchangées au cours de cette évolution.

Après avoir atteint la température de 190 °C, nous avons enregistré l'évolution des signaux de diffusion durant une isotherme de 24 heures à cette température (voir **Figure IV-20**).



**Figure IV-20** : évolution de l'intensité diffusée lors de l'isotherme à 190 °C d'un échantillon contenant 10 % d'étain (a) aux grands angles et (b) aux petits angles.

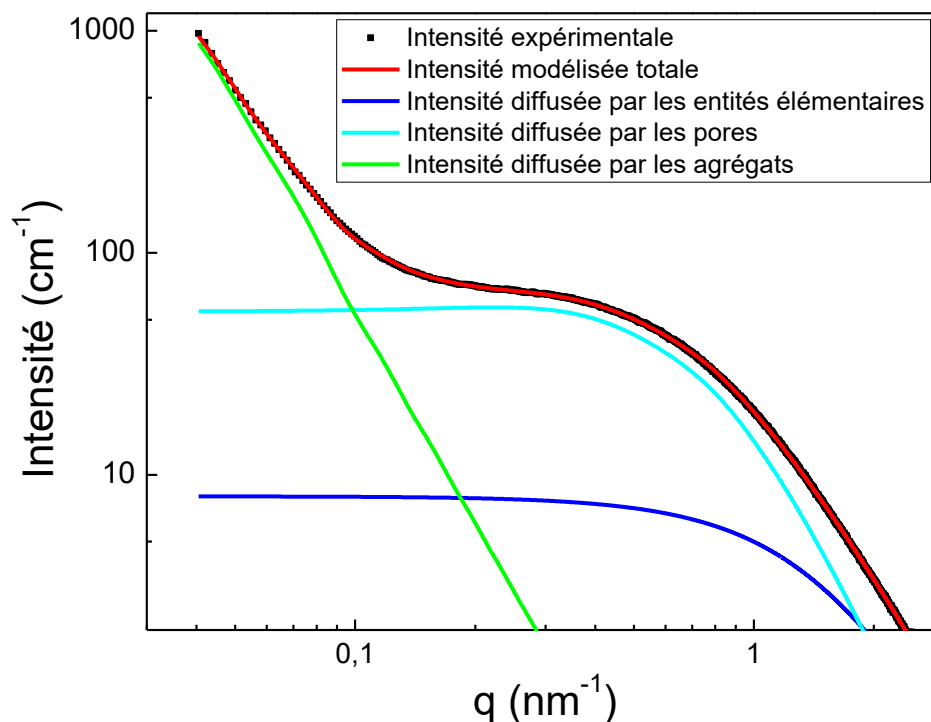
On observe sur la diffusion aux grands angles de la **Figure IV-20-(a)** après 24 heures de traitement thermique à 190 °C l'absence d'apparition de pics de diffraction qui seraient caractéristiques de la formation de cristaux. Le matériau est donc toujours totalement amorphe pour la température considérée. On note que l'intensité diffusée au voisinage de 30 nm<sup>-1</sup> diminue rapidement tandis que les diagrammes restent quasi constants pour des valeurs du vecteur de diffusion plus élevées. Ceci traduit qualitativement un réarrangement local qui, associé au processus de séparation de phases, correspond sans doute à une modification de l'arrangement des seconds voisins. Cette évolution isotherme à 190 °C est similaire à celle observée à température variable **Figure IV-19**. L'analyse quantitative de ce processus reste à réaliser. Elle nécessiterait probablement, au-delà de ces mesures de diffusion aux grands angles, des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X.

On observe également une légère variation de l'intensité diffusée aux petits angles sur la **Figure IV-20-(b)** dans la zone des petits q. Il y a donc une modification de la microstructure du xérogel. Nous allons par la suite étudier quantitativement ces modifications en modélisant les courbes de diffusion centrale.

### IV.3.2.3. Analyse quantitative de la séparation de phases

#### IV.3.2.3.1. Modélisation des courbes de diffusion centrale des xérogels mixtes

Pour montrer qu'il n'y ait pas eu de séparation de phases lors de l'élaboration des gels, nous avons simulé les courbes de diffusion de ces gels à l'aide de trois niveaux de la fonction unifiée de Beaucage afin de vérifier que la microstructure de ces xérogels est similaire à celle de la silice.



**Figure IV-21** : exemple de modélisation avec trois niveaux de la courbe de diffusion obtenue à 174 °C d'un xérogel contenant 10 % d'étain.

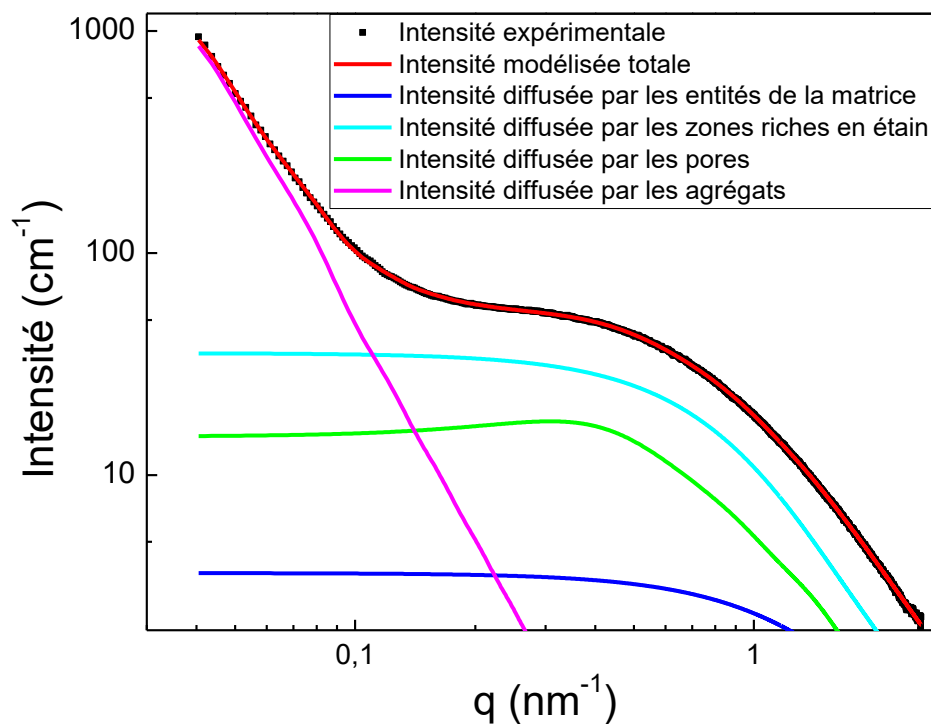
La **Figure IV-21** montre qu'il est possible de modéliser la courbe de diffusion du xérogel mixte contenant 10 % d'étain avec les mêmes niveaux que ceux du xérogel précurseur de silice. Il n'y a donc pas eu de séparation de phases lors de l'élaboration des xérogels mixtes.

La modélisation des courbes de diffusion des xérogels mixtes a été réalisée selon l'approche utilisée pour les xérogels de silice pure où chaque niveau est associé à une entité diffusante appartenant au xérogel mixte. Les xérogels mixtes contenant majoritairement une matrice amorphe proche de la silice, la modélisation précédente des xérogels précurseurs de silice a été utilisée comme base.

Ces différents niveaux permettent de mettre en évidence l'organisation microstructurale du matériau avant séparation de phases. Celui-ci est constitué d'entités élémentaires ayant un rayon de giration de 4,2 nm, organisés en agrégats de rayon de giration de 110 nm et de dimension fractale de 2,5. Les pores du matériau ont un rayon de giration de 6,1 nm et comme pour les xérogels de silice pure, une dimension fractale de 4. On note que la dimension fractale des entités élémentaires est supérieure aux entités constituant la silice pure qui pour rappel est de 1,9. Ceci indique que les agrégats fractals constitués d'entités élémentaires contenant des atomes de silicium et des atomes d'étain sont légèrement plus denses que les agrégats fractals constituant le réseau de silice pure. Cette valeur de dimension fractale égal à 2,5 est en très bon accord avec les travaux antérieurs sur les gels précurseurs d'oxyde d'étain [154].

Nous avons vu à la **Figure IV-18** que l'augmentation de la température au-delà de 174 °C provoque une modification significative du signal de diffusion centrale. Nous proposons d'attribuer cette modification à la formation d'entités riches en étain. Pour analyser quantitativement ce processus de séparation de phases, nous avons ajouté un niveau supplémentaire dans les courbes calculées afin d'attribuer la contribution des entités riches en étain formées par la séparation de phases à l'intensité totale calculée. Le premier niveau rend

compte de la contribution des entités élémentaires contenues dans la matrice amorphe. Ces entités élémentaires sont constituées à la fois d'étain et de silicium. Les deuxième et troisième niveaux correspondent respectivement à l'intensité diffusée par la porosité et à l'intensité diffusée par les agrégats aux petits  $q$ .

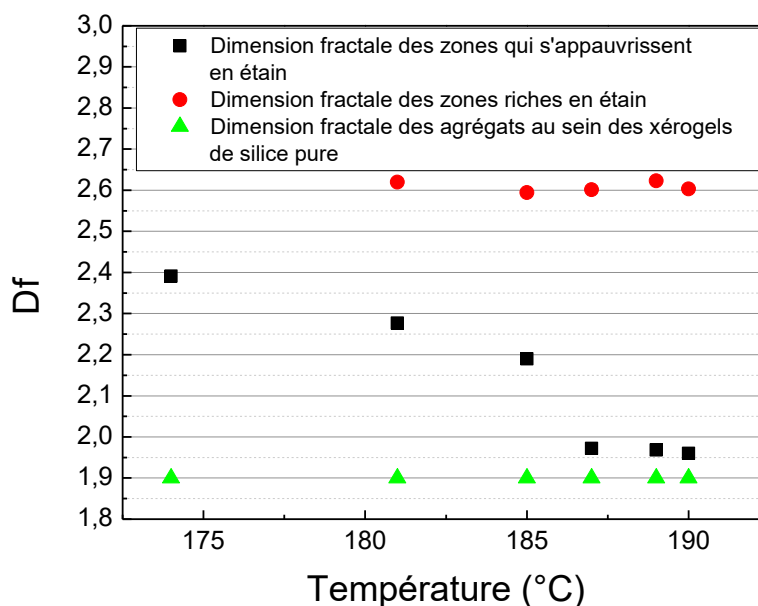


**Figure IV-22** : exemple de modélisation avec quatre niveaux de la courbe de diffusion obtenue *in situ* après séparation de phases à 190 °C d'un xérogel contenant 10 % d'étain.

L'utilisation de ces quatre niveaux permet de modéliser fidèlement les courbes de diffusion des xérogels mixtes pour les différentes compositions. Le bon accord entre les courbes expérimentales de diffusion et les courbes modélisées est illustré **Figure IV-22**.

Après séparation de phases, l'utilisation d'un niveau supplémentaire permet de rendre compte de la nouvelle organisation du matériau. Il est constitué d'une part d'entités pauvres en étain dont le rayon de giration est de 3,1 nm et dont les agrégats ont une dimension fractale de 1,97, auxquelles s'ajoute la présence d'entités riches en étain caractérisées par un rayon de giration de 5,4 nm et d'une dimension fractale des agrégats associés de 2,62. On peut remarquer que l'on retrouve bien ici l'idée que les agrégats fractals riches en étain sont plus denses que ceux de silice. Le rayon de giration des pores est de 5,8 nm.

On remarque que durant le traitement thermique de 170 °C à 190 °C, la dimension fractale des agrégats évolue. Dès lors qu'il a eu séparation de phases, les zones riches en étain sont caractérisées par une dimension fractale qui est constante et proche de celle mesurée par ailleurs dans les gels précurseurs d'oxyde d'étain purs [154]. A contrario, les zones complémentaires, c'est-à-dire celles de plus en plus pauvres en étain, ont une organisation interparticulaire qui tend vers celle de la silice pure (la dimension fractale de ces agrégats évolue de 2,4 à environ 2). Cette observation illustre très clairement le processus de séparation de phases.

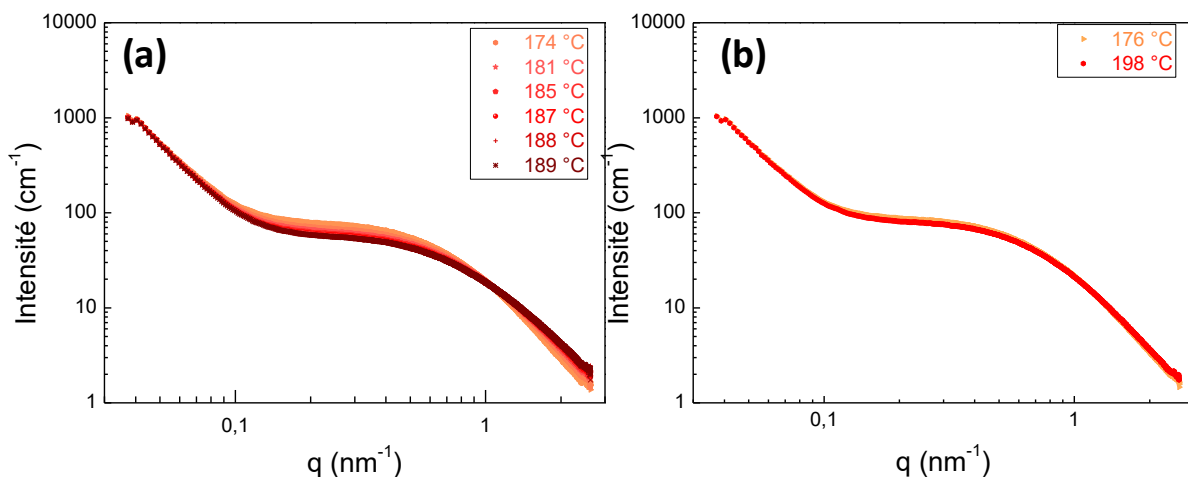


**Figure IV-23** : évolution, lors de la montée en température d'un xérogel contenant 10 % d'étain, de la dimension fractale des différents types d'agrégats comparée à celle des agrégats présents au sein des xérogels de silice pure.

De plus, comme nous l'avons vu dans la partie consacrée à l'étude qualitative de la séparation de phases, le matériau est totalement amorphe. Il y a donc une séparation de phase amorphe-amorphe qui se déroule lorsque la température augmente de 170 °C à 190 °C au sein du xérogel mixte contenant 10 % d'étain.

#### IV.3.2.3.2. Influence de la cinétique de montée en température

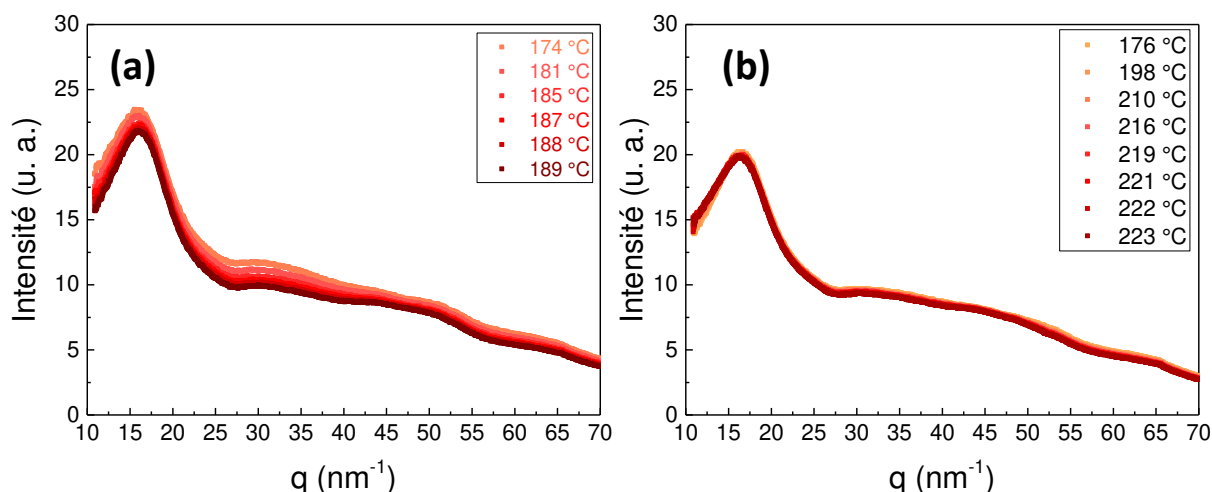
Nous avons ensuite suivi un autre xérogel contenant 10 % d'étain jusqu'à une température de 225 °C. Cette température plus élevée modifie la vitesse de montée en température du porte-échantillons chauffant. Ainsi la vitesse de la montée en température pour passer de 174 °C à 190 °C est de 1,4 °C/min en moyenne dans le cas du xérogel traité jusqu'à 190 °C, et de 6 °C/min dans le cas du xérogel traité jusqu'à 225 °C. La **Figure IV-24** ci-dessous montre les courbes de diffusion centrale lors de la montée en température de ces deux échantillons entre 174 °C et 198 °C.



**Figure IV-24** : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles par un xérogel contenant 10 % d'étain et traité thermiquement de la température ambiante jusqu'à 190 °C (a) ou 225 °C (b).

Alors que l'augmentation de la température induit une augmentation du signal de diffusion aux grands  $q$  et une diminution dans la zone intermédiaire dans le cas où la température atteinte est de 190 °C (**Figure IV-24-a**), l'intensité des courbes de diffusion du xérogel traité jusqu'à 225 °C évolue très peu dans la gamme de température entre 176 °C et 198 °C (**Figure IV-24-b**) et ce même jusqu'à 225 °C.

Lorsque l'on compare les signaux de diffusion aux grands angles de ces deux xérogels obtenus simultanément, on constate que l'évolution de l'intensité diffusée lorsque la température augmente est également différente comme le montre la **Figure IV-25**.



**Figure IV-25** : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles par un xérogel contenant 10 % d'étain et traité thermiquement de la température ambiante jusqu'à 190 °C (a) ou 225 °C (b).

Lorsque la température maximale est de 225 °C (**Figure IV-25-b**), on remarque que le signal de diffusion évolue peu contrairement au traitement thermique où la température maximale atteinte est de 190 °C (**Figure IV-25-a**). Dans ce dernier cas, on note une évolution continue de l'intensité diffusée qui diminue sur toute la plage de  $q$  considérée lorsque la température augmente. Cette évolution de l'intensité diffusée soulève des questions et plusieurs hypothèses peuvent être formulées. En effet, la diminution de l'intensité diffusée pourrait être causée par l'évaporation de l'étain. Or l'utilisation d'échantillons provenant d'un seul xérogel

et l'absence ou le peu d'évolution de l'intensité diffusée pour le traitement permettant d'atteindre la température de 225 °C, qui est bien supérieure à 190 °C, nous permet d'exclure toute évaporation de l'étain.

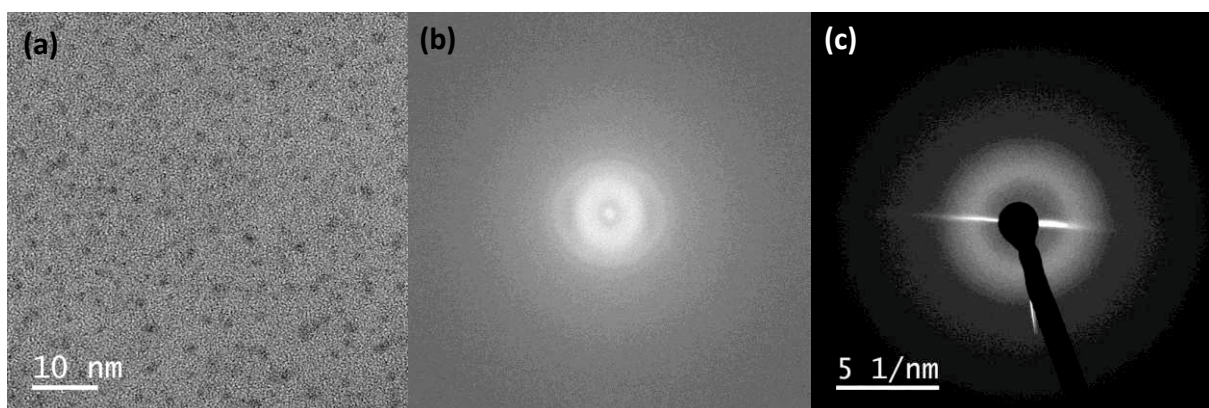
La mesure des courbes de diffusion, aux petits et aux grands angles, avec une durée d'acquisition très faible (30 secondes) permet de mettre en évidence l'influence de la vitesse de montée en température. Dans le cas où la température maximale visée était de 190 °C, la montée en température entre 170 °C et 190 °C a été beaucoup plus lente que dans l'autre cas. Il apparaît que ceci a permis une réorganisation significative de la microstructure.

#### IV.3.3. Observations complémentaires par microscopie électronique en transmission

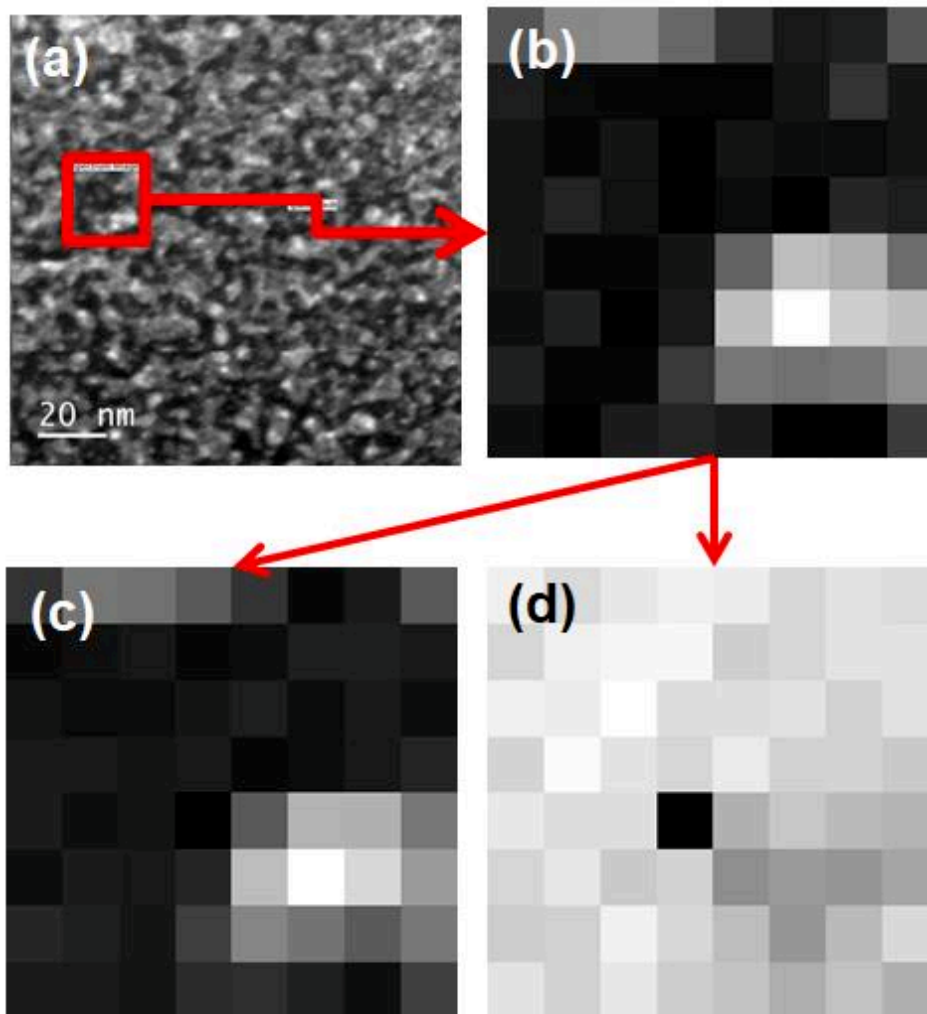
Un échantillon provenant d'un xérogel contenant 10 % d'étain a été traité 1 heure à 190 °C dans un four puis il a été observé *ex situ* par MET. Cet échantillon a été choisi afin d'observer la microstructure après la séparation de phases.

L'observation par MET d'un xérogel contenant 10 % d'étain ayant subi un traitement thermique de 190 °C pendant 1 heure présentée à la Erreur ! Source du renvoi introuvable. montre une répartition homogène de zones ayant un contraste élevé dans une matrice au contraste plus clair. On observe également qu'il n'y a pas de cristaux. Une analyse de la transformée de Fourier (**Figure IV-26-b**) de la zone permet d'affirmer le caractère amorphe du matériau, d'autant plus que cette analyse est confortée par le cliché de diffraction électronique donné **Figure IV-26-c**.

Une image prise en mode HAADF ainsi que l'analyse élémentaire par EDS associée de ce même échantillon sont présentées à la **Figure IV-27**. Le mode HAADF, qui permet d'obtenir des images avec un contraste de numéro atomique, montre une répartition de zones sombres et de zones claires. Une analyse EDS, avec une sonde de 7 Å, a été réalisée sur une zone contenant une entité claire et permet de mettre en évidence que la zone sondée est constituée d'atomes d'étain et silicium. Les zones très claires en HAADF sont des zones plus concentrées en étain et appauvrie en silicium.



**Figure IV-26 :** (a) image MET d'un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 1 heure à 190 °C, (b) transformée de Fourier de l'image (a), (c) cliché de diffraction électronique correspondant.



**Figure IV-27** : (a) image HAADF d'un échantillon contenant 10 % d'étain et traité 1 heure à 190 °C (b) image HAADF de la zone encadrée en rouge sur l'image (a). Les images (c) et (d) représentent respectivement la répartition de l'étain et du silicium. Les pixels des images (c) et (d) ont une taille de 2,5 nm x 2,5 nm.

L'analyse par microscopie électronique en transmission et l'analyse élémentaire permettent de mettre en évidence la présence de zones riches en étain et pauvres en silicium dans une matrice riche en silicium et pauvre en étain. C'est donc une observation directe *ex situ* du phénomène de séparation de phases mis en évidence par les mesures de diffusion centrale et de l'état amorphe du matériau après cette séparation de phases constatée par la diffusion aux grands angles.

#### IV.3.4. Cristallisation dans les xérogels mixtes

Après l'étude de la séparation de phases des échantillons lors d'un traitement thermique à une certaine température  $T_1$ , nous avons appliqué un traitement thermique supplémentaire à une température supérieure  $T_2$ . Cette température plus élevée permet d'initier la cristallisation.

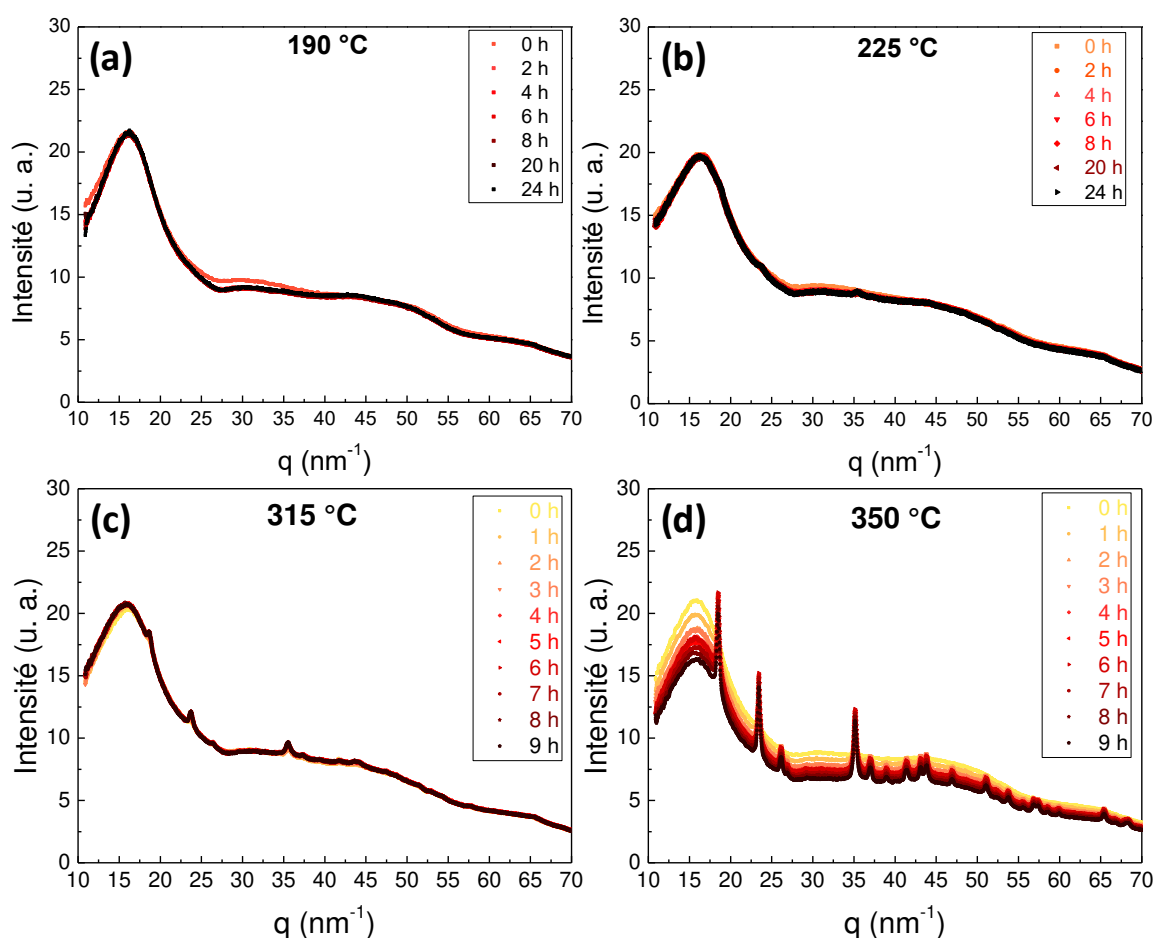
##### IV.3.4.1. Étude qualitative de la cristallisation

###### IV.3.4.1.1. Influence de la température

Nous avons étudié l'influence de la température de traitement isotherme en réalisant un ensemble de mesures sur des échantillons contenant 10 % d'étain. L'évolution de l'intensité



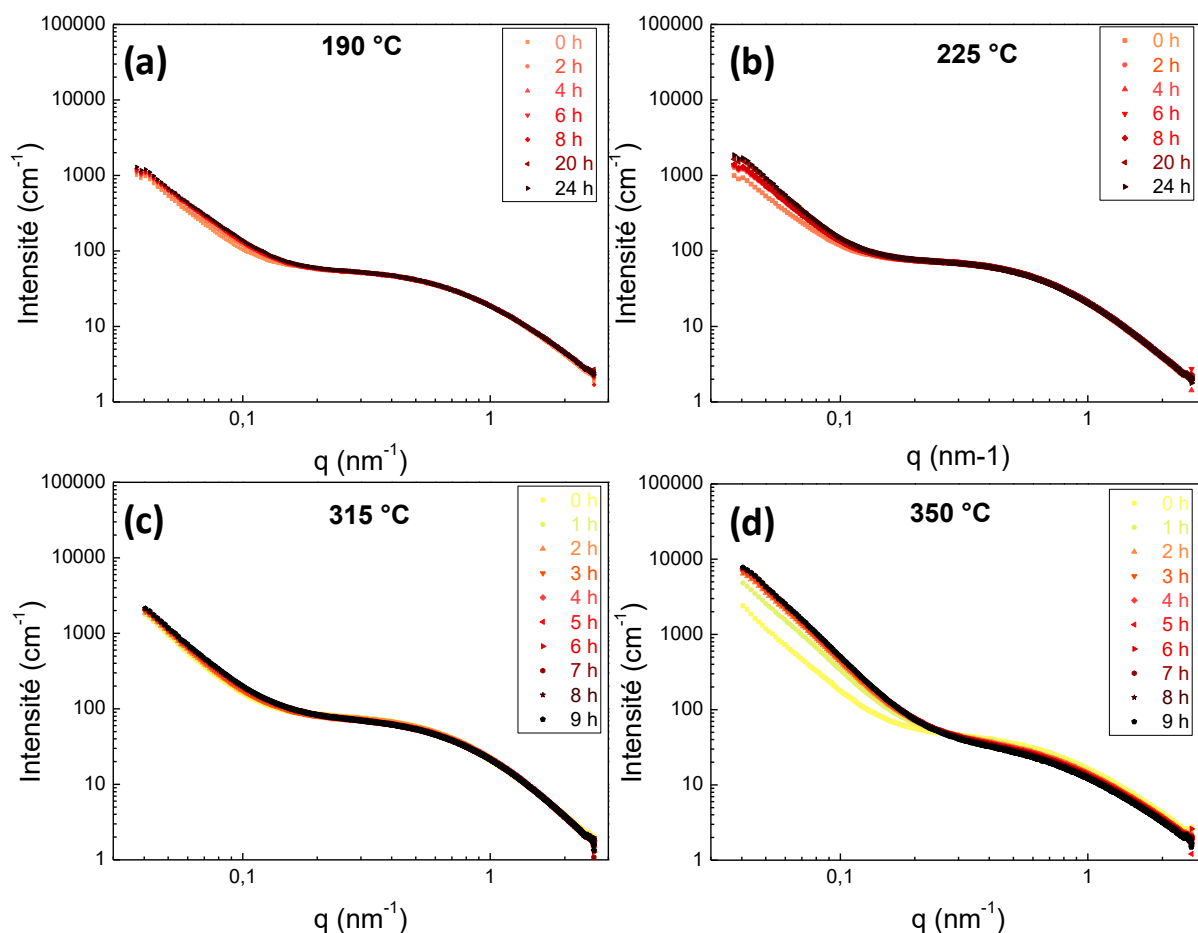
diffusée aux grands angles par des xérogels mixtes de la composition choisie au cours de traitements isothermes à 190, 225, 315 et 350 °C est présentée sur la **Figure IV-28**. L'échantillon traité à 190 °C reste amorphe tout au long du traitement thermique d'une durée de 24 heures alors que l'on observe l'apparition de pics de diffraction correspondant à l'oxyde d'étain à la température de 225 °C après 4 heures de traitement thermique. Lorsque la température des traitements devient plus élevée, on observe l'apparition de ces pics de plus en plus rapidement au cours du traitement thermique. Ceci est en accord avec le fait que le phénomène de cristallisation est favorisé par l'augmentation de la température. On remarque également que l'intensité du fond diffus diminue simultanément avec l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction. Cette observation, bien nette dans le cas du xérogel traité à 350 °C, confirme *in situ* les observations constatées lors de l'étude *ex situ*. Cependant, on note également que les pics de diffraction sont assez fins, ce qui dénote la présence de cristaux de plus grande taille que ceux obtenus lors de la réalisation de traitements thermiques *ex situ*.



**Figure IV-28 :** évolution *in situ* de l'intensité diffusée aux grands angles par des xérogels mixtes contenant 10 % d'étain lors de traitements thermiques isothermes à : (a) 190 °C (sans traitement préalable), (b) 225 °C (sans traitement préalable), (c) 315 °C (après 24 heures à 225 °C) et (d) 350 °C (après 24 heures à 190 °C).

Simultanément à l'acquisition des diagrammes de diffusion aux grands angles, le dispositif de la ligne BM02 a permis d'obtenir les diagrammes de diffusion aux petits angles permettant de comprendre l'évolution de la microstructure du matériau. L'évolution de l'intensité diffusée aux petits angles pour les mêmes xérogels au cours des mêmes traitements thermiques isothermes est présentée sur la **Figure IV-29**. Sur ces diagrammes, on remarque globalement

que l'intensité diffusée aux grandes valeurs de  $q$  est constante au cours de la durée du traitement thermique quelles que soient les températures de traitements considérées. Cependant, on note une évolution de l'intensité diffusée aux petites valeurs de  $q$  qui augmente. Cette augmentation est prononcée dans le cas des xérogels mixtes traités à 225 °C et à 350 °C. Or une augmentation de l'intensité diffusée aux petites valeurs de  $q$  correspond à une modification de la microstructure associée à l'apparition de « grosses » particules.



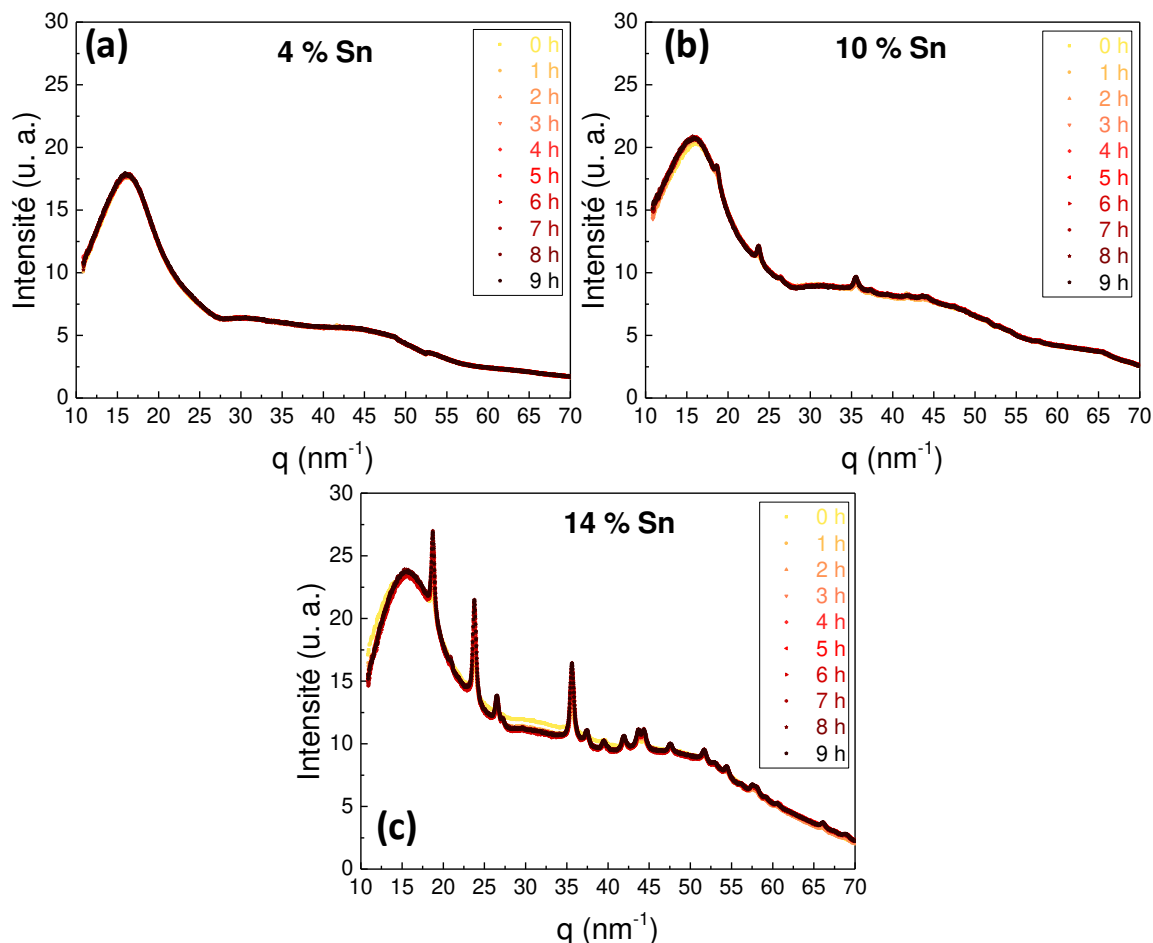
**Figure IV-29** : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain lors de traitements thermiques isothermes à (a) 190 °C, (b) 225 °C, (c) 315 °C et (d) 350 °C.

L'évolution de l'intensité aux petits  $q$  peut être attribuée à la formation des cristaux dont la présence est attestée par les mesures de diffusion aux grands angles. On illustre ici tout l'intérêt de ces mesures couplées de diffusion aux petits et aux grands angles. Cette évolution de l'intensité diffusée aux petites valeurs du vecteur de diffusion est d'autant plus importante que la température est élevée, ce qui correspond, comme le montre la **Figure IV-28**, au fait que le volume de cristaux formés est plus important.

#### IV.3.4.1.2. Influence de la composition

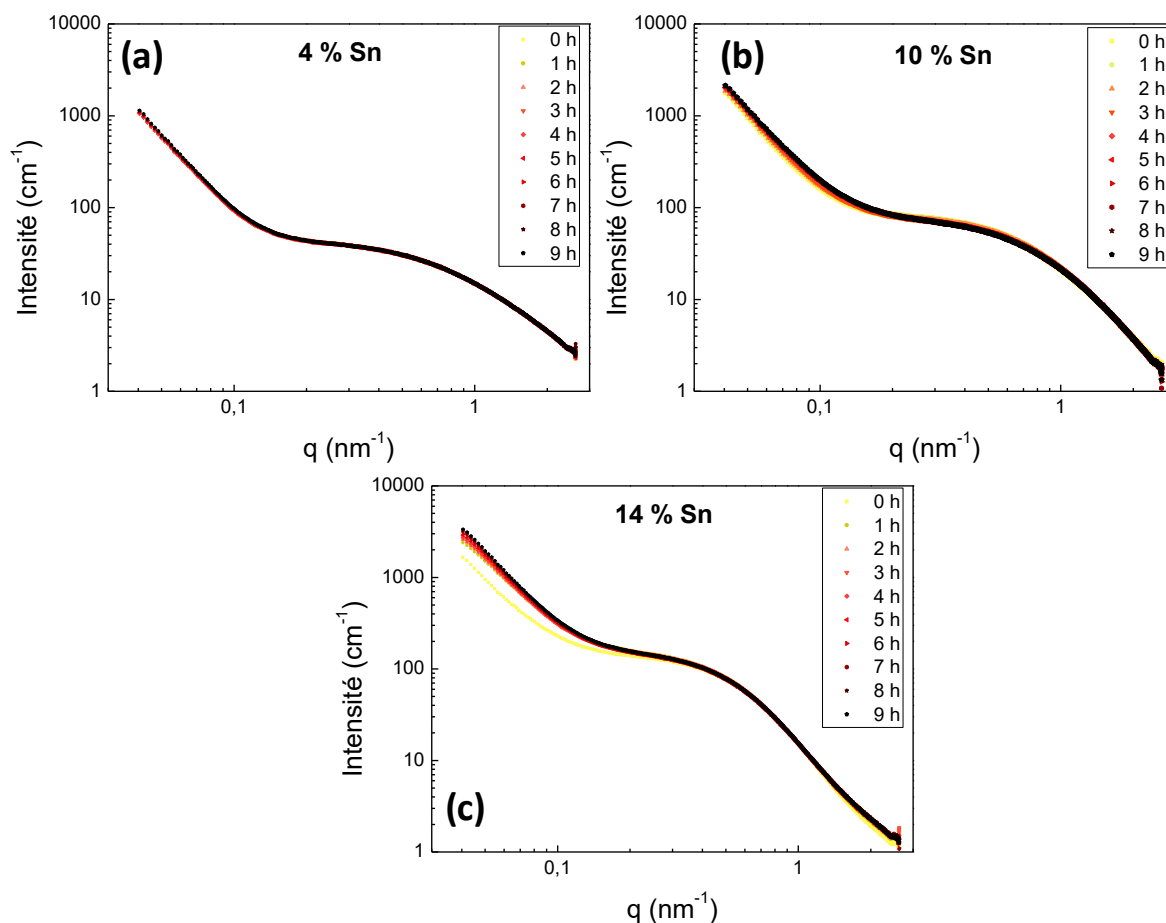
Afin d'étudier l'influence de la composition sur la cristallisation de l'oxyde d'étain, nous avons étudié des xérogels mixtes contenant 4 %, 10 % et 14 % d'étain au cours d'un traitement thermique de 24 heures à 225 °C suivi d'un traitement thermique de 8 heures à 315 °C. L'évolution de l'intensité diffusée aux grands angles par des xérogels mixtes contenant divers taux d'étain lors d'un traitement isotherme à 315 °C est présentée **Figure IV-30**. Pour une composition donnée, on observe une évolution de l'intensité aux grands angles et plus

particulièrement l'apparition de pics qui est caractéristique de la cristallisation de l'oxyde d'étain. Cependant, l'apparition de ces pics concerne seulement les xérogels contenant 10 % et 14 %. Le xérogel contenant 4 % d'étain ne présente aucune cristallisation au cours des différents traitements thermiques. De plus, les diagrammes de diffraction obtenus pour l'échantillon contenant 14 % d'étain présente des pics beaucoup plus intenses que ceux mesurés pour l'échantillon n'en contenant que 10 %. La composition a donc un effet notable sur la quantité cristallisée pour une température de donnée.



**Figure IV-30** : évolution de l'intensité diffusée aux grands angles lors d'un traitement thermique à 315 °C pour des xérogels mixtes contenant (a) 4 %, (b) 10 % et (c) 14 % d'étain.

Les courbes de diffusion aux petits angles obtenues simultanément sont présentées sur la **Figure IV-31**. Elles confirment l'influence de la composition sur l'évolution du matériau au cours du traitement thermique à 315 °C. On note l'absence d'évolution de l'intensité dans le cas de l'échantillon contenant 4 % d'étain et une évolution de l'intensité aux petits  $q$  qui est plus importante dans le cas de 14 % d'étain par rapport au xérogel contenant 10 % d'étain. Ceci confirme pleinement les résultats observés par diffraction : plus la quantité d'étain est importante, plus le volume de phase cristallisée est élevé, toute chose étant égale par ailleurs.



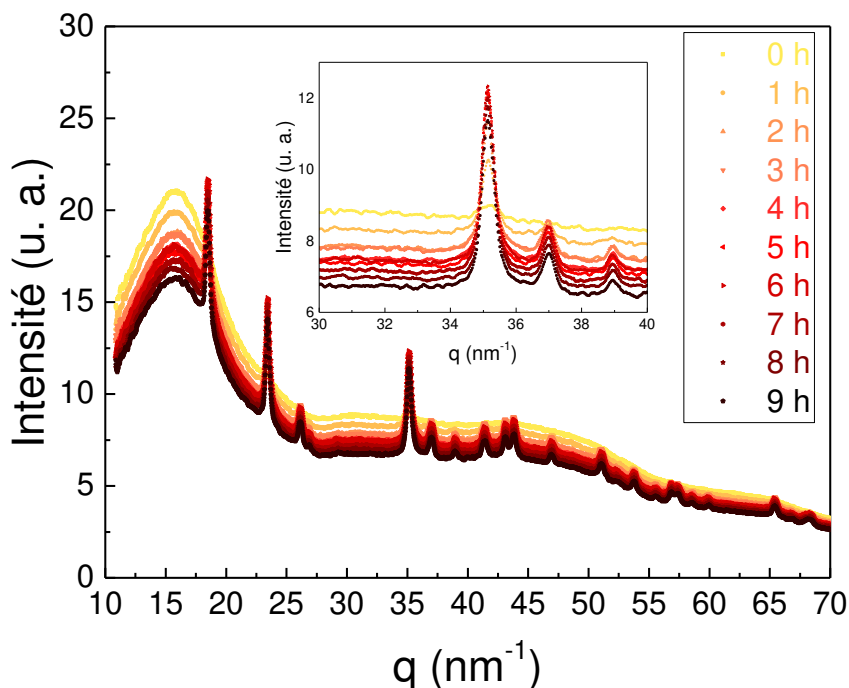
**Figure IV-31** : évolution de l'intensité diffusée aux petits angles lors d'un traitement thermique à 315 °C pour des xérogels mixtes contenant (a) 4 %, (b) 10 % et (c) 14 % d'étain.

#### IV.3.4.2. Étude quantitative de la cristallisation du xérogel contenant 10 % d'étain

Pour l'étude quantitative, nous nous sommes appuyés sur le logiciel MAUD pour analyser les diagrammes de diffraction aux grands angles. Pour simuler les courbes, nous avons utilisé la même méthodologie que celle utilisée dans l'étude de la cristallisation *ex situ*. Nous avons effectué l'affinement de Rietveld en supposant l'existence de deux phases : une phase cristalline constituée d'oxyde d'étain et la seconde phase, amorphe, qui a été déterminée par l'analyse des courbes de diffusion aux grands angles des échantillons de xérogels mixtes avant cristallisation.

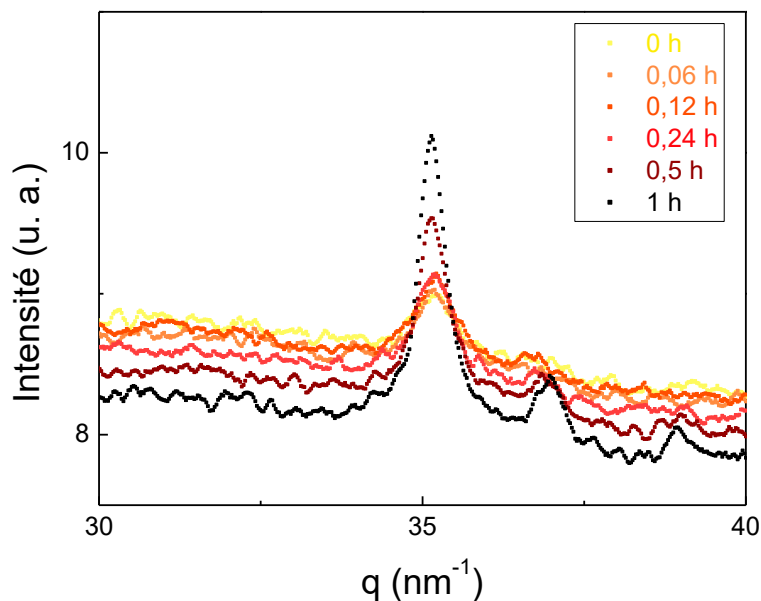
À partir de l'analyse qualitative et des résultats de la séparation de phases, on remarque qu'une composition semble prometteuse : le xérogel contenant 10 % d'étain. En effet, cette composition semble favoriser la cristallisation. Nous allons donc dans la suite nous intéresser particulièrement à ce cas.

La **Figure IV-32** représente l'évolution des courbes de diffusion aux grands angles d'un xérogel contenant 10 % d'étain au cours d'un traitement thermique à 350 °C après un prétraitement de 24 heures à 190 °C.



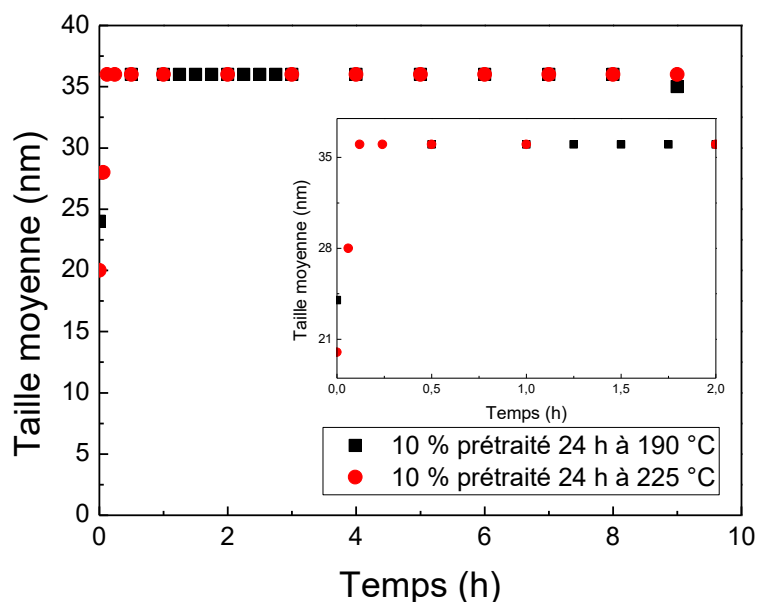
**Figure IV-32** : évolution des courbes de diffusion aux grands angles au cours d'un traitement thermique isotherme de 350 °C d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et préalablement traité 24 heures à 190 °C.

On observe distinctement sur la **Figure IV-32** l'évolution de l'intensité diffusée au cours du traitement thermique à 350 °C. Cette intensité diffusée décroît continuellement parallèlement à l'apparition et à la croissance des pics de diffraction. Ces observations sont similaires à l'évolution des courbes de l'étude *ex situ*. On observe également l'évolution de la forme des pics de diffraction au cours du temps et dans les premiers instants du traitement thermique. Comme le montre le zoom de la **Figure IV-32** qui est centré sur la plage de  $q$  comprise entre 30 et 40  $\text{nm}^{-1}$ , on remarque que la largeur des pics est qualitativement constante. Il y a donc croissance des cristaux de  $\text{SnO}_2$  dès les premiers instants de traitement, puis la taille moyenne de ces cristaux se stabilise. Cependant on note que les pics de diffraction sont plus fins que ceux observés dans l'étude *ex situ*. Les cristaux sont donc plus gros. Cette croissance des cristaux dès les premiers instants du traitement thermique de cristallisation est confirmée par l'évolution des signaux de diffusion aux grands angles de la **Figure IV-33** qui illustre la première heure de traitement à 350 °C.



**Figure IV-33** : évolution des courbes de diffusion aux grands angles au cours de la première heure d'un traitement thermique isotherme de 350 °C d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et préalablement traité 24 heures à 190 °C.

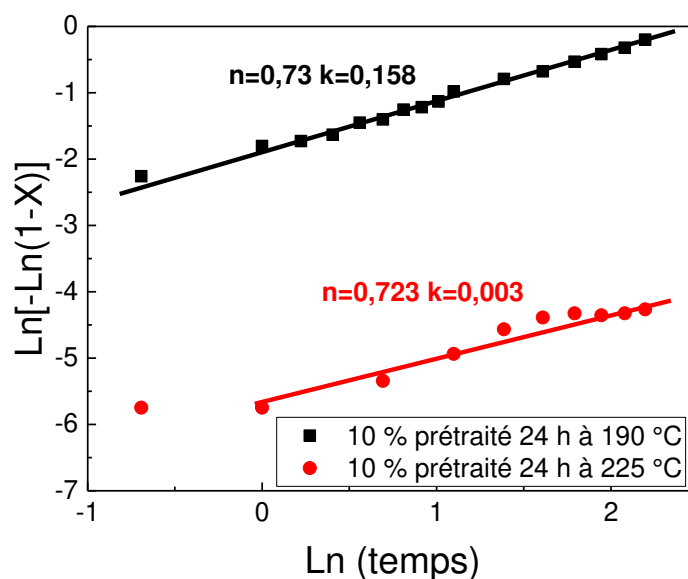
L'affinement de Rietveld appliqué à ces courbes de diffusion aux grands angles permet d'extraire les différentes caractéristiques de ces cristaux, l'évolution de leur taille moyenne est reportée **Figure IV-34**.



**Figure IV-34** : évolution de la taille moyenne des cristaux de SnO<sub>2</sub> lors de la cristallisation durant une isotherme à 350 °C, de xérogels contenant 10 % d'étain prétraités thermiquement 24 heures à 190 °C ou 225 °C.

Les deux traitements thermiques isothermes considérés ici ont été réalisés à des températures très proches et l'on constate que les tailles moyennes des cristaux sont très similaires. Cette taille moyenne maximale est obtenue après une croissance rapide des cristaux dans les premières minutes du traitement thermique.

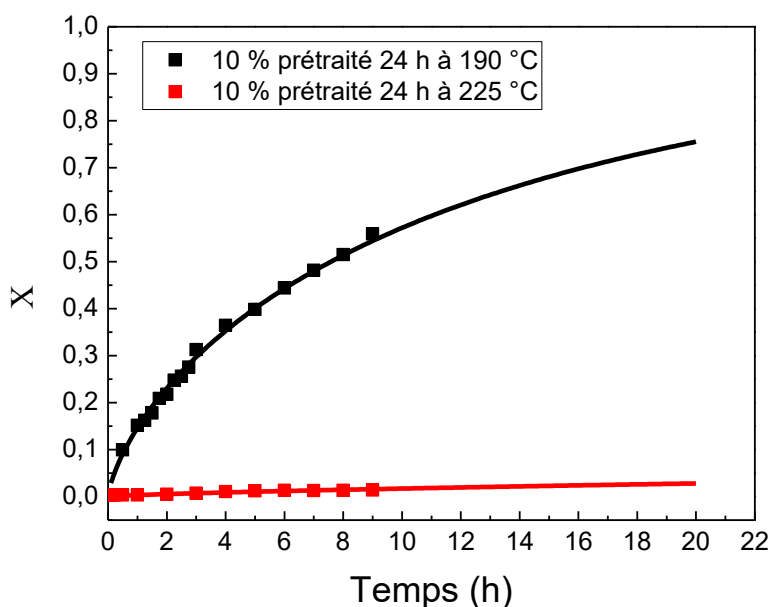
En plus de la taille moyenne des cristaux, nous avons à l'aide de l'étude des courbes de diffusion aux grands angles suivi les cinétiques de cristallisation grâce aux tracés d'Avrami qui sont représentés **Figure IV-35**.



**Figure IV-35** : tracés d'Avrami obtenus à partir de l'évolution de la cristallinité à 350 °C de xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités 24 heures à 190 °C ou 225 °C.

À l'aide de ces droites, nous avons pu déterminer le coefficient et l'exposant d'Avrami. Les valeurs de l'exposant sont comme lors de l'analyse des mesures *ex situ* inférieures à 1.

À l'aide des coefficients du tracé d'Avrami, nous avons pu déterminer l'évolution du taux de cristallisation au cours de la durée de traitement de cristallisation à 350 °C. Cette évolution est représentée sur la **Figure IV-36**.

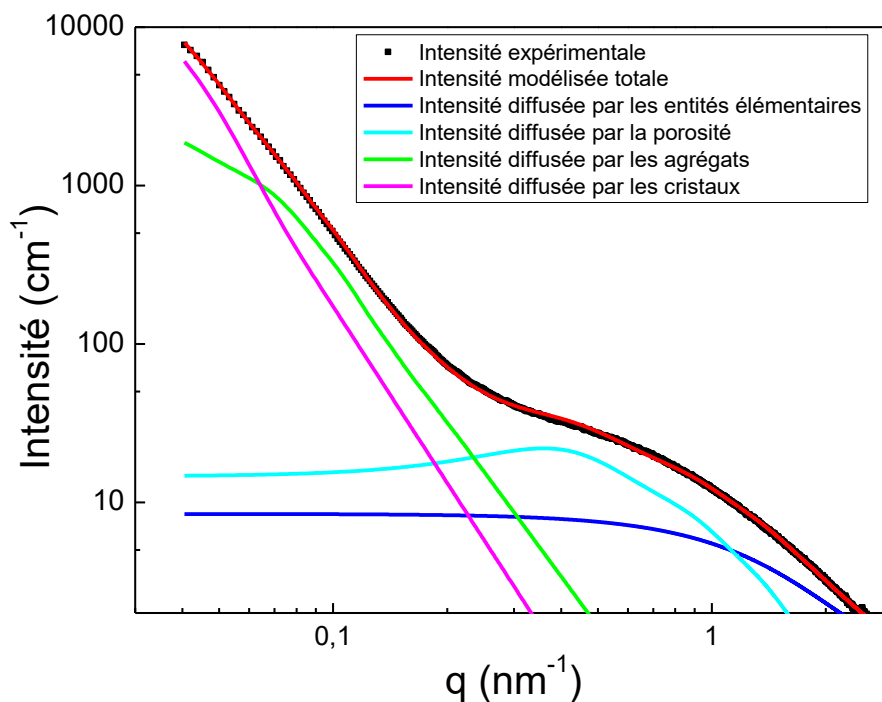


**Figure IV-36** : évolution du taux de cristallisation suivi par diffusion aux grands angles au cours de la durée de traitement *in situ* à 350 °C en fonction de la température de prétraitement.

On observe sur la **Figure IV-36** qu'après un traitement thermique de 9 heures à 350 °C, environ 60 % en volume (soit  $X = 0,6$ ) de  $\text{SnO}_2$  est cristallisé lorsque l'échantillon a été préalablement traité thermiquement pendant 24 heures à 190 °C. Au contraire, lorsque la température de ce prétraitement a été de 225 °C, la fraction cristallisée  $X$  est faible même après 9 heures de traitement thermique à 315 °C. Comme nous l'avons mentionné au chapitre II, la constante d'Avrami ( $k$ ) est liée à la concentration en germes. On peut remarquer, sur la **Figure IV-35**, qu'elle est quasi nulle dans le cas de prétraitement à 225 °C et ceci correspond à un nombre de germes très faible. Ainsi le traitement à plus haute température (225 °C) favorisant la mobilité atomique correspond à un rayon critique de germination plus élevé et de fait à un nombre de germes de taille critique plus faible. Cette situation est ensuite, lors du traitement de cristallisation, défavorable à la cristallisation.

La modélisation des courbes de diffusion des rayons X aux petits angles associées aux xérogels mixtes au cours de la cristallisation a été réalisée en utilisant comme précédemment l'équation unifiée de Beaucage. Cette modélisation a été basée sur les diagrammes calculés pour les xérogels précurseurs de silice pure.

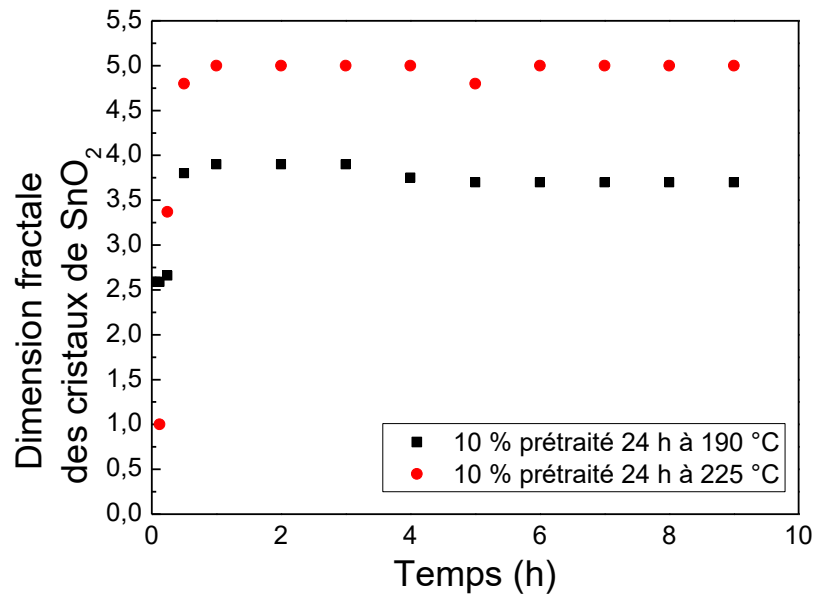
La **Figure IV-37** montre la modélisation de l'intensité diffusée aux petits angles par un xérogel mixte contenant 10 % d'étain et présentant le phénomène de cristallisation.



**Figure IV-37** : modélisation d'une courbe de diffusion des rayons X aux petits angles obtenue à partir d'un xérogel mixte contenant 10 % d'étain traité 9 heures à 350 °C et contribution de chaque type d'entités diffusantes.

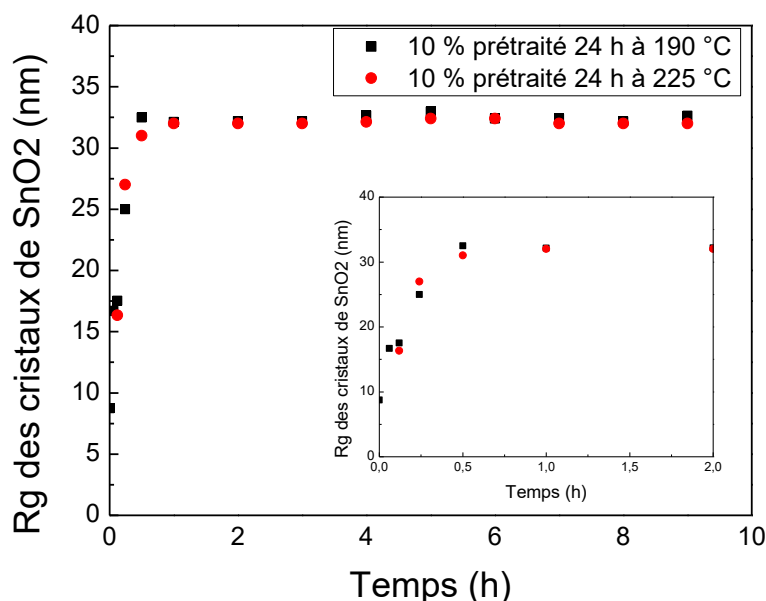
L'ajout d'un niveau supplémentaire dans l'équation unifiée de Beaucage dans la zone des petits  $q$  de l'espace réciproque permet d'attribuer l'évolution de l'intensité au cours du traitement thermique à 350 °C à la formation de cristaux. Ces cristaux sont des cristaux d'oxyde d'étain comme le prouvent les diagrammes de diffraction. L'étude de l'évolution de ce niveau supplémentaire permet de déterminer un rayon de giration et une dimension fractale aux entités diffusantes correspondantes à ce niveau.





**Figure IV-38** : évolution de la dimension fractale des cristaux de SnO<sub>2</sub> formés lors du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la température du prétraitement thermique.

La **Figure IV-38** représente l'évolution de la dimension fractale des entités diffusantes représentée par le niveau supplémentaire de modélisation. Dans les deux cas, la dimension fractale dans les premières minutes du traitement thermique augmente avant de se stabiliser. On remarque que la dimension fractale après une durée de 30 minutes de traitement thermique à 350 °C est de 4. Cette dimension de 4 correspond à des sphères. On remarque également une différence de dimension fractale entre les deux traitements thermiques. Le second traitement thermique à 315 °C après 24 heures à 225 °C mène à une dimension fractale de 5. Cette valeur n'a pas de sens physique. Elle peut être expliquée par le fait que la très faible évolution de la cristallisation observée lors de ce dernier traitement thermique à 315 °C rend difficile la mesure précise de l'évolution de la contribution de la diffusion par les cristaux. Cette très faible cristallisation se traduit sur les courbes que l'on observe sur la **Figure IV-29-c** par une légère augmentation de l'intensité diffusée aux petits  $q$ .



**Figure IV-39** : évolution du rayon de giration des cristaux formés lors du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la température du prétraitement thermique.

On observe sur la **Figure IV-39** le rayon de giration des entités diffusantes attribuées au niveau correspondant aux cristaux. Le rayon de giration augmente rapidement dans les 30 premières minutes du traitement thermique à 350 °C. Ensuite le rayon de giration est stabilisé. On retrouve par diffusion aux petits angles cette croissance rapide dès les premiers instants puis la stabilisation de la taille des cristaux de SnO<sub>2</sub> par l'étude de la diffusion aux grands angles.

#### IV.3.4.3. Influence de la composition sur la cinétique de cristallisation

Pour comparer l'influence de la composition sur la cinétique de cristallisation, des xérogels contenant 4 %, 10 % et 14 % d'étain ont été étudiés *in situ* durant un traitement thermique à 190 °C pendant 24 heures suivi d'un traitement à 350 °C. À partir de ces mesures, les coefficients d'Avrami et la quantité maximale cristallisée obtenu après 9 heures de traitement ont été estimés, les valeurs sont reportées **Tableau IV-2**.

Concentration en étain	Taux de cristallisation %	n	k
4 %	0 %	-	-
10 %	56 %	0,73	0,158
14 %	8 %	0,04	0,066

**Tableau IV-2** : valeurs obtenues après 9 heures de traitement à 350 °C du taux de cristallisation maximal, coefficients et constantes d'Avrami en fonction du pourcentage d'étain introduit dans des xérogels prétraités thermiquement 24 heures à 190 °C.

On remarque d'après le **Tableau IV-2** que les échantillons contenant 4 % d'étain et après 9 heures à la température de cristallisation à 350 °C, ne présentent aucune cristallisation. Au contraire, les autres échantillons correspondant à des compositions différentes sont partiellement cristallisés. Néanmoins, le taux de cristallisation atteint après 24 heures de

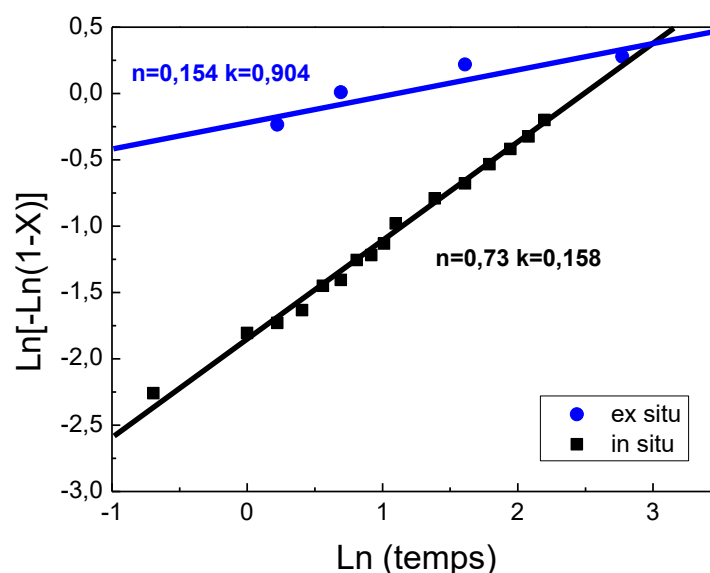
traitement à la température de 190 °C suivies de 9 heures de traitement à la température de 350 °C est très différent suivant les compositions.

Ainsi le taux de cristallisation maximal est atteint dans l'échantillon qui contient 10 % d'étain. Cette différence de taux de cristallisation est associée à de grandes différences dans les valeurs des coefficients et des constantes d'Avrami. Ces différences pourraient s'expliquer par des différences importantes de comportement durant le processus de séparation de phases. En effet, la séparation de phases a été observée *in situ* seulement dans le cas du xérogel contenant 10 % d'étain lors d'une montée en température jusqu'à un palier de 190 °C. La vitesse de montée en température pour atteindre 190 °C et la concentration en étain de 10 % semblent favoriser la réorganisation des atomes d'étain. Dans les autres cas, soit la vitesse de montée en température est trop rapide pour que la séparation de phases puisse se produire, soit la concentration trop faible ou trop importante en étain empêchent le phénomène de se produire.

#### IV.3.4.4. Comparaison avec l'expérience *ex situ*

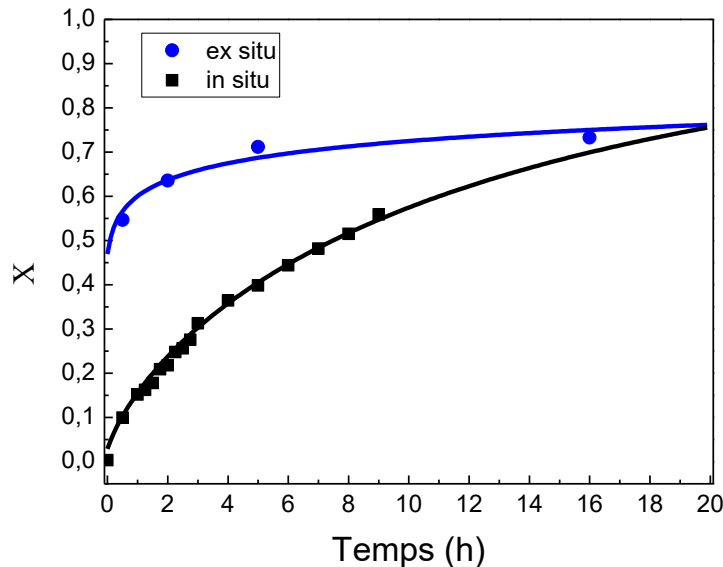
Avant de conclure, nous avons comparé les cas qui permettent d'obtenir le meilleur taux de cristallinité des expériences *ex situ* et *in situ*, c'est-à-dire le xérogel contenant 10 % d'étain et prétraité 26 heures à 250 °C puis 16 heures à 350 °C décrit dans le cadre de l'étude *ex situ*. Concernant l'étude *in situ*, le xérogel contenant 10 % d'étain et traité 24 heures à 190 °C puis 9 heures à 350 °C a été choisi. Ces échantillons ont donc été prétraités pendant la même durée (24 ou 26 heures) à des températures différentes, mais ensuite traités à la même température à 350 °C.

Pour mettre en évidence les différences de cinétiques de cristallisation entre ces deux cas, nous avons présenté le tracé d'Avrami pour les cas considérés sur la **Figure IV-40**. Dans les deux cas, la valeur de l'exposant Avrami est inférieure à 1 et on note que plus la température du prétraitement est élevée, plus la valeur de n est faible.



**Figure IV-40** : comparaison de l'évolution de la cristallinité à 350 °C en fonction du type d'expérience (en bleu : *ex situ*, en noire : *in situ*) pour des xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités thermiquement 24 heures à 250 °C (en bleu) ou 190 °C (en noire).

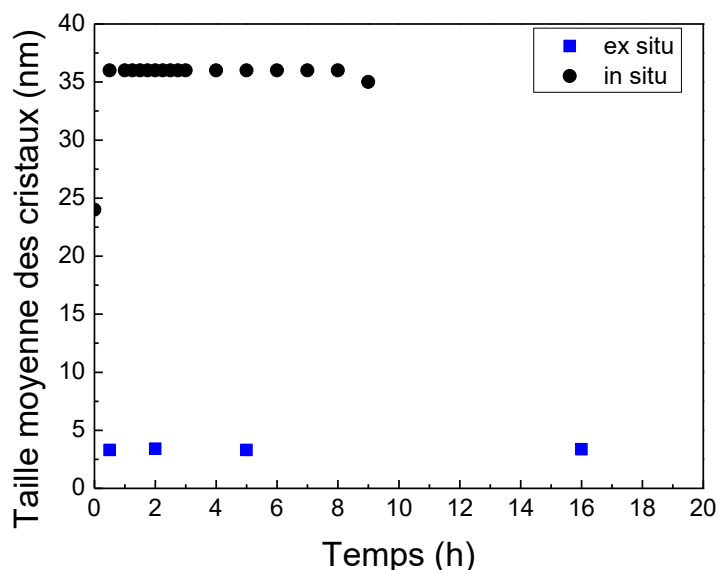
Cette différence des paramètres d'Avrami s'observe sur l'évolution de la cristallinité au cours de la durée de traitement à 350 °C. Les courbes de cristallisation sont présentées sur la **Figure IV-41**.



**Figure IV-41** : comparaison de l'évolution de la cristallinité à 350 °C en fonction du type d'expérience (en bleu : *ex situ*, en noir : *in situ*) pour des xérogels contenant 10 % d'étain et prétraités thermiquement durant 24 heures à 250 °C (en bleu) ou 190 °C (en noir).

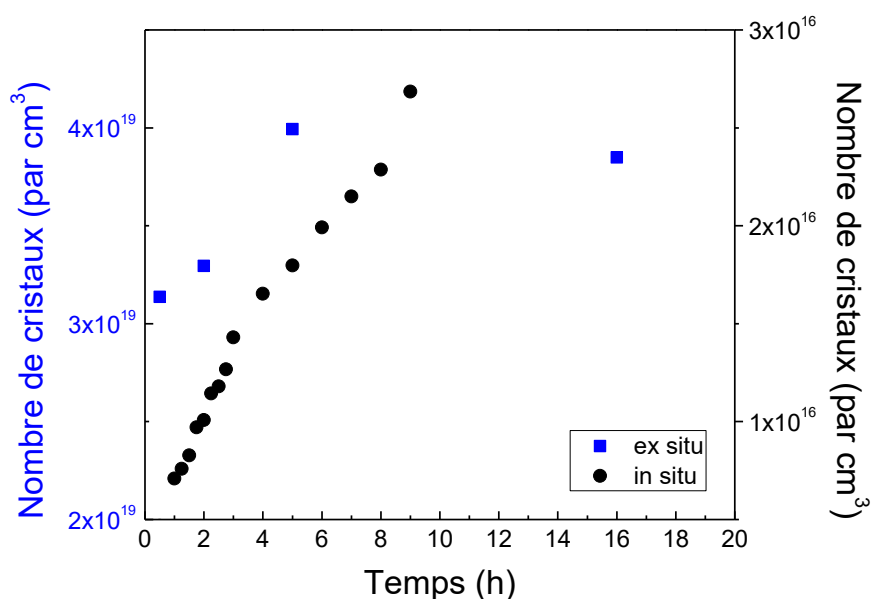
Lorsque l'on compare l'évolution de la cristallisation à 350 °C du xérogel contenant 10 % d'étain prétraité *ex situ* 24 heures à 250 °C et celui prétraité 24 heures à 190 °C, on remarque que les taux de cristallisation sont *in fine* similaires. Cependant l'évolution de la cristallinité est différente en fonction de la température de prétraitement. Dans le cas du traitement *ex situ*, la quantité maximale est atteinte plus rapidement que dans le cas du xérogel étudié *in situ*.

Après 24 heures de prétraitement à 250 °C, on observe sur la **Figure IV-42** que les cristaux formés lors du traitement à 350 °C ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Alors que les cristaux formés dans le xérogel prétraité à 190 °C ont une taille 10 fois plus importante. Il semble donc que la température de prétraitement thermique a une influence sur la taille moyenne des nanocristaux qui se forment : plus cette température est importante plus la taille moyenne des cristaux est petite alors que pourtant le rayon critique doit être plus grand. Cette faible taille doit donc être due à la quasi-absence de processus de croissance. La température de cristallisation étant la même, ceci doit être relié au nombre de cristaux formés.



**Figure IV-42** : évolution de la taille moyenne des cristaux formés au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la température de prétraitement : 250 °C dans le cas du traitement *ex situ* (en bleu) et 190 °C dans le cas du traitement *in situ* (en noir).

Connaissant la taille moyenne des cristaux de SnO<sub>2</sub> et le taux de cristallisation, nous avons déterminé et comparé sur la **Figure IV-43** la quantité de cristaux formés au cours du traitement thermique de cristallisation à 350 °C en fonction de la température de prétraitement.



**Figure IV-43** : évolution de la quantité de cristaux formés au cours de la durée de traitement à 350 °C en fonction de la température de prétraitement : 250 °C dans le cas du traitement *ex situ* (en bleu) et 190 °C dans le cas du traitement *in situ* (en noir).

La **Figure IV-43** montre que la température de prétraitement la plus élevée favorise la présence d'un plus grand nombre de cristaux dans le matériau au cours du traitement de cristallisation à 350 °C. Le xérogel prétraité à 250 °C contient près de 1000 fois plus de cristaux que le xérogel prétraité à 190 °C.

Ainsi, comme imaginé à la page précédente, une température de prétraitement plus élevée mais en dessous de la température de cristallisation favorise le processus de séparation de phases et ceci conduit ensuite à la formation d'un nombre beaucoup plus élevé de cristaux qui sont donc nécessairement nettement plus petits.

#### IV.4. Conclusion

L'étude de la cristallisation *ex situ* a permis de mettre en évidence l'influence de la durée du prétraitement thermique. Plus la durée de prétraitement est importante, plus la taille moyenne des cristaux est petite et plus leur nombre est important. Ainsi un prétraitement de 26 heures à 250 °C permet d'obtenir, après cristallisation à 350 °C, des cristaux dont la taille moyenne est de 3 nm et reste constante au cours du traitement de cristallisation. Cette durée de prétraitement thermique permet également d'obtenir le taux de cristallisation le plus élevé.

L'étude *in situ* simultanée de l'évolution des signaux de diffusion centrale et de diffraction a permis d'observer les processus de séparation de phases et de cristallisation. La séparation de phases amorphe-amorphe a été observée lors de la montée en température du xérogel contenant 10 % d'étain jusqu'à 190 °C. Cette séparation de phases est observable grâce aux courbes de diffusion centrale qui se croisent en un point lors de la montée en température de 174 °C à 190 °C. Cette observation est confirmée par les mesures de la dimension fractale obtenues à partir de ces courbes. En effet, lors de ce traitement thermique, la dimension fractale de la matrice constituée des atomes de silicium et d'étain tend vers la dimension fractale de la matrice d'un xérogel précurseur de silice. Ceci se produisant simultanément avec l'apparition d'hétérogénéités riches en étain. La cristallisation quant à elle a été observée lors de traitements isothermes à plus haute température. L'étude de la diffusion aux grands angles a permis de retrouver un coefficient d'Avrami inférieur à 1 comme dans l'étude *ex situ* et de mettre en évidence la croissance des cristaux au cours des premières minutes du traitement thermique de cristallisation puis de la stabilisation de la taille moyenne de ces cristaux. Cette taille moyenne presque constante avait également été observée lors de l'étude *ex situ*. Le rôle de la température et de la composition a également été observé. L'échantillon contenant 10 % d'étain permet d'obtenir le maximum de cristaux aux températures les plus basses.

## Conclusion générale

---

Cette étude concerne l'élaboration de matériaux nanostructurés d'oxydes d'étain dans une matrice amorphe de silice. Elle est articulée autour de deux grands thèmes :

- une première partie concerne le procédé d'élaboration sol-gel. Elle a pour objectifs d'une part d'étudier l'influence de l'incorporation avant le séchage d'une étape de lavage par des solutions hydroalcooliques et de ses effets sur la fissuration et le séchage des gels et d'autre part d'étudier le séchage des xérogels ;
- la deuxième partie porte quant à elle sur l'étude structurale et microstructurale de la séparation de phases et de la cristallisation, afin d'obtenir des matériaux nanostructurés avec une quantité maximale de cristaux de taille nanométrique.

Les objectifs de la première partie de cette étude étaient de désacidifier les gels de silice à l'aide d'une étape de lavage, d'étudier le séchage et de déterminer l'influence du lavage sur le séchage afin d'obtenir des xérogels non fissurés et d'une taille supérieure à  $1 \text{ cm}^2$ . Concernant la désacidification des gels, l'ajout d'une étape de lavage avant le séchage des gels a permis de désacidifier en retirant jusqu'à environ 50 % du chlore introduit.

Cette désacidification est plus ou moins importante suivant la composition de la solution étudiée : il s'avère que plus la solution contient d'eau, plus la quantité d'acide retirée est importante. Or lors du séchage, plus la quantité d'eau dans la solution est importante, plus les gels risquent d'être détruits. Cette destruction proviendrait de l'existence d'un maximum de vitesse d'évaporation à partir duquel la pression capillaire des pores serait très élevée et entraînerait la destruction du réseau. L'étude thermogravimétrique d'un xérogel a permis de mettre en évidence l'absence d'évaporation à taux constant au début du séchage. Ceci peut être attribué à l'existence de pores de très petites tailles. Néanmoins, des xérogels massifs d'un diamètre proche de 4 cm ont pu être obtenus grâce au contrôle du séchage. Pour contrôler la vitesse d'évaporation, les gels humides ont été séchés en limitant la surface d'évaporation. Ainsi l'évaporation est ralentie et les contraintes au sein du gel diminuent, permettant aux gels de sécher sans se fissurer et avec une durée de séchage de l'ordre d'une semaine. L'étude du séchage a également montré le rôle du facteur de forme sur la fissuration. Plus les gels ont des dimensions isométriques, plus la probabilité de fissuration lors du séchage est faible. Ces résultats montrent que la synthèse de xérogels mixtes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  de taille centimétrique est tout à fait possible.

Le deuxième volet de cette étude portait sur l'étude des processus de séparation de phases et de cristallisation.

Une première étude de la cristallisation a été mise en œuvre *ex situ* sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Après avoir effectué un traitement thermique à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  pour initier la séparation de phases, les xérogels ont été traités thermiquement à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant des durées variables pour ensuite être caractérisés par diffusion des rayons X aux grands angles et microscopie électronique en transmission. Ces mesures montrent qu'un long prétraitement thermique à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  favorise le processus de séparation des phases. Le matériau est constitué d'un très grand nombre de zones riches en étain, dispersés de manière homogène dans la matrice de silice amorphe. Le traitement de cristallisation à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  induit la cristallisation des zones riches sans aucun effet de croissance des cristaux formés, même après plus de 20 heures de traitement thermique. La taille de ces nanocristaux reste inférieure au rayon de Bohr. Le seul effet de l'augmentation de la durée du traitement de cristallisation

est d'augmenter la quantité de nanocristaux d'oxyde d'étain et, à la fin, la cristallinité peut atteindre 75 % ou plus. Ce processus de cristallisation se caractérise par un coefficient d'Avrami très faible et inférieur à 1. Cette particularité cinétique est liée à l'état hors équilibre du matériau, élaboré par le procédé sol-gel.

Comme cette étude *ex situ* a montré que le passé thermique des xérogels influence fortement le processus de cristallisation, une étude *in situ* couplée de diffusion centrale et de diffusion aux grands angles a été menée sur la ligne D2AM de l'ESRF. Des xérogels contenant des pourcentages d'étain compris entre 0 % et 14 % ont été suivis tout au long des différents traitements thermiques. Ce suivi a permis de mettre en évidence grâce à la diffusion centrale la séparation de phases dans le cas du xérogel contenant 10 % d'étain dans une plage de montée en température comprise entre 174 °C et 190 °C. Lors de ce traitement thermique, on observe l'évolution de la dimension fractale de la matrice du xérogel mixte qui diminue pour tendre vers la dimension fractale d'un xérogel de silice pure. Cette évolution se produit en parallèle de l'observation de la formation d'hétérogénéités riches en étain. De plus, les mesures de diffusion aux grands angles menées simultanément montrent que tout au long de ce traitement thermique le matériau est totalement amorphe et ce même au bout de 24 heures de traitement isotherme à 190 °C. On a donc mis en évidence une séparation de phases amorphe-amorphe.

L'étude du processus de cristallisation montre également que le xérogel présentant le plus fort taux de cristallisation est celui contenant 10 % d'étain avec un coefficient d'Avrami inférieur à 1 lors d'un traitement thermique à 350 °C.

Au cours de ces travaux, nous avons pu d'une part améliorer le procédé d'élaboration sol-gel en désacidifiant les gels humides et en diminuant significativement la durée de séchage et la probabilité de fissuration des xérogels et d'autre part élaborer des matériaux nanostructurés en favorisant la séparation de phases et la cristallisation.



## Références bibliographiques

---

- [01] C. Palmonari, G. Timellini, "Special ceramics", *Ceramica*, Florence, 39(1) (1986) 2-14.
- [02] E.O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results", *Proc. Phys. Soc. London*, 64 (1951) 747.
- [03] N.J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", *J. Iron Steel Inst.*, 174 (1953) 25-28.
- [04] R. Armstrong, I. Codd, R.M. Darthwaite, J. Petch, "The plastic deformation of polycrystalline aggregates", *Phil. Mag.*, 7 (1962) 45.
- [05] Y. Champion, P. Langlois, S. Guérin-Mailly, C. Langlois, M. J. Hÿtch, "Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Copper Related to Grain-boundary Structure", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 727 (2002).
- [06] A. Lasalmonie, J.L. Strudel, "Influence of grain size on the mechanical behaviour of some high strength materials", *J. Mater. Sci*, 21, (1986) 1837.
- [07] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, "On the validity of the Hall Petch relationship in nanocrystalline materials", *Scripta Metal*, 23, (1989) 1676-1684.
- [08] W. Qin, Z. Chen, P. Huang, Y. Zhuang, "Dislocation pileups in nanocrystalline materials", *J. All. Comp.*, 289 (1999) 285-288.
- [09] C.C. Koch, "Bulk behaviour of nanostructured materials", *Nanostructure Science and Technology - A Worldwide Study* (2000) 93-111.
- [10] P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, "Elastic and tensile behaviour of nanocrystalline copper and palladium", *Acta Mater.*, 45 (1997) 4019-4025.
- [11] S. Ranganathan, R. Divakar, V.S. Ranganathan, "Interface structure in nanocrystalline materials", *Script. Mater.*, 44 (2001) 1169-1174.
- [12] B. Zhang, "Optical properties of nanomaterials", *Physical Fundamentals of Nanomaterials, Micro and Nano Technol.* (2018) 291-335.
- [13] N. Bohr, "On the Constitution of Atoms and Molecules", *Phil. Mag.*, 26 (1913) 1-24.
- [14] E. du Trémolet de Lacheisserie, "Magnétisme", Vol. 1, EDP Sciences, (2000).
- [15] C. Kittel. "Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles" *Phys. Rev.*, 70 (1946) 965.
- [16] J. Degauque, "Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction", *J. Phys. IV. Colloque C3*, 2, (1992) 1-13
- [17] C. P. Bean, J. D. Livingston, "Superparamagnetism", *J. Appl. Phys.*, 30 (1959) S120.
- [18] R.W. Siegel, "Nanostructured materials -mind over matter-", *Nanostruct. Mater.* 3(1-6) (1993) 1-18.
- [19] F.J. Rivera-Gomez, J.T. Elizalde-Galindo, J.A. Matutes-Aquino, "Nanocrystalline PrCo<sub>5</sub> alloy obtained by mechanical milling", *J. All. Comp.*, 477(1-2) (2009) 588-590.
- [20] E. Gaffet, N. Malhouroux-Gaffet, M. Abdellaoui, A. Malchère, "Phase transitions under mechanical stresses: production, using mechanosynthesis, of nanomaterials (metallic alloys, semiconductors, ceramics)", *Rev. Met. Paris*, 91, 5 (1994) 757-770.

- [21] S. Lim S. Hong, W. Qiao, D. Duayne Whitehurst, S. Yoon I. Mochida, B. An, K. Yokogawa, "Carbon nanofibers with radially oriented channels", *Carbon*, 45 (2007) 173-179.
- [22] R. Longtin, L. Carignan, C. Fauteux, D. Therriault, J. Pagnac, "Selective area synthesis of aligned carbon nanofibers by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition", *Diam. rel. mater.*, 16 (2007) 1541-1549.
- [23] G. Xie, W. Zhang, D.V. Louzguine-Luzgin, H. Kimura, A. Inoue, "Fabrication of porous Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glass by spark plasma sintering process", *Script. Metal.*, 55 (2006) 687-690.
- [24] S.A. Kamaruddin, K. Chan, H. Yow, M.Z. Sahdan, H. Saim, D. Knipp, "Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique", *Appl. Phys. A*, 104(1) (2011) 263-268.
- [25] L. Z. Zhang, I. Djerdj, M. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger, "Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of a Nanocrystalline InNbO<sub>4</sub> Visible-Light Photocatalyst", *Adv. Mater.* 19(16) (2007) 2083-2086.
- [26] G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, M.H. Aguirre, D.G. Cahill, S.C. Veldhuis, A. Biksa, G. Dosbaeva, L.S. Shuster, "Multi-functional nano-multilayered AlTiN/Cu PVD coating for machining of Inconel 718 superalloy", *Surf. Coat. Technol.*, 204(15) (2010) 2465-2471.
- [27] Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.
- [28] Y. Leconte, H. Maskrot, N. Herlin-Boime, D. Porterat, C. Reynaud, A. Swiderska-Sroda, E. Grzanka, S. Gierlotka, B. Palosz, "Elaboration of SiC, TiC, and ZrC Nanopowders by Laser Pyrolysis: From Nanoparticles to Ceramic Nanomaterials", *Glass Phys. Chem.* 4, 31, (2005) 510-518.
- [29] A. Boulle, Z. Oudjedi, R. Guinebretière, B. Soulestin, A. Dager, "Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders", *Acta Mater.*, 49(5) (2001) 811-816.
- [30] T Hungría, H Amorín, J Galy, J Ricote, M Algueró, A Castro, "Nanostructured ceramics of 0.92PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-0.08PbTiO<sub>3</sub> processed by SPS of nanocrystalline powders obtained by mechanosynthesis", *Nanotechnology*, 19 (2008) 155609.
- [31] J.J. Ebelmen, "Sur les éthers siliciques", *C. R. Acad. Sci.*, 19 (1844) 398-400.
- [32] "Sol-gel", *Cahier Technologique*, CERTECH asbl
- [33] B. B. Mandelbrot, "The Fractal Geometry of Nature", WH Freeman, 1982.
- [34] T. A. Witten, L. M. Sander, "Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon", *Phys. Rev. Lett.*, 47, (1981) 1400-1403.
- [35] P. Meakin, "Aggregation kinetics", *Phys. Scr.*, 46, (1992) 295-331.
- [36] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Prog. Solid State Chem.*, 18(4) (1988) 259-341.
- [37] I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, "Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process", *J. Non-Cryst. Sol.*, 81(3) (1986) 381-395.

- [38] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, London, 1978.
- [39] A.E. Gash, T.M. Tillotson, J.H. Satcher Jr, L.W. Hrubesh, R.L. Simpson, "New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors", *J. Non-Cryst. Sol.*, 285(1-3) (2001) 22-28.
- [40] W. Hamd, Y.C. Wu, A. Boulle, E. Thune, R. Guinebretière, "Microstructural study of SnO<sub>2</sub> thin layers deposited on sapphire by sol-gel dip-coating", *Thin Sol. Films* 518 (2009) 1-5.
- [41] D.W. Hoffman, R. Roy; S. Komarneni, "Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, (1984) 468-471.
- [42] Y.C. Wu, W. Hamd, E. Thune, A. Boulle, C. Rochas, R. Guinebretière, "Synthesis of tin oxide nanosized crystals embedded in silica matrix through sol-gel process using alkoxyde precursors", *J. Non-Cryst. Sol.*, 355, (2009) 951-959.
- [43] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxidePrecursors", *J. Non-Cryst. Sol.*, 100 (1988) 65-76.
- [44] A. J. Vega, G. W. Scherer, "Study of structural evolution of silica gel using <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si NMR", *J. Non-Cryst. Sol.*, 111 (1989) 153-166.
- [45] T. W. Zerda, I. Artaki, J. Jonas, "Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels", *J. Non-Cryst. Sol.*, 81 (1986) 365-379.
- [46] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, "Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels", *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3371-3379.
- [47] G. W. Scherer, S. A. Pardenek, R. M. Swiatek, "Viscoelasticity in silica gel", *J. Non-Cryst. Solids*, 107 (1988) 14-22.
- [48] G. W. Scherer, "Effect of shrinkage on the modulus of silica gel", *J. Non-Cryst. Solids*, 109(2-3) (1989) 183-190.
- [49] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R.A. Assink, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying II. Effect of pore fluids", *J. Non-Cryst Sol.*, 142 (1992) 197-207.
- [50] T. Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, "Attempts to avoid cracks during drying", *J. Non-Cryst. Sol.*, 100 (1988) 236-240.
- [51] A. Fidalgo, L. M. Ilharco, "The influence of the wet gels processing to avoid cracks during drying", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 84 (2005) 229-235.
- [52] R. Deshpande, D.W. Hua, D.M. Smith, C.J. Brinker, "Pore structure evolution in silica gel during aging/drying. III. Effects of surface tension", *J. Non-Cryst. Sol.*, 144 (1992) 32-44.
- [53] G.W. Scherer, S. Haereid, E. Nilsen, M.A. Einarsrud, "Shrinkage of silica gels aged in TEOS", *J. Non-Cryst. Sol.*, 202 (1996) 42-52.
- [54] M.A. Einarsrud, M.B. Kirkedelen, J. Samseth, K. Mortensen, T. Grande, S. Pedersen, "Washing of multicomponent gels prior to drying", *J. Non-Cryst. Sol.*, 215 (1997) 169-175.
- [55] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, 1990.

- [56] M. Nogami, "Glass preparation of the  $ZrO_2$ - $SiO_2$  system by the sol-gel process from metal alkoxydes", *J. Non-Cryst. Sol.*, 69 (1985), 415-423.
- [57] F. Shi, L. Wang, J. Liu, "Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process", *Mater. Lett.*, 60 (2006) 3718-3722.
- [58] P. M. Shewale, A. V. Rao, A. P. Rao, "Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels", *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 6902-6907.
- [59] J. L. Gurav, A. V. Rao, U. K. H. Bangi, "Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor", *J. All. Comp.*, 471 (2009) 296-302.
- [60] G. Wu, Y. Yu, X. Cheng, Y. Zhang, "Preparation and surface modification mechanism of silica aerogels via ambient pressure drying", *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 308-314.
- [61] R. W. Ford, "Ceramics Drying", Oxford: Pergamon Press, 1986.
- [62] L. L. Hench, G. Orcel, "Proceedings of the Third International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels Physical-chemical and biochemical factors in silica sol-gels", *J. Non-Cryst. Sol.*, 82 (1986) 1-10.
- [63] L. L. Hench, M. J. R. Wilson, "Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels Processing of gel-silica monoliths for optics", *J. Non-Cryst. Sol.*, 121 (1990) 234-243.
- [64] G.W. Morey, "The property of glass, 2<sup>nd</sup> ed." n°124 A.m.s. 13, Reinhold Publishing, New York, 1954.
- [65] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, "Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy", *J. Phys. Chem.*, 28 (1958) 258-267.
- [66] J.W. Cahn "On spinodal decomposition" *Act. Met.*, 9 (1961) 795-801.
- [67] E.P. Favras, A.C. Mitropoulos "What is spinodal decomposition" Lecture note, *Rev. E.S.T.*, (2008) 25-27.
- [68] Q. Dong, M. Wang, L. Shen, Y. Jia, Z. Li, "Diffraction analysis of  $\alpha$ -Fe precipitates in a polycrystalline Cu-Fe alloy", *Mater. Charact.*, 105 (2015) 129-135.
- [69] Z. Wu, H. Wang, M. Xue, X. Tian, H. Zhou, X. Ye, K. Zheng, Z. Cui, "Preparation of carbon nanotubes/waterborne polyurethane composites with the emulsion particles assisted dispersion of carbon nanotubes", *Compos. Sci. Technol.*, 114 (2015) 50-56.
- [70] J.-Z. Ma, Y.-H. Liu, Y. Bao, J.-L. Liu, J. Zhang, "Research advances in polymer emulsion based on "core-shell" structure particle design", *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 197-198 (2013) 118-131.
- [71] J. Yu, J. Yang, H. Li, X. Xi, Y. Huang, "Study on particle-stabilized  $Si_3N_4$  ceramic foams", *Mater. Lett.*, 65 (2011) 1801-1804.
- [72] J.W. Gibbs "On the equilibrium of heterogeneous substances", *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Science*, 3 (1874-1876) 108-248.
- [73] M. Volmer, A. Weber, "Keimbildung in übersättigten gebilden", *Z. Phys. Chem.*, 119 (1926) 277-301.

- [74] R. Becker, W. Döring, "Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen", *Ann. Phys.*, 24 (1926) 719-752.
- [75] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, "Du verre au cristal", EDP Sciences, 2013.
- [76] P.R. Wolde, D. Frenkel, "Enhancement of Protein Crystal Nucleation by Critical Density Fluctuations", *Science* 277 (1997) 1975–1978.
- [77] K.G. Soga, J.R. Melrose, R.C. Ball, "Metastable states and the kinetics of colloid phase separation", *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2280–2288.
- [78] R.J. Davey, S.L.M. Schroeder, J.H. Horst, "Nucleation of Organic Crystals - A Molecular Perspective", *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 2166–2179.
- [79] E.B. Treivus, "The precrystallization state of aqueous salt solutions", *Cryst. Rep.* 46 (2001) 1039–1045.
- [80] P.G. Vekilov, "Dense Liquid Precursor for the Nucleation of Ordered Solid Phases from Solution", *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 671–685.
- [81] J.W.P. Schmelzer, A.R. Gokhman, V.M. Fokin, "Dynamics of first-order phase transitions in multicomponent systems: a new theoretical approach", *J. Coll. Inter. Sci.* 272 (2004) 109-133.
- [82] J.W.P. Schmelzer, G.S. Boltachev, V.G. Baidakov, "Classical and generalized Gibbs' approaches and the work of critical cluster formation in nucleation theory", *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 194503.
- [83] W. Ostwald, "Studien über die Bildung und umwandlung fester Körper", *Z. Phys. Chem.* 22 (1897) 289-330.
- [84] S.Y. Chung, Y.M. Kim, J.G. Kim, Y.J. Kim, "Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate", *Nat. Phys.* 5 (2009) 68-73.
- [85] S. Alahraché, K. Al Saghir, S. Chenu, E. Véron, D. De Sousa Meneses, A. I. Becerro, M. Ocana, F. Moretti, G. Patton, C. Dujardin, F. Cusso, J-P Guin, M. Nivard, J-C Sangleboeuf, G. Matzen, M. Allix, "Perfectly Transparent  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  Polycrystalline Ceramic Elaborated from Glass Crystallization", *Chem. Mater.*, 25 (2013) 4017–4024.
- [86] <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr>
- [87] G.A. Chahine, N. Blanc, S. Arnaud, F. de Geuser, R. Guinebrière, N. Boudet, "Advanced non-destructive in situ characterization of metals at the French CRG D2AM/BM02 beamline at the ESRF", *Metals*, 9 (2019) 352.
- [88] N. Boudet, J.-F. Bézar, "D2AM, status; highlights and plans for upgrade of the French anomalous CRG beam line at ESRF" (2009).
- [89] R. Guinebrière, "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins", Hermes Science Publishing, 2006.
- [90] R.A. Young, "The Rietveld Method", IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press Inc, New York, 1993.
- [91] H.M. Rietveld, "The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type  $\text{M}_3\text{UO}_6$ ", *Acta Cryst.*, 20 (1966) 508.

- [92] H.M. Rietveld, Research Report RCN-104. Reactor Centrum Nederland. 1969.
- [93] A.K. Cheetham, J.C. Taylor. "Profile analysis of powder neutron diffraction data: Its scope, limitations, and applications in solid state chemistry", *J. Sol. State Chem.*, 21(6) (1977) 253-275.
- [94] G. Malmros, J.O. Thomas, "Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer", *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 7-11.
- [95] R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. Von Dreele, "Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns", *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 262-269.
- [96] C.P. Khattak, D.E. Cox, "Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ ", *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 405-411.
- [97] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterisation of Materials", 1 ed. Massachusetts, Kluwer Academic Publishers (2003) 713.
- [98] K.V.P.M. Shafi, A. Gedanken, R. B. Goldfarb, I. Felner, "Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys", *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6901–6905.
- [99] E.M. Phillips, "An approach to estimate the amorphous content of pharmaceutical powders using calorimetry with no calibration standards", *Int. J. Pharm.* 149 (1997) 267–271.
- [100] I. Fix, K.J. Steffens, "Quantifying low amorphous or crystalline amounts of alpha lactose monohydrate using X-ray powder diffraction and near infrared spectroscopy", in International Meeting on Pharmaceuticals, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, 2004, Nuremberg.
- [101] R.G.J. Miller, H.A. Willis, "An Independent Measurement of the Amorphous Content of Polymers", *J. Polym. Sci.* 19 (1956) 485–494.
- [102] B.C. Hancock, G. Zografi, "Characteristics and Significance of the Amorphous State in Pharmaceutical Systems", *J. Pharm. Sci.* 86 (1997) 1–12.
- [103] R.C. Jones, C.J. Babcock, W.B. Knowlton, "Estimation of the Total Amorphous Content of Hawai'i Soils by the Rietveld Method", *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64 (2000) 1108–1117.
- [104] P. Sampath Kumar, P. Kesavan Nair, "Effect of phosphorus content on the relative proportions of crystalline and amorphous phases in electroless NiP deposits", *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 671–674.
- [105] G. Walenta, T. Füllmann, "Advances In Quantitative XRD Analysis For Clinker, Cements, and Cementitious Additions", *Adv. X-ray Anal.* 47 (2004) 287–296.
- [106] Bruker-AXS, "Determination of the Amorphous Content in Nanocrystalline Silicon Powder with GADDS", in Lab Report XRD7.1999, Bruker AXS.
- [107] S. Bates, G. Zografi, D. Engers, K. Morris, K. Crowley, A. Newman, "Analysis of Amorphous and Nanocrystalline Solids from Their X-Ray Diffraction Patterns", *Pharm. Res.* 23 (2006) 2333–2348.

- [108] O.P. Rachek, "X-ray diffraction study of amorphous alloys Al-Ni-Ce-Sc with using Ehrenfest's formula", *J. Non-Cryst. Sol.*, 352 (2006) 3781–3786.
- [109] J.P. Cline, R.B. Von Dreele, R. Winburn, P.W. Stephens, J.J. Filliben, "Addressing the Amorphous Content Issue in Quantitative Phase Analysis: The Certification of Nist Standard Reference Material 676a", *Acta Cryst. A67* (2011) 357–367.
- [110] B.H. O'Connor, M.D. Raven, "Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures", *Powder Diffraction* 3(1) (1988) 2–6.
- [111] A. Le Bail, "Modelling the silica glass structure by the Rietveld method", *J. Non-Cryst. Sol.*, 183 (1995) 39-42.
- [112] T. F. W. Barth, E. Posnjak, "Silicate structures of the cristobalite type: III. Structural relationship of high-cristobalite,  $\alpha$ -carnegieite, and  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ ", *Z. Kristallogr.*, 81 (1932) 376.
- [113] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, "Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method", *Mater. Sci. Forum*, 87 (1998) 278–281.
- [114] L. Lutterotti, "Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction", *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, 268 (2010) 334.
- [115] S.A. P. Sanchez, S. Ponce-Castaneda, J.R. Martinez, F. Ruiz, Y. Chumakov, O. Dominguez "Quantitative analysis of iron oxide particles embedded in an amorphous xerogels matrix", *J. Non-Cryst. Sol.*, 325 (2003) 251-257.
- [116] D. L. Bish, S. A. Howard, "Quantitative phase analysis using the Rietveld method", *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988) 86-91.
- [117] A. Bernasconi, M. Dapiaggi, A. F. Gualtieri, "Accuracy in quantitative phase analysis of mixtures with large amorphous contents. The case of zircon-rich sanitary-ware glazes", *J. Appl. Cryst.*, 47 (2014) 136-145.
- [118] M. Volmer, A. Weber, "Keimbildung in übersättigten Gebilden", *Z. Phys. Chem.*, 119 (1926) 227.
- [119] W.A. Johnson, R.F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth", *Trans. Am. Inst. Miner. (Metall.) Eng.*, 135 (1939) 416.
- [120] M. Avrami, "Kinetics of phase change. I General Theory", *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103-1112.
- [121] M. Avrami, "Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei", *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 212-224.
- [122] M. Avrami, "Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III", *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 177-184.
- [123] A.N. Kolmogorov, "On the Statistical Theory of Crystallization of Metals [en russe]," *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Mat.*, 3 (1937) 355-359.
- [124] J. Malek, "The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses", *Thermochim. Acta*, 267 (1995) 61-73.
- [125] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed.. Pergamon, New York, 1975.

- [126] M. Marinovic-Cincovic, B. Jankovic, B. Milicevic, Z. Antic, R. Krsmanovic Whiffen, M. D. Dromocanin, "The comparative kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  powders prepared via polymer induced sol-gel method", *Powder Technol.*, 249 (2013) 497-512.
- [127] A. Guinier, "La diffusion centrale des rayons X sous très faibles angles appliquée à l'étude de fines particules et suspension colloïdale", *C. R. Acad. Sci.*, 206 (1938) 1374.
- [128] G. Porod, "Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen", *Kolloid-Zeitschrift*, 124 (1951) 83-114.
- [129] G. Beaucage, "Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering", *J. Appl. Cryst.*, 28 (1995) 717–728.
- [130] G. Beaucage "Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension", *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996) 134–146.
- [131] A. Guinier, G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-rays", John Wiley & Sons, (1955).
- [132] D.J. Kinning, E.L. Thomas, "Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers", *Macromolecules*, 17 (1984) 1712-1718.
- [133] J.P. Hansen, J. Penfold, "An analytic structure factor for macroion solutions", *Mol. Phys.*, 42 (1981) 109-118.
- [134] J.P. Hansen, J.B. Hayter, "A rescaled MSA structure factor for dilute charged colloidal dispersions", *Mol. Phys.*, 46 (1982) 651-656.
- [135] M. Dumoulin, "Verres nanostructurés par séparation de phases dans le système silice - oxyde d'étain. Elaboration par voie sol-gel et caractérisation microstructurale", Thèse de l'Université de Limoges, 2013.
- [136] D.B. Williams, C.B Carter, "Transmission Electron Microscopy", second edition, Plenum Press, New York, 2009.
- [137] S.J. Pennycook, A.R. Lupini, M. Varela, A.Y. Borisevich, Y. Peng, M.P. Oxley, M.F. Chisholm, "Scanning Transmission Electron Microscopy for Nanostructure Characterization", pp. 152-191 in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer, 2006.
- [138] E. Thune, A. Boule, D. Babonneau, F. Pailloux, W. Hamd, R. Guinebretière, "Nanostructured sapphire vicinal surfaces as templates for the growth of self-organized oxide nanostructures", *App. Surf. Sci.* 256 (2009) 924-928.
- [139] M.H. Klaproth, "Untersuchung der Zinnsteine", *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper*, Zweiter Band, Rottmann Berlin, (1797) 245-256.
- [140] M.H. Sainte-Claire Deville, "De la reproduction de l'étain oxydé et du rutile", *C. R. Acad. Sci.*, 53 (1861) 161-164.
- [141] J. Maier, W. Goepel, "Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin(IV) oxide", *J. Sol. State Chem.*, 72 (1988) 293-302.
- [142] W. Goepel, K. Schierbaum, H.D. Wiemhoefer, J. Maier, "Defect chemistry of tin(IV)-oxide in bulk and boundary layers", *Sol. State Ion.*, 32-33 (1989) 440-443.
- [143] M. Nagasawa, S. Shionoya, S. Makishima, "Vapor reaction growth of  $\text{SnO}_2$  single crystals and their properties", *Japan. J. Appl. Phys.*, 4 (1965) 195-202.



- [144] S. R. Shief, "High pressure phases in SnO<sub>2</sub> to 117 GPa", *Phys. Rev. B* 73 (2006) 014105.
- [145] W.E. Matthes, « Emaux et Glaçures Céramiques », 2ème éd. Editions Eyrolles, (2010) 500.
- [146] J. Bartons J., C. Guillemet. « Le Verre : Sciences et Technologie. », EDP Sciences, 2005.
- [147] Y. Teraoka, T. Harada, T. Iwasaki, T. Ikeda, S. Kagawa, "Selective reduction of nitrogenmonoxide with hydrocarbons over tin dioxide catalyst", *Chem. Lett.*, 4 (1993) 773-776.
- [148] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, "SnO<sub>2</sub>-supported palladium catalysts: activity in deNOx at low temperature", *Catal. Lett.*, 64 (2000) 125-128.
- [149] N. Tagushi, "Gas-detecting device" US Patent N° 3631436, 1970.
- [150] N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet, P. Fabry, "Materials for chemical sensors", *Actualité Chimique*, (2002) 157-172.
- [151] K. Takahata, "In chemical sensors technology", *T. Sci. (Kodansha, Tokyo)* 1 (1988).
- [152] E. Giacobino, "Optique des milieux matériels". *Techniques de l'ingénieur*, A 1080 (1993).
- [153] S. Brovelli, N. Chiodini, R. Lorenzi, A. Lauria, M. Romagnoli, A. Paleari, "Fully inorganic oxide-in-oxide ultraviolet nanocrystal light emitting devices", *Nat. Comm.*, 3 (2012) 690.
- [154] M. Dumoulin, W. Hamd, E. Thune, C. Rochas, R. Guinebretiere, "In situ time-resolved small-angle X-ray scattering observation of the fractal aggregation process in tin alkoxide polymeric solution", *J. Appl. Cryst.*, 49 (2016) 366-374.
- [155] W. Hamd, "Élaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO<sub>2</sub>", Thèse de l'Université de Limoges, 2009.
- [156] W. Hamd, A. Boulle, E. Thune, R. Guinebretiere, "A new way to prepare tin oxide precursor polymeric gels", *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 55 (2010) 15-18.
- [157] M. Nogami, "Section 3. Sol-gel processing and chemical processing of glass", *J. Non-Cryst. Sol.*, 178 (1994) 320-326.
- [158] A. Gaudon, "Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice - zircone", Thèse de l'Université de Limoges, 2005.
- [159] B.W. Peace, K.G. Mayhan, J.F. Montle, "Polymers from the hydrolysis of tetraethoxysilane", *Polymer* 14 (1973) 420-422.
- [160] S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe", *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, (1898) 1–39.
- [161] Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [162] L.L. Hench, M. J. R. Wilson, "Processing of gel-silica monoliths for optics", *J. Non-Cryst. Sol.*, 121(1990) 234-243.
- [163] A. Midilli, H. Kucuk, Z. Yapar, "A new model for single-layer drying", *Drying Technol.*, 20 (2002) 1503-1513.

- [164] E. Prince, International Table for Crystallography, Vol C 3rd ed. (New York: Wiley) ch. 6, 2011.
- [165] C.Z. Tan, J. Arndt, "X-ray diffraction of densified silica glass", *J. Non-Cryst. Solids*, 249 (1999) 47-50.
- [166] N. Chiodini, A. Paleari, D. DiMartino, G. Spinolo, "SnO<sub>2</sub> nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: A wide-band-gap quantum-dot system", *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1702.
- [167] A.D. Rollett, D.J. Srolovitz, R.D. Doherty, M.P. Anderson, "Computer simulation of recrystallization in non-uniformly deformed metals", *Acta Metall.* 37 (1989) 627-639.
- [168] M. Marinovic-Cincovic, B. Jankovic, B. Milicevic, Z. Antic, R.K. Whiffen, M.D. Dramicanin, "The comparative kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process of Eu<sup>3+</sup> doped Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> powders prepared via polymer induced sol-gel method", *Powder Technol.* 249 (2013) 497-512.
- [169] J. Bartons, C. Guillemet, "Le Verre : Sciences et Technologies", EDP Science, 2005.
- [170] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol gel glass: I. Gelation and gel structure", *J. Non-Cryst. Solids*, 70(3) (1985) 301-322.
- [171] M. Misheva, N. Djourelov, F.M.A. Margaca, I.M. Miranda Salvado, "Positronium study of porous structure of sol-gel prepared SiO<sub>2</sub>: Influence of pH", *J. Non-Cryst. Sol.*, 279 (2001) 196-203.



## Nanostructuration par séparation de phases et cristallisation à faible température dans des oxydes amorphes élaborés par voie sol-gel

---

Ce travail porte sur l'élaboration de matériaux nanostructurés et le contrôle de la formation de nanocristaux d'oxyde d'étain dans une matrice de silice amorphe obtenue par voie sol-gel. Préalablement à l'étude structurale et microstructurale des xérogels, une première partie de ces travaux de thèse concerne le procédé sol-gel. Le lavage des gels par des solutions hydro-alcooliques permet d'extraire une quantité importante d'acide chlorhydrique après gélification. Ainsi si les solutions de lavage sont renouvelées, 50 % de l'acide introduit peut être retiré. Ce lavage, associé avec un séchage contrôlé, a également permis de réduire significativement la durée du séchage et d'obtenir des xérogels centimétriques non fissurés.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'étude structurale et microstructurale des xérogels réalisée au travers de mesures de diffraction des rayons X *ex situ* ou de diffusion centrale et diffraction des rayons X couplée *in situ* en fonction de la température sur des lignes de lumière situées autour de sources synchrotrons. Nous avons montré que dans des xérogels contenant 10 % d'étain, la quantité de cristaux nanométriques d'oxyde d'étain peut augmenter continuellement sans que leur taille moyenne ne s'accroisse. La taille moyenne la plus faible est obtenue après un prétraitement thermique de séparation de phases préalable à celui de cristallisation et plus ce traitement est long plus la taille des cristaux est faible. Cette étude a été complétée par des traitements thermiques effectués *in situ* afin de suivre simultanément la séparation de phases et la cristallisation. Ces mesures ont permis d'observer le phénomène de séparation de phases dans les xérogels contenant 10 % d'étain et dont la quantité cristallisée obtenue lors d'un traitement thermique à 350 °C est la plus importante au regard des autres températures de traitement thermique et des concentrations en étain.

---

Mots-clés : oxyde d'étain, silice, séparation de phases, cristallisation, diffusion centrale des rayons X, diffraction des rayons X

## Nanostructuration by phase separation and crystallization at low temperature in amorphous oxides produced by the sol-gel process

---

This PhD work deals with the development of nanostructured oxide materials and the control of the formation of tin oxide nanocrystals in an amorphous silica matrix obtained by sol-gel process. Prior to the structural and microstructural study of xerogels, a first part of this work concerns the sol-gel process. Washing the gels with hydroalcoholic solutions allows to extract a significant quantity of hydrochloric acid after gelation. Thus, if the washing solutions are renewed, 50% of the acid introduced can be removed. This washing, combined with improvement of the drying process, allowed to reduce the drying duration and finally to obtain bulk xerogels exhibiting a centimetric size.

The second part of this work focuses on the structural and microstructural evolution of xerogels through thermal treatments. The results of this second part are obtained through *ex situ* measurements of X-ray diffraction or coupled small angle X-ray scattering and X-ray diffraction experiments realized *in situ* as a function of temperature. In both cases the measurements have been performed on synchrotron beamlines. We show that in xerogels containing 10% tin, the amount of nanosized tin oxide crystals can continuously increase without increasing the average size of these crystals. The lowest average size is obtained after a phase separation thermal pretreatment before crystallization and the longer this treatment is, the smaller the size of the crystals. This study is completed by heat treatments carried out *in situ* in order to simultaneously evidence phase separation and crystallization. These measurements allow to observe the phenomenon of phase separation by small angle X-ray scattering in xerogels containing 10% tin and whose crystallized quantity obtained during a thermal treatment at 350 °C is the highest compared to other heat treatment temperatures and tin concentrations.

---

Keywords: tin oxide, silica, phase separation, crystallization, small angle X-ray scattering, X-ray diffraction