

Chapitre 4 :

Dépôt sol-gel

I- Introduction

La technique **sol-gel** est un procédé permettant la **synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux**, à partir de **précurseurs en solution**. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de "chimie douce", à des **températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse**.

Ces conditions offrent également la possibilité **d'associer des espèces organiques et minérales** pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que **l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux**, mais c'est sans conteste dans la **réalisation de dépôts en couches minces** qu'il trouve sa **principale application**.

II- Procédé de synthèse par voie sol-gel

Le procédé **sol-gel**, correspondant à l'abréviation « **solution-gélification** », s'apparente à celui utilisé pour fabriquer un matériau **polymère**. Plus précisément, un **réseau macromoléculaire d'oxyde** sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de **précurseurs moléculaires**.

Le **précurseur** est un **réactif chimique** qui permet d'amorcer la **réaction**. Il s'agit souvent d'un **alcoolate** (alcoxyde de formule **$M(OR)_n$** : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel :

Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est **peu chère mais difficile à contrôler**, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est **relativement coûteuse** mais permet **un contrôle assez facile de la granulométrie**.

Les différentes étapes de la synthèse par voie sol-gel sont :

a- La synthèse du « sol »

Un **sol** est défini comme étant une **dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales**. La synthèse d'un « sol » se fait à **température ambiante** par ajout **d'eau** dans une solution organique **acidulée ou basique** contenant des précurseurs. C'est **la réaction d'hydrolyse**.

Réaction d'hydrolyse :



Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».

b- La formation du « gel »

Un **gel** est défini comme un **système biphasé** dans lequel les **molécules de solvant (eau, alcool)** sont emprisonnées dans un **réseau solide**. Lorsque le liquide est **l'eau**, on parle d'un **aquagel ou hydrogel**, si c'est de **l'alcool** on parle d'**alcogel**.

Réactions de Condensation-polymérisation :



M : cation métallique Si, Ti, le Zr, etc. ;

R, un groupe organique alkyl.

c- Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Aérogel** : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. Le gel donne un « aérogel » de structure très ouverte avec une grande macroporosité.

- **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate.

Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

III- Paramètres de synthèse

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport $[H_2O]/[M]$.

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

Un fort taux d'hydrolyse favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Un taux faible d'hydrolyse favorise la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale.

IV- Différentes formes obtenues par voie sol-gel

La voie liquide d'élaboration de « sol – gel » autorise également **une mise en forme très diversifiée**. À partir d'une **même solution** et **en fonction du mode de séchage** du gel, le matériau final prend des **formes très différentes** : **matériaux massifs** (*monolithes de verres ou de céramiques*), **poudres**, **aérogels** (*séchage supercritique*), **fibres**, **composites**, **gels poreux** ou **membranes**, et, bien entendu, **films ou couches minces**.

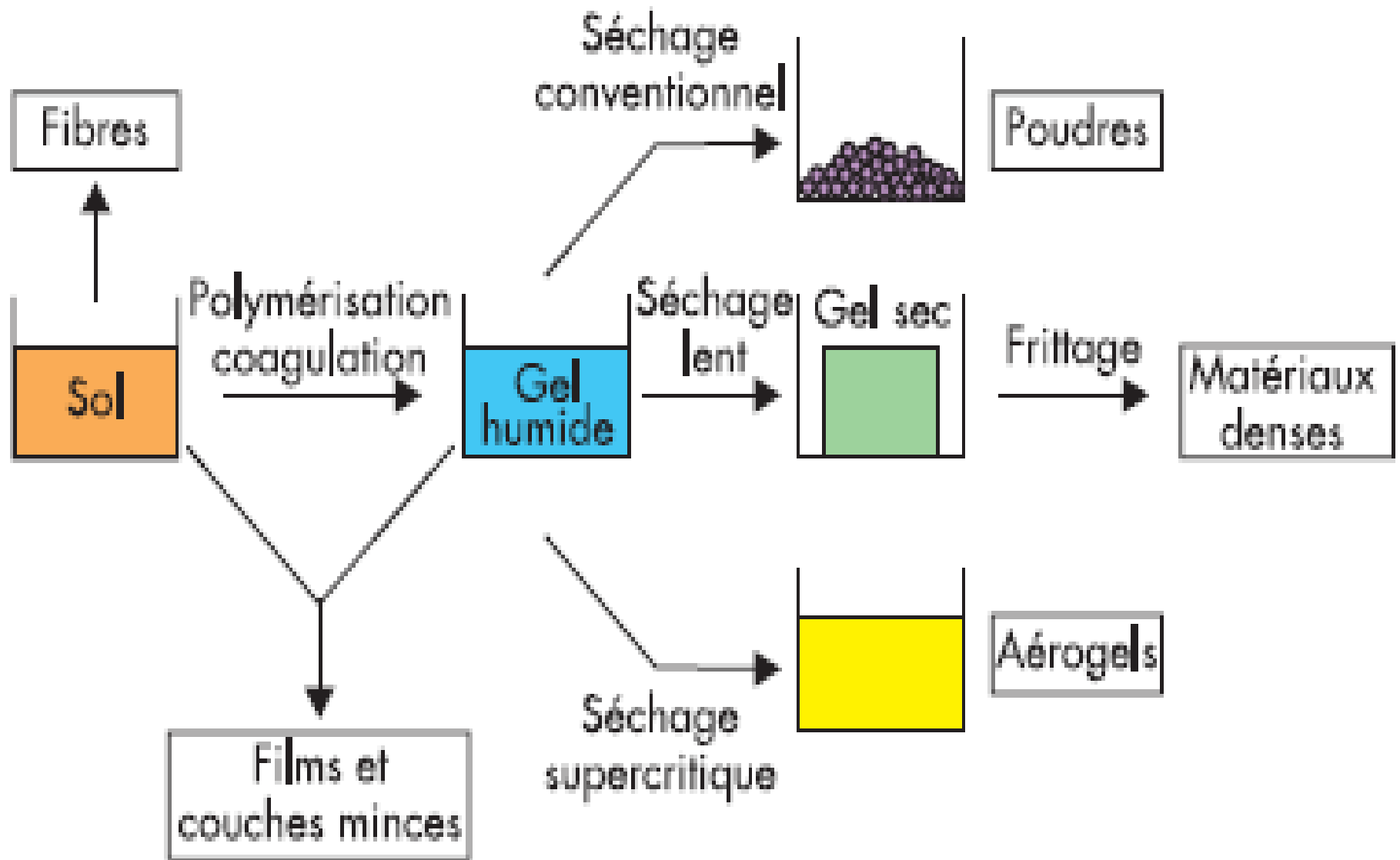


FIGURE : La transition sol - gel et ses produits.

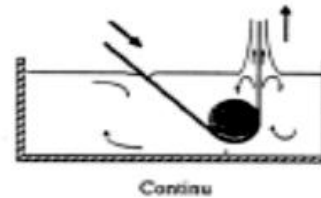
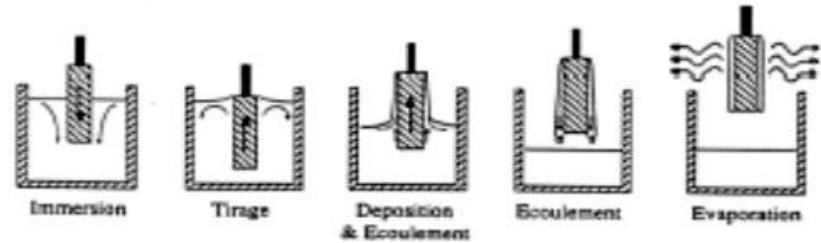
V- Dépôt des couches minces par la voie sol-gel

Les deux procédés les plus connus de réaliser des couches minces optiques avec un contrôle adéquat de l'épaisseur déposées sont le trempage – retrait (dip coating), et l'enduction centrifuge (spin coating).

Diversité des matériaux obtenus

couches minces

"dip-coating"



"spin-coating"



Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

L'épaisseur de film déposée, e , est une fonction des paramètres physico-chimiques suivants :

- la vitesse de dépôt v ;**
- la viscosité de la solution : η**
- la tension d'interface liquide – vapeur: γ_{LV}**
- la densité (*concentration*) de la solution: ρ**
- le taux d'évaporation r .**

Dans le cas du trempage - retrait, *la relation de Landau et Levich* donne une épaisseur déposée proportionnelle à la vitesse de dépôt v à la puissance $2/3$, tandis que, pour l'enduction centrifuge, *la modélisation de Meyerhofer* donne une épaisseur de film inversement proportionnelle à la vitesse de rotation ω

$$e = 0,94 (\eta v)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

Relation de Landau - Levich

Les dépôts réalisés par enduction laminaire ont un comportement similaire à ceux réalisés par trempage - retrait.

$$e = (1 - m^0/m) (3\eta r / 2m^0 \omega^2)^{1/3}$$

Relation de Meyerhofer

- ***m*** : masse de solvant volatil par unité de volume,
(*valeur initiale m⁰*)

- ***r*** : taux d'évaporation en g.s⁻¹.cm⁻² ;

ω : vitesse de rotation

VI- Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel

a- Avantages :

- **pureté des précurseurs,**
- **bonne homogénéité de la distribution des précurseurs,**
- **basses températures de préparation,**
- **accès à de nouvelles compositions, dopage aisé,**
- **possibilité d'obtenir un matériau “sur mesure” par le contrôle de la chimie du procédé,**
- **mises en formes particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées.**

b- Inconvénients :

- **coût élevé des alcoxydes,**
- **séchage délicat**
- **changement volumique important durant l'élaboration du matériau,**
- **grande porosité résiduelle,**
- **carbone résiduel,**
- **procédés longs et complexes.**