N° d'ordre 3137

THESE DE DOCTORAT

présentée

à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Spécialité Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Elise Berrier

ÉLABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET ÉTUDE STRUCTURALE DE VERRES DE SILICE DESTINÉS À LA FABRICATION DE FIBRES MICROSTRUCTURÉES

soutenue le 13 Décembre 2005 devant le jury composé de

Pr. J.M. Robbe	Président
Pr. J. Phalippou	Rapporteur
Dr. P. Barboux	Rapporteur
Pr. M. Douay	Examinateur
Pr. A. Monteil	Examinateur
M. L. Gasca	Examinateur
Dr. S. Chaussedent	Invité
Pr. M. Bouazaoui et Dr. B. Capoen	Directeurs de thèse





Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie vivement le Professeur Jean-Michel Robbe de m'y avoir accueillie.

Je remercie Mohamed Bouazaoui et Bruno Capoen de m'avoir intégrée dans leur projet de recherche sur les nouveaux matériaux pour l'optique. Encadrants indéfectibles, ils ont su guider mes recherches avec compétence et discrétion. Que Sylvia Turrell soit également remerciée pour la somme de temps et d'attention qu'elle m'a accordée tout au long de ces trois années. J'ai trouvé auprès cette petite famille scientifique énormément de motivation, d'encouragements et le meilleur des rapports humains.

Je remercie le Professeur Jean Phalippou et le Docteur Philippe Barboux de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail. J'adresse également mes plus vifs remerciements au Professeur André Monteil qui m'a accueillie au Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications. Les mots me manquent pour exprimer ma reconnaissance à Stéphane Chaussedent qui, entre deux TD, a pris le temps de guider mes premiers pas dans l'univers des calculs de dynamique moléculaire. Je remercie enfin messieurs Laurent Gasca et Marc Douay d'avoir accepté de se joindre aux membres du jury.

Je remercie la Région Nord-Pas-de Calais et le CNRS de m'avoir alloué une bourse sans laquelle ces travaux n'auraient pas été possibles

Je remercie du fond du cœur monsieur Franck Béclin, mademoiselle Carine Zoller, mademoiselle Angélique Favre, monsieur Laurent Bigot et et monsieur Philippe Hamel qui se sont passionnés pour les matériaux sol-gel et ont apporté leur expertise au service de la caractérisation de ces derniers. J'adresse également toute ma gratitude à Géraud Bouwmans qui a réalisé la première fibre à partir d'un monolithe sol-gel.

Je remercie également la fine équipe du laboratoire PhLAM avec laquelle j'ai partagé des

moments exceptionnels tant au labo qu'à l'extérieur et même jusqu'en Roumanie!

Je remercie mes parents et ami(e)s pour leur soutien inconditionnel de tous les jours.

Merci à Roger Rapeau, Guignol et aux fanfarons du Vetex qui dessinent la vie en couleur et en musique.

Merci à Régis qui a supporté le meilleur et le pire à mes côtés ces trois dernières années et qui a collaboré à la plus belle de mes réalisations. Je rend ici hommage à ses avis scientifiques éclairés et son soutien tellement indispensable pendant la rédaction du présent manuscrit.

Introduction Générale

La demande croissante de débit dans les réseaux de télécommunication motive fortement les études dans le domaine des matériaux voués au guidage optique. Grâce à sa stabilité chimique et thermique et à l'atténuation modérée qu'elle occasionne, la silice vitreuse est décrite dès 1966 [1] comme un matériau de choix pour l'optique guidée. C'est par ailleurs un composé usuel, abondant et déjà largement utilisé dans d'autres domaines comme la construction ou la verrerie domestique. La grande majorité des fibres optiques développées à l'heure actuelle se compose de silice ultra-pure ou dopée obtenue par un procédé de dépôt en phase vapeur (VAD, CVD, ...).

Au sein du groupe Photonique du laboratoire PhLAM, des efforts importants sont dédiés à la réalisation et l'étude de fibres microstructurées. S'inscrivant dans ce projet de recherche, la thématique «Nouveaux Matériaux» repose sur la mise à profit de la versatilité de la voie sol-gel pour réaliser des matériaux originaux. Il s'agit d'élaborer et de caractériser des verres d'oxyde possédant des compositions particulières difficilement réalisables par des méthodes plus classiques.

La synthèse d'oxydes par voie sol-gel possède plusieurs atouts opportuns pour la réalisation de matériaux pour l'optique. Elle permet d'obtenir des verres denses à des températures modérées (pour la silice, 1000°C au lieu de 1800°C) et représente un coût global relativement faible au regard des techniques de dépôt en phase vapeur. En outre, son principe basé sur la solidification d'un mélange liquide autorise *a priori* une grande variété de composition et de dopage. Il est donc possible d'envisager la fabrication de mélanges d'oxydes, de matrices co-dopées par des ions luminescents ou par des nanoparticules. Notre vocation est, à terme, d'élaborer des matériaux «modèles» aux propriétés de structure et de composition contrôlées.

Ce travail de thèse a pour objectif la réalisation par procédé sol-gel de barreaux de silice adaptés aux exigences de base de l'optique fibrée. En particulier, il s'agit de réaliser des cœurs de fibre optique ultrapurs dont on peut facilement ajuster la composition en dopant, ion ou nanoparticule. Un autre aspect important est la compréhension du comportement de la silice vis-à-vis d'un dopant ou d'un traitement thermique. A cette fin, nous avons utilisé des techniques d'investigation structurale telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie Raman. Ces analyses ont été supportées par une caractérisation texturale ainsi que par des observations microscopiques.

Ce manuscrit s'organise en quatre parties. La première partie regroupe des données bibliographiques et des généralités sur quatre aspects substantiels de notre étude :

- Les matériaux sol-gel
- L'apport de la spectroscopie Raman dans l'étude structurale des gels et des verres
- La caractérisation texturale des matériaux poreux
- L'état vitreux et la comparaison des verres «classiques» et des verres «sol-gel»

La seconde partie est dédiée à la présentation du procédé mis en œuvre pour obtenir des verres de silice massifs. Cette partie s'organise de manière chronologique autour des différentes étapes du procéde :

- Dans un premier temps, nous présentons la réalisation et la caractérisation de gels non craquelés de plusieurs centimètres
- Ensuite, nous développons une étude spécifique visant à comprendre le comportement des gels à 1000°C. En effet, les verres élaborés étaient à l'évidence thermiquement instables : un recuit à 1000°C provoquait un blanchissement puis une expansion importante du matériau. Afin d'examiner ce phénomène, nous avons initié une collaboration forte avec une équipe du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide (LSPES). Nous proposons ici une description complète de ce phénomène et des mécanismes mis en jeu. Cela nous a permis également de réaliser des barreaux de verre sol-gel plus stables
- Le verre sol-gel obtenu contient encore de nombreuses impuretés, en particulier, des groupements hydroxyle. Un procédé connu a été adapté au traitement de nos gels. Nous en présentons le développement et les résultats obtenus.
- Enfin, nous avons résumé les propriétés des verres sol-gel auxquels nous sommes parvenus.

L'équipe «Nouveaux Matériaux» a acquis un savoir-faire dans le suivi textural et structural de la densification de gels de silice, dopés ou non. Un des résultats récents les plus remarquables réside dans l'influence que peut avoir un dopant, introduit en faible concentration, sur la cinétique de densification d'un gel poreux. Il s'en-suit qu'il existe des interactions importantes entre un ion dopant et la matrice d'accueil. Dans la continuité de ces expériences et avec l'ambition de comprendre la nature de ces interactions, nous avons étudié l'influence d'un dopant à différents stades de la synthèse sol-gel. Cette étude fait l'objet d'une troisième partie. Elle se subdivise en deux chapitres qui correspondent à deux évènements majeurs de l'histoire d'un verre sol-gel : les transitions $SOL \rightarrow GEL$ et $GEL \rightarrow VERRE$.

Enfin, nous avons étudié, en collaboration avec le Laboratoire POMA (Propriétés Optiques des Matériaux et Applications) d'Angers, un codopage particulier (Ca^{2+}, Eu^{3+}) via la simulation d'un verre de silice dopé par dynamique moléculaire.

Table des matières

I Contexte de l'étude

1	Les	matériaux sol-gel : État de l'art	11
	1.1	Définitions	11
	1.2	Aspect historique	11
	1.3	La synthèse sol-gel	12
		1.3.1 Composition du mélange initial	15
		1.3.1.1 Choix du précurseur	15
		1.3.1.2 Rapport d'hydrolyse r	16
		1.3.1.3 Utilisation d'un catalyseur	16
		1.3.1.4 Utilisation d'un adjuvant de séchare	17
		1.3.2 L'hydrolyse et la condensation du point de vue des mécanismes	17
		1.3.2 La chimie du silicium Si(IV) en solution acueuse	18
		1322 L'hydrolyse	18
		1.3.2.2 Condensation	20
	1 /	Obtention de gele de véregele et de céremiques	20 20
	1.4	1 4 1 Célification et eroisconce du cel	22
		1.4.1 Genification et croissance du ger	22
		1.4.2 «vieinssement»	20
	1 5	1.4.3 Stabilisation et densincation des gels	29
	1.5	Applications des materiaux sol-gel	-29
		1.5.0.1 Matériaux nanostructurés	30
		1.5.0.2 Les hybrides organo-minéraux	30
2	Apr	orts de la spectroscopie Raman	31
	2.1	Généralités	31
	2.2	Analyse des gels et verres de silice par spectroscopie Raman	33
	2.3	Spectre d'un xérogel de silice et attribution des bandes de vibration	35
	2 .4	Spectre d'un verre de silice	38
3	Car	ctérisation texturale des matériaux sol-gel	41
	3.1	Principe de la mesure	41

10

3.2	Classement des pores	42
3.3	Surface spécifique	43
3.4	Distribution de la taille des pores	44
4 Ver	res «classiques» et verres «sol-gel»	45
4.1	L'état vitreux	45
4.2	Les propriétés thermo-mécaniques des verres	47
	4.2.1 Généralités	47
	4.2.2 La notion de température fictive	47
4.3	Verres par voie sol-gel	48
	4.3.1 Du gel au verre	48
	4.3.2 Verres classiques et verres sol-gel : vrais ou faux jumeaux?	49

II Réalisation de barreaux de silice sol-gel : Synthèse, Caractérisation et Propriétés 51

5	Mis	e en o	euvre de la technique sol-gel et élaboration de gels poreux	54
	5.1	Obten	tion de gels non craquelés	54
	5.2	Contro	ôle de la porosité	56
		5.2.1	Démarche expérimentale	57
		5.2.2	Influence de la composition du sol	58
		5.2.3	Influence du catalyseur	58
		5.2.4	Influence de l'immersion dans une solution concentrée de base	58
		5.2.5	Influence du traitement thermique	59
		5.2.6	Bilan	60
	5.3	Carac	térisation texturale et structurale des xerogels	60
		5.3.1	Analyse texturale des gels de Type B	60
		5.3.2	Aspect structural	63
	5.4	Conlu	sion	63
6	Der	sificat	ion des gels et comportement des verres à 1000°C	64
	6.1	La sili	ce expansée	64
		6.1.1	Description	64
		6.1.2	Observation structurale et texturale	69
			6.1.2.1 Analyse structurale par spectroscopie Raman	69
			6.1.2.2 Analyse texturale	70
		6.1.3	Etude du moussage par spectroscopie infrarouge (IR)	71
		6.1.4	Observations MET et analyse fine de la silice expansée	79
		6.1.5	Bilan et Discussion autour de la silice expansée	80
	6.2	Verre	obtenu par voie sol-gel	82

TABLE DES MATIÈRES

		6.2.1	Du gel au verre : densité et structure	82
		6.2.2	Du gel au verre du point de vue textural	85
7	Con	trôle d	le la teneur en hydroxyle des barreaux de verres de silice sol-gel	86
	7.1	Protoc	ole d'essais	87
	7.2	Résult	ats et discussion	89
		7.2.1 7.2.2	Le rôle du traitement sous vide	89
			chloré	90
		7.2.3	Bilan	93
8	Pro	priétés	des préformes de silice élaborées par voie sol-gel	94
	8.1	Propri	étés macroscopiques et physico-chimiques	94
		8.1.1	Tenue en température	94
		8.1.2	Température fictive	95
	8.2	Proprie	étés optiques	95
		8.2.1	Profil d'indice	95
		8.2.2	Pertes linéiques	96
11		tude o	tu dopage des gels de silice	99
9	Etu	de de l	a densification de gels dopes	101
	9.1	Travau	d_{a} la demoifaction de cola denés non les ions A_{a}^{+} et C_{a}^{3+}	101
	9.2	Etude	de la densification de gels dopes par les lons Ag^+ et Ce^{-1}	102
		9.2.1	Demarche experimentale	102
		9.2.2	Resultats	110
	0.2	9.2.3 Cinétia	blian de la densification de différents gels dopés	111
	9.0	0.3.1	Analyse et résultats	111
		9.3.1	Discussion : nature de l'interaction entre l'ion donant et la matrice de silice	□ 111 □ 111
	Q /	5.5.2 Etude	des gels donés stabilisés «Type B»	113
	5.4	9 4 1	Aspect structural	113
		9.4.1	Etude texturale	115
	9.5	Conclu	Ision	119
10) Etu	le de l	a transition SOL \rightarrow GEL	120
1.0	10.1	Aspect	macroscopique : cinétique de gélification	120
	10.1	10.1.1	Démarche expérimentale	120
		10.1.2	Résultats : cinétique de gélification de sols donés ou non dopés	121
		10.1.3	Bilan : cinétiques de gélification et cinétique de densification	122
		-0.1.0		

8

	10.2	Etude structurale : Expériences préliminaires	122
		10.2.1 Optimisation des conditions expérimentales	122
		10.2.2 Les espèces présentes dans le sol	126
		10.2.3 Attribution des bandes Raman	127
	10.3	Etude structurale de sols non dopés	128
		10.3.1 Protocole expérimental	128
		10.3.2 Sol «acide»	129
		10.3.3 Sol «basique»	131
		10.3.4 Sol «neutre»	132
	10.4	Etude structurale de sols dopés	135
		10.4.1 Comportement de type acide : Dopage par Pb^{2+} , Cu^{2+} et Al^{3+}	135
		10.4.1.1 Dopage par les ions Pb^{2+}	135
		10.4.1.2 Dopage par les ions Cu^{2+}	138
		10.4.1.3 Dopage par les ions Al^{3+}	138
		10.4.2 Comportement de type basique : Dopage par K^+	140
		10.4.3 Type basique et type acide : bilan	142
	10.5	Résumé des données expérimentales et discussion	142
		•	
I٧	$\sim N$	Aodélisation par simulation numérique du système $CaSiO:Eu^{3+}$	144
I∖ 11	$V = \mathbf{N}$	Aodélisation par simulation numérique du système $CaSiO:Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+}	144 146
IV 11 12	V N Etu Sim	Aodélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} ulation par Dynamique Moléculaire	 144 146 150
IV 11 12	7 N Etuo Sim 12.1	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO : Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base	 144 146 150
IV 11 12	V N Etuo Sim 12.1 12.2	Addélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique MoléculaireConcepts de baseChoix du potentiel d'interaction	 144 146 150 150
IV 11 12	 <i>V</i> N Etue Sim 12.1 12.2 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel	 144 146 150 150 150
IV 11 12	V N Etuo Sim 12.1 12.2	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables	 144 146 150 150 150 151
IV 11 12	 <i>V</i> M Etue Sim 12.1 12.2 12.3 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation	144 146 150 150 150 151 152
IV 11 12	 <i>V</i> N Etue Sim 12.1 12.2 12.3 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation	 144 146 150 150 150 151 152 153
IV 11 12	 <i>V</i> N Etue Sim 12.1 12.2 12.3 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation 12.3.2 Protocole	 144 146 150 150 151 152 153 153
IV 11 12	 <i>V N</i> Etue Sim 12.1 12.2 12.3 12.4 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base	144 146 150 150 150 151 152 153 153
IV 11 12	 M. Etue Simi 12.1 12.2 12.3 12.4 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} ulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation 12.3.2 Protocole Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K	 144 146 150 150 151 152 153 153
IV 11 12	 <i>K</i> <i>K</i>	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation 12.3.2 Protocole Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K 12.4.1 Organisation de la silice modifée par les jons Ca^{2+}	144 146 150 150 150 151 152 153 153 153
IV 11 12	 M. Etue Sim 12.1 12.2 12.3 12.4 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base	144 146 150 150 150 151 152 153 153 153 154 156
IV 11 12	 M Etua Sim 12.1 12.2 12.3 12.4 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} sulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation 12.3.2 Protocole Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K 12.4.1 Organisation de la silice modifée par les ions Ca^{2+} 12.4.2 Environnement du dopant Eu^{3+}	144 146 150 150 150 151 152 153 153 153 154 156 160
IV 11 12	 M. Etue Sim 12.1 12.2 12.3 12.4 12.5 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} ulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base	144 146 150 150 150 151 152 153 153 153 154 156 160
IV 11 12	 M. Etua Sima 12.1 12.2 12.3 12.4 12.5 Synd 	Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO: Eu^{3+}$ de structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} ulation par Dynamique Moléculaire Concepts de base Choix du potentiel d'interaction 12.2.1 Expression du potentiel 12.2.2 Ajustement des variables Mise en œuvre de la simulation 12.3.1 Composition de la boîte de simulation 12.3.2 Protocole Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K 12.4.1 Organisation de la silice modifée par les ions Ca^{2+} Bilan de la simulation thèse des gels de silice	144 146 150 150 150 151 152 153 153 153 154 156 160 170

Première partie Contexte de l'étude

Chapitre 1

Les matériaux sol-gel : État de l'art

1.1 Définitions

Dans le langage courant, un **«sol»** se définit comme une «dispersion colloïdale dans un gaz ou un liquide»¹. Il met en jeu des colloïdes, particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm, en suspension dans un solvant.

Le terme de **«gel»** désigne ici une structure solide expansé dans un milieu fluide, liquide ou gaz. Cette organisation solide résulte de l'agglomération des particules du sol en un amas macroscopique.

On parlera d'**aérosol** ou d'**aérogel** pour qualifier respectivement un sol ou un gel en milieu gazeux.

Dans la continuité de ces définitions, la **voie sol-gel** désigne un procédé de fabrication qui met successivement en jeu un sol et un gel.

1.2 Aspect historique

Sols et gels existent dans la nature. Par exemple, le lait peut être décrit comme un sol et l'opale précieuse se compose de particules de silice amorphe agglomérées dans un gel de moindre densité. Une des premières utilisations de substances colloïdales pour préparer des matériaux fonctionnalisés remonte à plus de 17000 ans².

De façon surprenante, de telles utilisations ne sont pas rapportées entre le déclin de l'empire Romain et 1644. Cette année marque la découverte de Helmont du «verre-eau» [3]. L'expérience consiste à diluer de la silice finement divisée dans une solution acidifiée. Helmont montre que dans certaines conditions d'acidité, le mélange gélifie en un solide. Ce procédé est à l'origine de

¹Dictionnaire Encyclopédique Larousse, 1979

 $^{^{2}}$ En effet, les peintures de la grotte de Lascaux révèlent la présence de pigments fabriqués à base de poudres d'oxyde de fer, de carbone et d'argile finement broyées, tamisées et dispersées dans l'eau [2]

nombreuses synthèses sol-gel actuellement exploitées [4].

Le XIX^{ème} siècle est une période de progrès majeurs dans les domaines de la chimie des oxydes et des colloïdes. Parmi les principales avancées, citons les travaux de Elbemen qui décrit une voie de synthèse d'oxydes d'uranium ainsi que l'obtention de colloïdes d'or par Faraday en 1857. En 1846, Elbemen prépare pour la première fois un alkoxyde de silicium à partir de tétrachlorure de silicium et d'alcool et en 1884, Grimaux obtient des sols de silice par hydrolyse du tétraméthoxysilane. Cette étape est décisive car elle amène le premier précurseur de sol-gels de silice et partant ouvre la voie aux sol-gels «polymériques».

La voie sol-gel est encore balbutiante au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle et son développement est supporté, dans un premier temps, par la recherche en catalyse hétérogène. Suivront ensuite les applications dans le domaine des revêtements (1928), des céramiques (1931), et des fibres (1960). Une revue des travaux majeurs dans ces domaines est présentée par Wright dans l'introduction de son ouvrage consacré à la chimie et les applications des matériaux sol-gel [2].

Au cours des vingt dernières années, on assiste à une augmentation considérable du nombre de travaux dédiés aux matériaux sol-gels et leurs dérivés. La représentation de l'évolution des travaux publiés depuis 1980 (Figure 1.1) témoigne de l'engouement de la communauté scientifique pour ce qu'il convient de considérer aujourd'hui comme une science à part entière.

Ces publications concernent entre autres la synthèse d'oxydes aux caractéristiques structurales contrôlées par émulsion³. Le lecteur peut se référer dans ce domaine au travaux de Davis [5] et la fabrication de verres et de céramiques ultrapurs pour des applications spécifiques (optique [6], biomatériaux [7]). L'aspect fondamental des études consacrées à la voie sol-gel n'est pas en reste, comme en témoigne le nombre de publications qui traitent ente autres de la structure fractale [8] du gel, des mécanismes de vieillissement [9], de la contraction et de densification des matériaux sol-gel [10].

1.3 La synthèse sol-gel

Le procédé sol-gel met en jeu un sol qui évolue vers un gel via un processus de gélification. L. Hench [11] distingue trois grandes voies de synthèse pour l'obtention du gel. La première consiste à faire gélifier une solution de poudre colloïdale, selon des procédés inspirés des travaux de Helmont cités plus haut. On parlera de sol-gels *colloïdaux*.

La seconde comprend l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur, étapes suivies d'un séchage hypercritique des gels. On obtient alors un *aérogel*.

La dernière reprend les étapes d'hydrolyse et de condensation, mais les étapes de séchage et de vieillissement sont menées à pression atmosphérique. Le gel obtenu est appelé *xerogel* du grec xeros, sec. Ces deux dernières techniques peuvent être regroupées sous le terme générique de sol-gels *polymériques*.

 $^{^{3}}$ citons ici la synthèse des «MCM 41», silice mésoporeuse (2-4 nm) organisée utilisée dans les domaines de la catalyse, la séparation et la pharmacochimie



FIG. 1.1 – Évolution du nombre de publications consacrées aux sol-gel depuis 1980

Une autre approche est d'ailleurs possible qui consiste à distinguer simplement les sols «colloïdaux» des sols «polymériques» [12].

Pour la facilité de mise en oeuvre du procédé, nous avons choisi de synthétiser des gels polymériques par gélification de précurseurs en solution et de conduire l'étape de séchage à pression atmosphérique dans une étuve. Parmi les précurseurs possibles, on trouve deux grandes familles : les sels de nitrate métalliques, utilisés entre autres pour les gels d'aluminate et les alkoxydes. Ces derniers représentent la majorité des précurseurs actuellement utilisés dans la synthèse sol-gel [13], [14]... Les alkoxydes métalliques appartiennent à la famille des composés métallorganiques⁴. Ils possèdent un ligand organique autour d'un métal ou d'un métalloïde et sont caractérisés par une ou plusieurs liaisons métal-oxygène-carbone.

La plupart des alkoxydes de silicium s'hydrolysent facilement et sont donc relativement instables à l'air. Le mélange -sol- est, dans le cadre de notre étude, le siège de deux réactions

⁴A ne pas confondre avec les composés *organométalliques* caractérisés par leur liaison métal-carbone

Ligand	Exemple	$\mathbf{M}(g.mol^{-1})$	solubilité
methoxy OCH_3	tétraméthoxysilane	152.2	alcools
ethoxy OCH_2CH_3	tétraéthoxysilane	208.3	alcools
<i>n</i> -propoxy $O(CH_2)_2CH_3$	tétra- <i>n</i> -propoxysilane	264.4	alcools
acétate $OOCCH_3$	tétraacétoxysilane	264.27	•

TAB. 1.1 – Quelques exemples de précurseurs alkoxydes. D'après [12]

successives. L'hydrolyse et la condensation⁵. L'hydrolyse d'un alkoxyde de silicium peut s'écrire, dans le cas général :

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightleftharpoons HOSi(OR)_3 + ROH \tag{1.1}$$

Selon la quantité d'eau et de catalyseur, l'hydrolyse est partielle ou totale. Lorsqu'il est plus juste de rendre compte de la poursuite de l'hydrolyse à tous les groupements du précurseur, on écrira :

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + 4ROH \tag{1.2}$$

Deux molécules -au moins partiellement- hydrolysées peuvent établir un pont siloxane par une réaction de condensation avec libération d'eau (1.3) ou d'alcool (1.4).

$$(OR)_3Si - OH + HO - Si(OR)_3 \rightleftharpoons (OR)_3 Si - O-Si(OR)_3 + H_2O$$

$$(1.3)$$

$$(OR)_3Si - OR + HO - Si(OR)_3 \rightleftharpoons (OR)_3 Si - O - Si(OR)_3 + ROH$$
(1.4)

Les réactions de consensation successives conduisent à la polymérisation du précurseur hydrolysé (Figure 1.2).

Des amas oligomériques contenant plusieurs atomes de silicium sont ainsi constitués. Ces derniers sont dispersés dans le liquide et forment ainsi le SOL. L'agglomération de ces amas par condensation conduit ensuite à la construction du réseau solide du GEL [16].

⁵C'est la voie «classique», précisons néanmoins que des synthèses non hydrolytiques on été récemment développées avec succès [15]



FIG. 1.2 – Description qualitative de la polymérisation d'un silanol

1.3.1 Composition du mélange initial

Comme les alkoxydes sont immiscibles dans l'eau (Tableau 1.1), un solvant additionnel est nécessaire à l'obtention d'un mélange homogène. Un ensemble de paramètres se dégage dès à présent, comme le rapport eau/alkoxyde ou solvant/alkoxyde. Certaines compositions conduisent à un sol, d'autres, en revanche, ne permettent pas l'obtention d'un mélange homogène. Pour cette raison, il est commode et usuel de représenter le domaine d'existence du sol dans un diagramme ternaire eau-solvant-précurseur. D'autres facteurs doivent également être soigneusement ajustés, comme le choix du catalyseur, du solvant et l'ajout éventuel d'un agent chimique de séchage ou DCCA⁶.

1.3.1.1 Choix du précurseur

Parmi les précurseurs possibles des gels de silice, les tétraalkoxysilanes sont très usités, en particulier le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane, respectivement abrégés par les dénominations TMOS et TEOS. Ces molécules sont classiquement obtenues par réaction du tétrachlorosilane avec de l'alcool anhydre. Le TEOS est obtenu par :

$$SiCl_4 + 4EtOH \rightleftharpoons Si(OCH_2CH_3)_4 + 4HCl \tag{1.5}$$

Le TMOS présente l'avantage, grâce à sa courte chaîne alkyle, de conduire à des vitesses d'hydrolyse élevées au regard de celles observées pour le TEOS. Néanmoins, sa toxicité et son prix élevé incitent les chercheurs et les ingénieurs à lui préférer progressivement le TEOS. Le savoir-faire acquis par l'équipe dans le domaine des gels issus du TMOS nous a conduit, dans un premier temps⁷, à préférer ce dernier.

⁶Drying Control Chemical Additive

⁷L'équipe développe actuellement de nouvelles compositions de sol basées sur l'utilisation du TEOS

1.3.1.2 Rapport d'hydrolyse r

Le rapport d'hydrolyse r se définit comme le rapport du nombre de moles d'eau introduites dans le sol sur le nombre d'atomes de silicium en présence. Conformément à la réaction d'hydrolyse (1.3), on montre que plus la valeur de r est élevée, plus l'hydrolyse est rapide. Néanmoins, lorsque l'on augmente r en conservant un rapport (solvant/Si) constant, la concentration en silicate diminue du fait de cette dilution et la gélification est finalement plus lente [17]. Par ailleurs, comme l'eau devra être éliminée au cours de l'étape de séchage, il convient d'ajuster au mieux son apport.

1.3.1.3 Utilisation d'un catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur est indispensable dans la mesure où la gélification peut être très longue : 1000 heures pour un sol de TEOS sans catalyseur alors que l'ajout d'acide fluorhydrique en faible quantité réduit ce temps à 12 heures [12]. Plusieurs composés peuvent catalyser les réactions impliquées dans la gélification : la plupart des acides minéraux, l'ammoniaque, mais aussi l'acide acétique, la potasse, les amines, certains oxydes et les alkoxydes de titane ou de vanadium.

Le pH joue un rôle important dans la forme des oxydes stables en solution [18]. Des expériences de gélification de sols d'alcoolates de silicium menées en milieu tamponné ont montré que la réaction d'hydrolyse peut être catalysée soit par un acide, soit par une base [19].

Pope et Mackenzie [20] ont résumé dans un tableau les effets de quelques catalyseurs sur la gélification d'un sol de TEOS (Tableau 1.2)

Catalyseur	Concentration	pH de la solution	$\mathbf{t}_{gel} \; [\mathrm{h}]$
	$\mathbf{mol.}/\mathbf{TEOS}$	initiale	
sans catalyseur		5.00	1000
HF^{8}	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05	92
HNO_3	0.05	0.05	100
H_2SO_4	0.05	0.05	106
NH_4OH	0.05	9.95	107

TAB. 1.2 – durée de gélification pour un sol de TMOS dans différentes conditions de catalyse (r = 4), d'après [20]

⁸L'acide fluorhydrique est un acide moins fort que l'acide chlorhydrique. Néanmoins, la gélification est plus rapide lorsqu'on utilise HF comme catalyseur. Cette remarque met en évidence le fait que l'anion F^- joue un rôle important dans le mécanisme de gélification.

1.3.1.4 Utilisation d'un adjuvant de séchage

Une des étapes sensibles de la synthèse d'un matériau sol-gel est le séchage, car il peut induire des fissurations lors de l'évacuation de la liqueur de synérèse hors des pores. L'utilisation d'un agent chimique de séchage ou DCCA⁹ peut alors s'avérer indispensable. L'ajout de formamide $HCONH_2$ apparaît assez tôt dans la littérature [21], [22] et reste encore largement étudié [23]. Ces composés présentent une tension superficielle faible sur la silice, réduisant les contraintes capillaires lors de l'évaporation du solvant hors des pores du matériau¹⁰. Leur température d'ébullition est généralement élevée; de ce fait l'agent de séchage demeure souvent le dernier produit à évacuer les pores, au moment où ces derniers sont les plus petits. Les agents de séchage qui entrent dans la composition du solvant sont susceptibles d'engager des liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec les silanols et de fait, peuvent avoir un effet sur la condensation [22]. En plus de leur rôle de surfactant, les DCCA ont donc une influence sur la structure du gel sec. Ainsi, Katagiri et Maekawa ont étudié l'impact de quelques DCCA sur la densité et la texture de gels de TMOS [23]. De même, le rôle des DCCA sur la structure des gels a été évalué par Lenza et al. à partir de l'exploitation des spectres IR des matériaux synthétisés [24]. Ces auteurs ont montré que le réseau du gel synthétisé avec un DCCA est plus dense et plus enchevêtré que dans le gel de référence. Ces propriétés améliorent en outre la tenue mécanique des gels.

Le tableau 1.3 reprend les propriétés de solvant de quelques solvants et DCCA classiquement utilisés.

Nom	Point	Tension
	d'ébullition	de surface
	[°C]	[dyn/cm]
Eau	100	72.9
Methanol	65	23
Ethylène Glycol	198	46.5
N,N-Dimethylformamide	153	36.8
(DMF)		
Formamide (FA)	211	58.4

TAB. 1.3 – Propriétés de quelques solvants et DCCA classiques

1.3.2 L'hydrolyse et la condensation du point de vue des mécanismes

Cette section vise à présenter quelques mécanismes proposés dans la littérature pour les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il s'agit d'introduire quelques notions concernant la

⁹Drying Control Chemical Additive

¹⁰Le lecteur pourra se référer au paragraphe concernant le séchage des gels page 26

réactivité des espèces et les intermédiaires mis en jeu au cours de la gélification.

1.3.2.1 La chimie du silicium Si(IV) en solution aqueuse

La chimie du silicium et de ses oxydes est gouvernée par son état d'oxydation (+4) et son nombre de coordination (N=4). Sa charge partielle, bien que positive, est plus faible que pour d'autres métaux dont les oxydes sont courants (Table 1.4).

Métal M	$\delta(M) \text{ dans } M(OEt)_4$
Si	+0.32
Ti	+0.62
Zr	+0.65

TAB. 1.4 – Charges partielles de différents métaux dans le tétraéthyl ortho métalate

L'attaque nucléophile sur le silicium est donc relativement moins favorisée, conduisant à des cinétiques plus lentes. En milieu acide ou neutre, le silicium forme un complexe aquo-hydroxo $Si(OH)_3(OH_2)^+$ [18]. En milieu alcalin, on observe majoritairement la forme basique oxo-hydroxo $SiO_2(OH)_2^{2-}$. Entre ces deux extrêmes, on peut, selon la concentration en silicium, observer des espèces intermédiaires.

1.3.2.2 L'hydrolyse

L'hydrolyse a lieu par attaque nucléophile par l'oxygène de la molécule d'eau sur le silicium et aboutit à un échange de groupements hydroxyle ou à la substitution d'un ligand alkoxyde par une fonction hydroxyle. Le mécanisme a été mis en évidence par Khaskin [25] grâce à l'utilisation d'un isotope de l'oxygène, l'oxygène 18, dont le noyau est actif en RMN :

$$\equiv Si - OR + H^{18}OH \rightleftharpoons \equiv Si - {}^{18}OH + ROH \tag{1.6}$$

La réaction d'hydrolyse est accélérée par l'ajout de catalyseur. Ce dernier est généralement un acide minéral ou une base type ammoniaque. Dans la suite, on parlera de synthèse (gel) «acide» ou «basique» pour désigner une procédure ou un matériau obtenu respectivement avec l'aide d'un acide ou d'une base.

Hydrolyse «acide» Dans des conditions acides, la première étape de l'hydrolyse est la protonation de l'oxygène d'un groupement alkoxyde. Le silicium, entouré d'une moindre densité électronique et donc plus électrophile, est alors plus facilement attaqué par l'eau via une substitution nucléophile (SN). Pohl et Osterholtz [26] proposent, par exemple un mécanisme de type SN_2 (Figure 1.3).

Lors de l'attaque de l'eau sur le silicium, la charge portée par l'alkoxyde protoné se trouve réduite. L'alcool devient alors un bon groupement partant. Dans ce mécanisme, on assiste à une



FIG. 1.3 – Mécanisme d'hydrolyse acide proposé par Pohl et Osterholtz. D'après [26]

inversion du tétraèdre.

Dans le cas de mauvais groupements partants, comme -OH ou -OR, le départ de ces groupements peut être facilité par une interaction avec le solvant de type liaison hydrogène (Equation 1.4). Notons par ailleurs qu'une interaction avec un acide de Lewis (alcalin, métal de transition...) peut également faciliter la substitution.



FIG. 1.4 – Activation d'un groupement partant par liaison H avec un solvant alcoolique [27]

Cependant, tout comme dans la chimie du carbone, un schéma mécanistique de type SN_1 impliquant un intermédiaire cationique est envisageable dans certaines conditions. Ainsi Timms, cité par Brinker [12], propose un tel mécanisme : dans ce cas, un ligand alkoxyde protoné est éliminé sous forme d'alcool, générant ainsi un cation siliconium $Si(OR)_3^+$, dont la stabilité est assurée par les doublets des trois atomes d'oxygène voisins. Le centre cationique réagit ensuite avec une molécule d'eau pour former une liaison Si-OH avec élimination d'un proton H^+ .



FIG. 1.5 – Mécanisme proposé par Timms impliquant un cation $\equiv Si^+$

Ces schémas s'appuient sur des expériences de cinétique dont l'ordre de réaction est en accord avec le mécanisme proposé. Le «bon» mécanisme dépend fortement des conditions expérimentales (pH, précurseur(s), solvant(s)) car il est conditionné par des effets inductifs et/ou stériques.

Hydrolyse «basique» L'hydrolyse baso-catalysée commence vraisemblablement par la dissociation de la molécule d'eau de façon à produire le nucléophile OH^- . Une des possibilités est un mécanisme de type SN_2 où le groupement hydroxyle substitue l'alcoolate partant avec inversion de tétraèdre (Figure 1.6)



FIG. 1.6 – hydrolyse baso-catalysée selon le mécanisme SN_2 . D'après [28]

Comme dans le cas de la catalyse acide, ce mécanisme dépend à la fois d'effets inductifs et stériques. Pohl et Osterholtz [26] proposent un mécanisme qui fait intervenir un intermédiaire pentacoordonné (Figure 1.7). En effet, contrairement au carbone, le silicium peut adopter des structures pentavalentes. L'hydrolyse a lieu grâce à un simple déplacement de charges sur l'anion alkoxyde représenté en Figure 1.7



FIG. 1.7 – intermédiaire pentacoordonné

1.3.2.3 Condensation

La condensation des silanols implique, tant en catalyse acide que basique, la formation rapide d'un intermédiaire chargé, lequel résulte d'une réaction avec un proton (milieu acide) ou ion hydroxyde (milieu basique).

L'acidité des silanols résiduels est augmentée par la substitution d'un groupement O-H par un groupement O-Si. Cela explique la tendance des gros groupements substitués -agrégats résultant de condensations successives- à réagir avec des espèces plus petites et moins branchées.

Il apparait ainsi que la vitesse de condensation inter-agrégats, qui est fonction du degré de substitution, sera intimement liée à la cinétique d'hydrolyse. La plupart des travaux sur le sujet font référence à des espèces intermédiaires constituées de composés où le silicium est penta- ou hexacoordiné. Par exemple, Okkerse [29] propose le mécanisme décrit en Figure 1.8.



FIG. 1.8 – Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire bimoléculaire pentacoordiné. D'après[29]

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques de la réaction de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. De même, l'ajout d'un catalyseur de type acide de Lewis (métal de transition) est susceptible d'intéragir avec les réactifs en présence et peut ainsi accélérer ou ralentir la condensation.

Condensation acido-catalysée En milieur acide, la condensation met en jeu des silanols protonés (Figure 1.9)



FIG. 1.9 – Equilibre des silanols protonés en milieu acide

Dans la forme protonée, le silicium est plus électrophile, et par conséquent susceptible d'être plus facilement l'objet d'une attaque nucléophile. La condensation se fait donc plus favorablement entre espèces neutres et silanols protonés.

Condensation des silanols en milieu basique Elle fait intervenir l'anion $Si(OH)_j(OR)_{3-j}O^-$. L'établissement de la liaison siloxane Si - O - Si se fait alors par substitution nucléophile (Figure 1.10)



FIG. 1.10 – Proposition de mécanisme de condensation des silanols en milieu basique

1.4 Obtention de gels, de xérogels et de céramiques

Après l'étape de synthèse le sol est versé dans un moule où il va gélifier. Viennent alors les étapes de vieillissement et de séchage qui vont aboutir au xerogel. Ces opérations sont particulièrement délicates dans la réalisation de monolithes. Elles sont en effet le siège de deux phénomènes : la contraction progressive du réseau et l'évaporation du solvant. Nous avons souligné dans ce qui précède l'importance du choix des constituants du mélange. A ceci doit s'ajouter le contrôle de la vitesse d'évaporation, et par conséquent le choix de la température et des conditions de séchage.

1.4.1 Gélification et croissance du gel

Lors de la condensation des silanols, les oligomères produits vont s'aggréger pour former des chaînes plus longues ou plus ramifiées, qui vont elles-mêmes se réticuler pour produire un réseau tridimensionnel. A la fin de ce processus, on obtient un amas unique expansé dans la totalité du milieu réactionnel. La formation de l'ultime branchement qui va conduire à cette structure n'est pas différente des autres : la gélification ne correspond à aucun évènement thermodynamique particulier dans l'histoire du gel.

Du point de vue macroscopique, le sol, au départ parfaitement liquide, devient de plus en plus visqueux jusqu'à l'approche du point de gel (Figure 1.11), où la viscosité diverge rapidement. La formation du réseau solide provoque une discontinuité mécanique dans l'évolution du gel, et le gel solide se caractérise alors par son module de cisaillement.

Plusieurs travaux ont apporté la preuve expérimentale de l'influence du choix de certains paramètres (concentration et nature de l'alkoxyde précurseur, rapport d'hydrolyse r, pH pour les principaux) sur la gélification d'un sol. Afin de mieux comprendre ces résultats expérimentaux, le sol-geliste¹¹ doit recourir à un modèle qui rend compte de l'impact de ces différents facteurs sur la croissance du gel. Plusieurs théories décrivent la croissance des amas et l'agglomération responsables de la transition sol-gel. Les plus récentes et, probablement, les plus pertinentes

¹¹Ce néologisme désigne le chercheur, l'ingénieur ou autre qui entreprend une synthèse par voie sol-gel



FIG. 1.11 – Evolution de la viscosité d'un sol, puis du module de cisaillement du gel résultant

d'entre elles ont largement bénéficié des progrès réalisés dans les domaines de la théorie des fractales ou de la modélisation du développement des cellules cancéreuses.

Théorie de Flory et Stockmayer

Ce modèle est également désigné par les termes de «théorie classique» ou «théorie du champ moyen» [12]. Il s'applique à des monomères polymérisables de fonctionnalité z^{12} . Selon cette approche, la compréhension du mécanisme de la gélification revient à évaluer le nombre de liaisons qui, parmi toutes celles pouvant se former dans le système, sont nécessaires pour former un édifice macromoléculaire qui s'étend à travers tout le milieu (formation du gel). Dans ce modèle, deux hypothèses sont émises :

- la probabilité p de former une liaison est indépendante du nombre de liaisons déjà formées
- les liaisons ne se forment qu'entre des entités polymériques en croissance (on néglige la probabilité de former des macrocycles)

Le type de réseau qui résulte de ces postulats est appelé réseau de Bethe ou arbre de Cayley.

Si l'on se déplace au sein du réseau en suivant ses liaisons on a, à chaque intersection, z - 1 possibilités de trajets différents. La probabilité que le trajet choisi corresponde à une liaison entre deux noeuds successifs est $(z-1) \times p$. L'existence de boucles ayant été exclue, la croissance indéfinie du polymère implique l'existence d'au moins une liaison à chaque noeud, ce qui implique que $(z-1) \times p$ est supérieur ou égal à 1. On en déduit donc la condition critique de formation, $p_c = \frac{1}{z-1}$.

¹²z=4 pour les alkoxydes de silicium, métal tétravalent

On peut également déterminer la distribution en taille des oligomères au point de gélification. Sachant que le nombre n_x d'oligomères constitués de x monomères est tel que $n_x \sim x^{-\frac{5}{2}}$, il est possible de calculer la fraction pondérale w_X associée aux oligomères de taille x présent dans le sol :

$$w_X = \frac{zx \times (zx - x)!}{(zx - 2x + 2)! \times x!} \times p^{x-1} \times (1 - p)^{2 + (z-2) \times x}$$
(1.7)

En sommant sur x, on peut calculer la fraction pondérale du sol (w_S) et celle du gel $(w_G = 1 - w_S)$.

La théorie de Flory et Stockmayer permet d'accéder ainsi à deux grandeurs caractéristiques de la gélification : le point critique p_C et la distribution en taille des oligomères.

Cependant, si ce modèle peut en théorie être appliqué à toute fonctionnalité, les deux hypothèses de départ ne sont pas toujours vérifiées. Ainsi, pour les alkoxydes de silicium, sur lesquels s'appuieront les études que nous présenterons dans ce manuscrit, la probabilité de formation de liaison, c'est-à-dire la réactivité d'un site, dépend du nombre de liaisons déjà formées. D'autre part, l'hypothèse de l'absence de boucles fermées implique la formation de structures dont la masse M croit comme \mathbb{R}^4 , R étant le rayon du polymère. Comme le volume subit une croissance en \mathbb{R}^3 , il en découle que selon ce modèle, la densité croît indéfiniment avec \mathbb{R} , résultat aberrant. Devant ces points d'achoppement, il est nécessaire de recourir à une autre théorie descriptive de la croissance des gels qui tient compte de l'existence de macrocycles au sein des édifices en croissance.

Théorie de la percolation

Cette approche, développée dès 1957 par Hammersley [30], a été appliquée avec succès à la gélification, notamment par Zallen [31] et Stauffer [32].

Plusieurs modèles de percolation ont été étudiés dans le cadre d'applications très diverses; les plus simples d'entre eux sont isotropes, comme la percolation de sites ou de liaisons au sein d'un réseau. La théorie de percolation repose sur le principe suivant : lors du processus de formation du gel, des liaisons sont formées de façon aléatoire avec une probabilité p. Pour des probabilités supérieures à une **probabilité critique** p_C , il existe une suite infinie de liaisons formées, correspondant au **point de gélification**.

Le formalisme mathématique utilisé introduit nécessairement des fonctions qui divergent au voisinage du point de gélification. Cette divergence mathématique correspond à la divergence physique observée pour la viscosité ou pour le module d'élasticité (Figure 1.13). Certaines grandeurs physiques peuvent être exprimées en fonction d'exposants critiques γ , ν , β et t. Ces paramètres ne dépendent que de la dimension de l'espace euclidien dans lequel le phénomène critique a lieu.



FIG. 1.12 – Percolation de sites (a) ou de liaisons (b) dans un réseau bidimensionnel

1. Pour $p < p_C$, près du seuil de percolation, la masse moyenne d'un amas diverge selon

$$M_{MOY}(p) \sim (p - p_C)^{-\gamma},\tag{1.8}$$

toutes les distances, comme par exemple le rayon moyen d'un amas divergent selon

$$R_{MOY}(p) \sim (p - p_C)^{-\nu}$$
 (1.9)

2. pour $p > p_C$ (après gélification), la probabilité P(p) pour qu'un site ou une liaison d'appartienne à l'amas infini varie selon

$$P(p) \sim (p - p_C)^{-\beta} \tag{1.10}$$

et les propriétés de transport, comme par exemple la conductivité électrique (pour des liaisons conductrices) varient selon

$$\sigma(p) \sim (p - p_C)^{-t} \tag{1.11}$$

3. au seuil de gélification, on peut exprimer la probabilité P(M) pour un amas d'avoir une masse M par :

$$P(M) \sim M^{-\tau} \tag{1.12}$$

où τ est un exposant critique.

Si l'on considère un site ou une liaison de l'amas infini comme centre de masse, alors la masse M de la portion d'amas contenu dans une sphère de rayon R seront reliés par la



FIG. 1.13 – Evolution des paramètres décrits par la théorie de percolation

dimension fractale du matériau par une relation du type :

$$M(R) \sim R^f \tag{1.13}$$

La dimension fractale f est un indicateur de géométrie du matériau.

1.4.2 «Vieillissement»

Le vieillissement d'un gel est un terme générique qui comprend les étapes de polymérisation (Etape 2 de la figure 1.14), de synérèse (Etape 4) et de «mûrissement» (Etape 5).



FIG. 1.14 – Les étapes du vieillissement d'un sol-gel : Sol (1) Polymérisation (2) Gel humide (3) Synérèse (4) Gel «sec» (5)

La polymérisation se pour suit après la transition Sol \rightarrow Gel. On peut ainsi résumer l'obtention d'un gel :

- 1. polymérisation des monomères pour former une première génération de particules,
- 2. croissance des particules,
- 3. agglomération de ces particules en chaînes puis en un réseau tridimensionnel.

Nous ne reviendrons pas ici sur la polymérisation des gels que nous avons décrite plus haut. La condensation des silanols conduit, par nucléation, à des amas denses que l'on peut assimiler à des particules sphéroïdales de l'ordre de grandeur du nanomètre. La différence de taille entre les particules permet la mise en oeuvre d'un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald. La dissolution des petites particules au profit des amas plus gros induit une diminution du nombre de particules et une augmentation du diamètre moyen. C'est l'agrégation de ces amas qui conduit à la structure GEL. La nature de la liaison inter-particulaire dépend fortement du milieu réactionnel qui va conditionner la charge ionique des agrégats.

Enfin, le réseau se renforce par la coalescence partielle des amas. Le rayon de courbure négatif des «cous» formés entre deux particules implique une solubilité locale plus faible qu'à la surface de la particule, on assiste alors à un processus de transport-déposition qui conduit à l'épaississement des cous (Fig. 1.15).



FIG. 1.15 – liaison inter-particulaire, formation de cous et renforcement de la chaîne. D'après [16]

George W. Scherer [9] décompose le processus de synérèse¹³ en deux phases : une étape d'évaporation à vitesse constante (CRP^{14}) et une étape de synérèse qui correspondent, d'un point de vue macroscopique, à la contraction du gel et l'expulsion du solvant hors des pores.

1. Etape d'évaporation à vitesse constante :

L'évaporation du solvant hors des pores provoque une augmentation de la tension capillaire

¹³en Anglais, «shrinkage»

¹⁴Constant Rate Period

 σ . Au cours de cette période, la contraction du gel compense exactement cette evacuation de solvant (Fig.1.16). Les pores restent donc pleins. Au début de la phase d'évaporation à vitesse constante, la pression capillaire est modérée, mais la synérèse -ou contraction du réseau- du gel conduit progressivement à la rigidification du réseau. Ce dernier oppose donc plus de résistance à la compression du matériau, ce qui a pour effet d'augmenter σ . La synérèse s'arrête lorsque le gel est devenu assez rigide pour résister à la contrainte de compression produite par les forces capillaires : il ne se déforme plus. C'est le «**point critique**».



FIG. 1.16 – Evaporation à vitesse constante

2. Au delà du point critique, pendant la synérèse, l'interface liquide vapeur que Scherer nomme «drying front» se déplace (Fig 1.17) vers la profondeur du pore. Dans le cas où l'interface liquide -vapeur est irrégulière, des îlots de pores peuvent alors diffuser la lumière et être responsables d'une opalescence dans le gel. Le matériau peut même à ce stade, devenir complètement opaque. Lorsque tout le liquide est évacué, le matériau redevient clair¹⁵. C'est à ce moment que le gel a tendance à se fissurer lorsqu'il est placé dans une atmosphère humide, *i.e.* lorsqu'on le laisse plusieurs dizaines de minutes à l'air. L'utilisation de N,N-Dimethylformamide (DMF) permet l'immersion sans dommages du gel dans un liquide de tension superficielle inférieure ou égale à celle du DMF [33].

¹⁵Nuançons cette assertion par le fait que certains gels très poreux ne deviennent clairs qu'après densification



FIG. 1.17 – Evolution du système poreux après la synérèse

1.4.3 Stabilisation et densification des gels

Les gels «secs», comme on l'a vu plus haut, sont fragiles et très sensibles à l'humidité ambiante. Il est nécessaire de les stabiliser, aussi bien chimiquement que thermiquement. Cela suppose la poursuite de la déshydratation du gel et l'évacuation irréversible d'une masse critique de groupements hydroxyle [11]. La stabilisation consiste à chauffer les gels à une température variable selon la porosité, généralement proche de 850°C. On obtient alors un gel poreux stable, dont il existe des versions commerciales¹⁶. Dans la suite, ce gel stabilisé sera appelé «xerogel».

La densification désignera, dans ce travail, l'étape qui consiste à vitrifier un gel, c'est à dire lui conférer les propriétés structurales, mécaniques, optiques et chimiques d'un verre. Cette étape s'effectue à des températures généralement proches de 1000⁰C pour un gel de silice. L'atmosphère de recuit joue ici une grande importance. Par exemple, un traitement sous gaz chloré permet l'élimination d'une grande partie des groupements hydroxyle (OH) de la matrice.

1.5 Applications des matériaux sol-gel

L'enthousiasme que les matériaux sol-gel suscitent dans de nombreux domaines de recherche se concrétise par de nombreuses applications récentes. Nous nous proposons de présenter quelques uns des développements actuels parmi les plus intéressants. Les oxydes sol-gels se présentent sous diverses formes : films, poudres ou massifs. Les films d'oxyde de zirconium ou de titane préparés par voie sol-gel, dopés par des ions de terres rares ou par des nanoparticules de semi-conducteurs ouvrent la porte à des applications particulièrement intéressantes dans le domaine de la photonique [34] ou de l'électronique. Nombre de traitements anti-reflets font appel à la technique de dépôt sol-gel de films minces. Parmi les réalisations les plus récentes dans ce domaine, on peut citer le traitement des miroirs pour le laser mégajoule développé par le CEA. Des matériaux

¹⁶Par exemple, le Gelsil(r) commercialisé par la société GelTech

sol-gel massifs dopés par des colorants sont d'ores et déjà utilisés pour l'obtention de lasers accordables dans le domaine visible. Les poudres obtenues par sol-gel peuvent être utilisées, comme toutes les silices mésoporeuses, en catalyse supportée ou entrer dans la composition d'un liquide vitrogène. Des sol-gels massifs ont déjà été utilisés dans la fabrication de préformes pour fibres optiques, comme nous le verrons dans la partie suivante.

1.5.0.1 Matériaux nanostructurés

Cette classe de matériaux s'est beaucoup développée depuis 1992 [35]. Ces matériaux présentent l'avantage d'être très fortement organisés et, de fait, possèdent des propriétés mieux contrôlées et parfaitement reproductibles. La structure d'une MCM41 par exemple, se compose d'un assemblage bidimensionnel de canaux de section hexagonale. Ces matériaux mésoporeux dont les pores sont très étroitement distribués en taille (quelques nm), trouvent des applications dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption de fluides et des membranes.



FIG. 1.18 - Image MET d'une MCM 41

1.5.0.2 Les hybrides organo-minéraux

Ces nouveau matériaux se composent d'une matrice inorganique «hôte» et un système moléculaire «invité» [36]. Le caractère composite permet de conférer à une matrice solide des propriétés particulières. Par exemple, il est possible de rendre la silice hydrophobe par le greffage d'un polymère à sa surface. Le séchage est ainsi facilité car les pores ne mouillent pas¹⁷. Les applications sont nombreuses dans les domaines des matériaux biocompatibles ou de l'optique, comme le développement des lasers accordables.

¹⁷Au sens de l'expérience de la goutte de Young

Chapitre 2

Apports de la spectroscopie Raman

2.1 Généralités

L'effet Raman doit son nom à Sir C. V. Raman qui fut le premier¹ en 1928 à observer la diffusion inélastique des photons.

La spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge (IR), met en jeu des transition vibrationnelles, mais son principe est fondamentalement différent. Ce dernier repose en effet non sur l'absorption d'un photon infrarouge comme la spectroscopie IR, mais sur la diffusion inélastique de la lumière. Le dispositif expé-



rimental est lui aussi très différent : alors que l'on observe des raies d'absorption au moyen d'une source de lumière blanche en spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman doit son développement à l'utilisation d'une puissante source monochromatique : le laser.

Lorsque le faisceau monochromatique éclaire un échantillon, une grande partie (99.99%) de la lumière est réfléchie, transmise et/ou absorbée. Seule une petite fraction de photons sera diffusée, dans toutes les directions de l'espace. La majorité des photons diffusés possède la même énergie que les photons incidents : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement avec une perte ou un gain en énergie qui correspond à une transition vibrationnelle. Si la fréquence du photon diffusé ν_D est telle que $\nu_D = \nu_0 - \nu_a$ où ν_0 est la fréquence des photons incidents, on parlera de diffusion Raman Stokes, au contraire, si $\nu_D = \nu_0 + \nu_a$, c'est une diffusion Raman anti-Stokes.

La Figure 2.1 schématise l'excitation du matériau par la source lumineuse d'énergie $h\nu_0$. Dans le cas de la diffusion Raman, un photon d'énergie différente est diffusé et l'écart ν_a correspond à une fréquence IR. Cette différence de fréquence (ou de nombre d'onde $\bar{\nu}$) appellée déplacement Raman s'exprime, en fonction de la longueur d'onde :

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_{RS}} \tag{2.1}$$

¹Smekal avait prévu l'existence de l'effet Raman en 1923 sans en apporter de preuve expérimentale



FIG. 2.1 – Schéma énergétique de photons Raman diffusés

où λ_0 est la longueur d'onde de l'excitatrice et λ_{RS} celle du photon Stokes diffusé. Le spectre Raman (Figure 2.2) représente l'intensité de la diffusion en fonction du déplacement Raman. L'abscisse nulle correspond à la fréquence excitatrice qui est aussi la fréquence de diffusion Rayleigh.



FIG. 2.2 – Bandes Rayleigh et Raman du spectre Raman correspondant aux schémas énergétiques de la Figure 2.1

L'effet Raman prend sa source dans le changement de polarisabilité α d'un échantillon sous l'effet du champ électrique de la lumière excitatrice. La polarisabilité d'une molécule est une grandeur qui rend compte de la facilité avec laquelle son nuage électronique peut être perturbé. Lorsque la molécule se trouve dans un champ électrique E, ce dernier induit un dipôle électrique P tel que $P = \alpha E$ qui a pour effet la distorsion du nuage électronique. Comme la polarisabilité est anisotrope, α est en fait un tenseur α_{ij} et sa représentation spatiale est ellipsoïdale. Si l'on considère une coordonnée interne q qui varie autour de l'état d'équilibre q_0 , il est donc possible de tracer la caractéristique $\alpha = f(q)$. On observe une activité Raman si et seulement si :

$$(\frac{\partial \alpha}{\partial q})_{q=q_0} \neq 0 \tag{2.2}$$

On observe alors un couplage entre le tenseur des modes de vibration et le tenseur de polarisabilité.

L'intensité Stokes diffusée $I(\bar{\nu}, T)$ est liée à la fréquence $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) et de la température T par une relation de la forme :

$$I(\bar{\nu},T) \propto \frac{g(\bar{\nu}) \times c(\bar{\nu}) \times (n(\bar{\nu})+1)}{\bar{\nu}}$$
(2.3)

où $n(\bar{\nu}) + 1$ désigne le facteur de Bose-Einstein pour la diffusion Stokes. Physiquement, cette grandeur traduit une corrélation entre le nombre de sous-états occupés et la température. Le facteur de Bose-Einstein est de fait relié à la température par la relation :

$$n(\bar{\nu}) + 1 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\bar{\nu}}{kT}}}$$
(2.4)

Comme la spectroscopie IR, la spectroscopie Raman permet d'identifier, lorsqu'elles sont actives, les vibrations d'une molécule. Lorsque la molécule étudiée présente un centre de symétrie, le principe d'exclusion mutuelle rend d'ailleurs ces deux techniques complémentaires. La spectroscopie Raman présente l'avantage d'être non destructive et de ne pas nécessiter de préparation particulière de l'échantillon. En outre, elle autorise l'utilisation de cellules en verre de silice classique. En revanche, la technique présente l'inconvénient de ne pas être immédiatement quantitative et d'être beaucoup moins sensible que l'infrarouge. Par ailleurs, l'effet Raman étant très faible par rapport à la fluorescence, il est complètement masqué lorsque l'échantillon fluoresce sous l'effet du faisceau incident.

2.2 Analyse des gels et verres de silice par spectroscopie Raman

Xerogels et verres de silice sont des matériaux désordonnés. Leur analyse est donc impossible par les techniques de diffraction des rayons X. Les spectroscopies vibrationnelles sont alors le seul moyen d'explorer leur structure locale à courte et moyenne distance.

Un verre de silice se constitue de ponts siloxane Si-O-Si. Comme nous l'avons vu plus haut (voir page 18), le silicium est un métal tétravalent qui va engager des liaisons avec les atomes d'oxygène de façon à ce que ces derniers occupent les sommets d'un tétraèdre (A, B, C Figure 2.3). Les tétraèdres sont liés les uns aux autres par leur sommet (O) de manière désorganisée (D Figure 2.3).

Le tétraèdre SiO_4 présente une symétrie T_D et comporte 3N - 6 = 9 modes fondamentaux



FIG. 2.3 – tétraèdre SiO₄ et représentation schématique d'un verre de silice. D'après [37]

de vibration². La théorie des groupes conduit à prévoir que le spectre de vibration de SiO_4 isolé ne comportera que 4 bandes : un mode symétrique d'étirement (type A), un mode de type E de déformation angulaire doublement dégénéré, un mode d'étirement triplement dégénéré F' et un mode de déformation angulaire triplement dégénéré F"³. Tous ces modes sont actifs en Raman. Dans les gels et les verres, on ne trouve pas de tétraèdres isolés, mais en forte interaction avec leurs voisins. On définit alors un groupe de site. Lorsque la symétrie de site est plus basse que celle du groupe isolé, les règles de sélection peuvent être assouplies et conduire à une levée de dégénerescence ou à une activation de bandes interdites.

Dans le cas d'un verre, il est très difficile d'attribuer exactement une bande, puisque cette dernière résulte en réalité d'un mélange de modes de vibrations dû au désordre dans le matériau. C'est pour cette raison que les raies observées dans le spectre Raman d'un gel ou d'un verre sont souvent assez larges. On arrive à s'approcher de la structure réelle en réalisant une statistique sur plusieurs configurations amorphes⁴ de plusieurs centaines d'atomes.

Dans le verre, la distribution de l'angle \widehat{SiOSi} est assez large (de 90 à 150°), ce qui autorise la présence de structures d'anneaux composés de trois, quatre, cinq tétraèdres ou plus [38] (Fig. 2.4).

La spectroscopie Raman est particulièrement intéressante pour l'étude des verres : Zarzycki [39] en résume ainsi les avantages :

- 1. «Les pics observés sont généralement bien définis, en nombre limité et souvent polarisés.
- 2. Les spectres paraissent plus simples que les spectres infrarouge et dépendent fortement de la composition.
- 3. Les basses fréquences sont facilement accessibles.

 $^{^2\}mathrm{N}$ représente ici le nombre d'atomes du tétra èdre, donc N=5

 $^{^{3}1+2+3+3=9}$

 $^{{}^{4}}$ Le lecteur pourra trouver un exemple de démarche statistique de ce type dans la partie de ce manuscript consacrée à la simulation d'une matrice de silice dopée



FIG. 2.4 – cycles à 3 et 4 tétraèdres

- 4. Les spectres sont peu sensibles aux contaminations de surface et à la présence d'eau dans l'échantillon⁵
- 5. Les échantillons étant plus massifs, on mesure plutôt les effets de volume et non ceux des films minces 6
- 6. Les mesures à haute ou basse température sont possibles»

2.3 Spectre d'un xérogel de silice et attribution des bandes de vibration

La Figure 2.5 représente le spectre Raman d'un xérogel de silice stabilisé à 850°C. Le matériau est transparent et homogène, rendant le rapport signal à bruit tout à fait satisfaisant. Comme nous l'avons écrit plus haut, les bandes sont larges puisque le gel est un solide amorphe de géométrie fractale.

Entre 100 et 1300 cm^{-1} , on observe 7 bandes de vibration :

- 1. Une bande intense et large légèrement asymétrique centrée sur 430 cm^{-1}
- 2. Deux bandes plus fines et assez intenses situées à 495 et 608 cm^{-1}
- 3. Une bande peu intense, large et asymétrique centrée autour de 800 cm^{-1}
- 4. Une bande fine et assez intense à 980 cm^{-1}
- 5. Deux bandes larges de faible intensité à 1015 et 1198 cm^{-1}

Une partie de ces bandes est due à des vibrations ω_i du réseau désordonné continu SiO_2 . Les bandes situées à 495 et 608 cm^{-1} sont, au contraire, associées à une "rupture" dans la continuité du réseau. C'est pourquoi on les appelle «bandes de défauts». De même, la bande centrée sur 980 cm^{-1} est due à l'étirement de la liaison Si-(OH) et traduit l'existence d'oxygènes non-pontants. Le tableau 2.1 résume les attributions des bandes Raman observées.

⁵Cet «avantage» peut s'avérer pénalisant si l'on veut contrôler la concentration des verres en OH.

⁶A condition de travailler en mode macroscopique

⁷Selon la théorie des cycles plans «SPR»


FIG. 2.5 – Spectre Raman d'un xerogel de silice; $\lambda_{exc} = 514.5 \ nm$

La partie basse fréquence du spectre Raman montre une diffusion importante. Il s'agit, pour une part, de l'aile droite de la bande de diffusion Rayleigh, mais également d'une diffusion quasi-élastique importante. Cette dernière est due aux pores contenus dans le xerogel et dont le diamètre -en moyenne égal à 8 nm- est inférieur à la longueur d'onde excitatrice.

La bande de vibration ω_1 située à 430 cm^{-1} associée à la déformation du réseau Si-O-Si, résulte

du mouvement de vibration d'un atome d'oxygène sur la bissectrice de l'angle \widehat{SiOSi} . Soit $\theta = \widehat{SiOSi}$. En réduisant le problème à un champ de force central et en considérant les plus proches voisins d'un réseau aléatoire continu idéal, Galeener [40] a montré que la pulsation (rad/s) de cette vibration est liée à l'angle θ par une relation de type :

$$\omega_1^2 = \frac{\kappa (1 + \cos \theta)}{m(O)} \tag{2.5}$$

où κ est la constante de force centrale supposée indépendante de θ , et m(O) la masse de l'atome d'oxygène.

On en déduit immédiatement que plus la bande ω_1 est large, plus la distribution des angles θ est large.

L'origine des bandes de défaut D_1 et D_2 font l'objet de deux théories en accord avec des faits

expérimentaux, mais qui s'affrontent quant à l'origine exacte de ces bandes Raman. La première théorie repose sur le modèle des petits cycles plans (SPR, small planar rings) et attribue les raies D_1 et D_2 à des vibrations de l'oxygène dans des cycles plans reliant respectivement quatre et

$\Delta \nu$	Nom	Vibration	Description de la vibration
cm^{-1}			
430	ω_1	$\delta Si - O - Si$	Déformation du réseau Si-O-Si
495	D_1	·	Vibration d'un cycle à 4 atomes de silicium ⁷
608	D_2		Vibration d'un cycle à 3 atomes de silicium
800	ω_3	$\delta Si - O - Si$	Déformation du réseau Si-O-Si
980		$\nu(Si - (OH))$	Élongation de la liaison Si-(OH)
1015	$\omega_4 (TO)$	TO $\nu_{as}(Si - O - Si)$	Élongation antisymétrique de Si-O-Si
			Mode Transverse Optique
1198	$\omega_4 (LO)$	$LO\nu_{as}(Si - O - Si)$	Élongation antisymétrique de Si-O-Si
			Mode Longitudinal Optique

TAB. 2.1 – Attribution des bandes Raman observées dans les xerogels de silice

trois tétraèdres SiO_4 . Ce modèle, proposé par Galeener [41] et repris par de nombreux travaux [42], a été remis à l'ordre du jour grâce à des calculs de dynamique moléculaire basés sur le premier principe de la thermodynamique [43].

Une autre approche, qui remonte elle aussi aux années 1980, consiste à conférer un caractère granulaire à la silice. C'est le modèle PCI (paracrystalline cluster interface). Les bandes de défaut sont alors attribuées à des vibrations de liaisons à la surface des agglomérats ou dans la couche intermédiaire. Dans ce modèle, D_1 est due à la vibration d'espèces Si=O arrangées périodiquement sur le plan [100] de domaines paracristallins. D_2 est alors attribuée à la vibration d'un cycle constitué de quatre atomes de silicium (et trois atomes d'oxygène), motif principal dans la zone intermédiaire et résultat d'une fusion partielle des agglomérats. Ce modèle est satisfaisant dans le cas de verres de silice obtenus à partir de particules nanométriques [44].

La bande asymétrique située à 800 cm^{-1} peut être décomposée en deux courbes de Gauss qui correspondent aux modes transverse et longitudinal optiques de la vibration ω_3 . Galeener [40] attribue cette bande à une vibration complexe impliquant l'atome de silicium (élongation Si-O) en plus de la déformation induite par la vibration de l'atome d'oxygène. La pulsation correspondante comprend donc deux termes, relatifs aux mouvements de l'oxygène et du silicium respectivement :

$$\omega_3^2 = \frac{\kappa(1+\cos\theta)}{m(O)} + \frac{4\kappa}{3c^2 M(Si)}$$
(2.6)

 ω_3 dépend donc de l'angle θ et de la constante de force κ . D'après Walrafen [45], la diminution de l'angle d'équilibre \widehat{SiOSi} est accompagnée d'une augmentation de la distance d'équilibre Si-O. Enfin, la bande à 980 cm^{-1} est due à l'élongation de la liaison Si-O dont l'oxygène est non pontant⁸. Les oxygènes non pontants sont soit contenus dans des silanols Si-OH, soit résultent

⁸un oxygène non pontant n'est impliqué que dans un seule liaison Si-O. Il rompt donc la continuité de la structure.

d'une rupture du réseau par une cation modificateur. Cette bande est intense dans le xérogel, indiquant que tous les silanols ne sont pas encore condensés en pont siloxane Si-O-Si. Cette bande est, en principe, absente du spectre d'un verre de silice pure. Logiquement, la présence de cette bande s'accompagne de raies dans la région 3000-4000 cm^{-1} , domaine de vibration des liaisons O-H. La bande très fine et intense centrée sur 3750 cm^{-1} est due aux silanols isolés, alors que les bandes plus larges vers des fréquences inférieures rendent compte de la proximité d'autres groupements hydroxyle ou de molécules d'eau avec lesquels les silanols forment des liaisons hydrogène.

2.4 Spectre d'un verre de silice

Le spectre Raman du verre de silice (Fig. 2.6) possède des points communs avec celui du gel. On y retrouve les bandes larges de vibration du réseau ω_1 , ω_3 et ω_4 ainsi que les bandes de défaut D_1 et D_2 .

On observe toutefois des différences remarquables :

1. La partie basse fréquence (BF) du spectre est différente. Les diffusions Rayleigh et quasiélastique sont moins importantes et laissent apparaître une bande assymétrique vers 60 cm^{-1} . Cet excès de diffusion Raman ne peut s'expliquer simplement par des vibrations de réseau de type ω_i . Cette bande, appelée **pic de Boson**, est considérée comme une caractéristique universelle de l'état vitreux. En effet, on ne la retrouve pas seulement dans les verres d'oxydes, mais dans l'ensemble des verres ainsi que dans les polymères vitrifiés. Il est généralement admis que la diffusion basse fréquence d'un verre comporte une petite contribution de diffusion quasiélastique due aux processus de relaxation et une bande étroitement liée au désordre dans l'échantillon. Cependant, l'origine de cette dernière bande fait encore l'objet d'études [46]. Une première explication postule le rôle du couplage anharmonique des phonons et des modes de relaxation structurale [47].

Une proposition récente formulée par Duval et son équipe et supportée par des expériences de diffusion de neutrons et de diffusions Raman [48] et Brillouin [49] n'a pas été remise en cause à ce jour. Selon Duval, l'excès dans la densité d'états -qui provoque cette diffusion en basse fréquence- est dû aux modes propres de vibration d'agrégats de taille nanométrique à des modes basse fréquence particuliers, différents des phonons, et liés à la structure non dense⁹ et désorganisée du verre [50].

Les spectres de diffusion de neutrons montrent qu'à l'échelle nanométrique, les verres sont homogènes et denses. Puisque le verre est moins dense que le cristal correspondant, il existe nécessairement des «trous» entre ces domaines homogènes. Dans le xérogel, la structure est homogène à grande distance puisque le matériau est de géométrie fractale. Il n'y a

⁹En effet, un verre est moins dense qu'un cristal de même composition

donc pas à proprement parler d'agrégats dans le xérogel. L'absence de cette bande dans le gel de silice est en accord avec cette hypothèse selon laquelle l'existence de domaines nanométriques peut être à l'origine de cette bande basse fréquence.

- 2. La bande de vibration ω_1 observée dans le gel est retrouvée dans le verre avec un élargissement sensible vers les basses fréquences. Cela implique que la distribution de l'angle θ est elle aussi plus large et déplacée vers les grands angles comme prévu par la relation 2.5
- 3. On retrouve également les bandes de défauts, mais leur intensité est beaucoup plus faible. L'évolution de ω_1 , de D_1 et de D_2 implique une réorganisation de la structure fractale.
- 4. L'assymétrie de la bande ω_3 est inversée au profit de la composante basse fréquence. Cela s'explique par la baisse de la force de répulsion -et de sa constante de force κ induite par l'augmentation de l'angle θ .
- 5. La bande de vibration associée aux oxygènes non pontants $(980cm^{-1})$ est moins intense, traduisant la poursuite de la condensation des silanols bien au delà de la gélification. On pourra parler de *condensation tardive*.

Le spectre dépolarisé du même verre de silice (Figure 2.6) témoigne de la forte polarisation de la bande de vibration ω_1 et des bandes de défauts D_1 et D_2 . Ce n'est pas le cas du pic de Boson, de la bande à 800 cm^{-1} et des bandes ω_4 que l'on retrouve dans le spectre en polarisation croisée (HV).



FIG. 2.6 – Spectre Raman VV et HV d'un verre de silice obtenu par traitement thermique d'un xerogel

Chapitre 3

Caractérisation texturale des matériaux sol-gel

Une des propriétés importantes d'un gel est sa porosité¹. En effet, une part de son volume est constitué d'aspérités vides de matière. L'usage courant veut qu'un objet poreux «laisse passer le liquide par ses pores»². Cela implique que les pores soient interconnectés les uns avec les autres et accessibles au milieu extérieur. Cette précision est d'importance dans le cadre de notre étude dans la mesure où nous envisageons de doper un gel de silice pure par imprégnation dans une solution. En pratique, on distingue deux types de porosités : la porosité *ouverte*, accessible et la porosité *fermée*, «emprisonnée» dans le matériau. L'analyse de la texture d'un échantillon repose sur l'adsorption, ou plus précisément dans notre cas, la physisorption- d'un gaz sur la surface -poreuse- d'un solide. Elle donnera donc accès à une information sur la seule porosité ouverte.

3.1 Principe de la mesure

L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. Cette dernière est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse où se trouve l'échantillon poreux maintenu à température constante, un volume précis de gaz. Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre dans le tube de l'adsorbant. En pratique, pour faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, on exprime cette pression en pression relative P/P_0 , où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz. L'appareil que nous utilisons possède une cellule de référence où P_0 est mesurée en permanence. Dans notre cas, le gaz utilisé est l'azote et l'expérience est conduite à la température de l'azote liquide, c'est à dire 77K.

¹Du Latin porus, trou

²Dictionnaire encyclopédique Larousse, 1979



FIG. 3.1 – Allure des 5 classes d'isothermes; la grandeur mesurée V représente le volume de gaz adsorbé. D'après [51]

3.2 Classement des pores

La technique de porosimétrie par adorption-desorption permet d'accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon. Il est usuel de classer les pores selon des critères de forme et de taille. Ainsi, on parlera de pores cylindriques, en feuillets ou en cou de bouteilles. De même, les pores dont la dimension caractéristique est supérieure à 500 seront qualifiés de macropores. A l'inverse, les pores de taille inférieure à 20 seront appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores : les volumes adsorbés par les pores plus petits sont associés à des valeurs faibles de P/P_0 . A contrario, les pores de plus gros diamètres conduisent à une adsorption importante pour des pressions d'équilibre plus élevées. La classification proposée par S.Brunauer, L.S et W.S. Deming et E.Teller [51] (Figure 3.1) repose sur ce principe.

Cette classification comprend 5 familles d'isothermes :

- 1. L'isotherme de Type I, ou isotherme de Langmuir, est une courbe logarithmique. Une grande quantité de gaz est adsorbée pour des pressions faibles, signifiant le caractère microporeux de l'échantillon analysé.
- 2. L'isotherme de Type II est caractéristique d'un solide non poreux ou macroporeux. Il s'agit

d'une adsorption monocouche puis multicouche.

- 3. Le Type III est rare. Il est typique de l'adsorption de vapeur d'eau à la surface d'un graphite non poreux.
- 4. Les isothermes de Type IV sont associés au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, comme en témoigne la présence de paliers à des pressions relatives élevées.
- 5. Le Type V combine les propriétés de l'isotherme de type III avec la présence de mésopores.

De même, De Boer [52] a corrélé l'allure des boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption à la forme des pores. En effet, si les isothermes de Type I, II et III sont généralement réversibles, les types IV et V montrent souvent un écart entre l'adsorption et la désorption.

3.3 Surface spécifique

La surface spécifique ou aire accessible par unité de masse est la surface développée des faces externes et des parois poreuses. Il existe plusieurs modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la théorie B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) [53] est devenue un standard. Ce modèle est basé sur trois hypothèses :

- L'enthalpie d'adsorption des molécules des couches externes est égale à l'enthalpie de liquéfaction
- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- A la pression de vapeur saturante P_0 , le nombre de couches tend vers l'infini

Dans ces conditions, Brunauer, Emmett et Teller ont explicité la relation :

$$\frac{1}{\mu(\frac{P_0}{P}-1)} = \frac{1}{\mu_{MC}C} + \frac{C-1}{\mu_{MC}C}(\frac{P}{P_0})$$
(3.1)

Où μ est la masse du gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 , C la constante B.E.T. et μ_{MC} la masse de la première monocouche adsorbée. Le tracé de $\frac{1}{\mu(\frac{P_0}{P}-1)}$ en fonction de la pression relative conduit à une droite dont la pente s et l'ordonnée à l'origine i sont liées par la relation :

$$\mu_{MC} = \frac{1}{s+i} \tag{3.2}$$

On peut retrouver la surface totale S_T en considérant la section A d'une des n molécules qui constitue une couche monomoléculaire condensée sur la surface des pores. On a

$$n = \frac{\mu_{MC}}{M} \mathcal{N} \tag{3.3}$$

et donc :

$$S_T = n \times \frac{\mu_{MC} \times \mathcal{N} \times A}{M} \tag{3.4}$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6.02310^{23}$ molécules/mole).

La méthode B.E.T. ne s'applique rigoureusement que dans le cas de mésopores, mais ce modèle est devenu un standard pour tous les matériaux.

3.4 Distribution de la taille des pores

Comme pour la détermination de la surface spécifique, il existe plusieurs modèles qui permettent d'expliciter la distribution du diamètre poreux à partir des isothermes d'adsorption et de désorption [54], [55]. En revanche, ces derniers restent très attachés à un type particulier de pores. Notre propos n'est pas de détailler ici chacun d'entre eux. En revanche, il est primordial de savoir adapter le modèle à la porosité de l'échantillon étudié (Tableau 3.1).

Méthode	Hypothèse	Cas traité
BJH	P/P_0 proche de 1	mésopores
	pore cylindrique	
DA	suit l'équation de Dubinin et Astakhov	micropores
HK	P/P_0 proche de 0	micropores
DFT	semi-empirique	quelques cas précis

TAB. 3.1 – Quelques modèles pour décrire la distribution de diamètre poreux

Chapitre 4

Verres «classiques» et verres «sol-gel»

4.1 L'état vitreux

Bien que le verre soit un matériau courant dont la fabrication est parfaitement maîtrisée¹, la définition rigoureuse de l'état vitreux est encore sujette à discussions. Depuis les travaux de Tammann qui postule en 1933 l'existence d'un état vitreux, plusieurs définitions se sont succédées. La première, reprise par Zarzycki [39], définit le verre comme

«un solide non cristallin obtenu par figeage de liquides surfondus».

Cette définition opérationnelle suppose l'emploi d'une technique de synthèse particulière et reste valable tant que le verre est effectivement obtenu par un procédé de fusion et trempe. Par la suite, d'autres modes de fabrication ont vu le jour et mettent à mal cette première définition. En effet, un verre peut également s'obtenir par figeage d'un état gazeux -pulvérisation cathodique, dépôt CVD...-, ou par désorganisation d'une phase cristalline (frittage). Enfin, il est possible d'obtenir des verres par traitement thermique de gels issus d'une phase liquide. Il est donc nécessaire d'élargir le concept initial à la notion de *désordre*. Si l'on exclut la méthode de fabrication, la définition du verre se réduit alors à

«un solide non cristallin».

Encore une fois, cette définition n'est pas satisfaisante. En effet, si les verres sont tous des solides non cristallins, il existe des solides non cristallins qui ne sont pas des verres, comme les gels. Il est alors nécessaire d'ajouter une condition d'ordre énergétique. On pourra, par exemple, discuter la stabilité interne du matériau et considérer l'excédent d'énergie induit par la trempe d'un liquide. On apporte alors une notion de *métastabilité* et de *transition vitreuse*. Une définition finale pourrait donc être la suivante :

«Le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse.»

 1 Les plus anciens objets datés en verre produits par l'homme ont été découverts en Egypte et remontent à environ 3000 ans avant notre ère.

4.1 L'état vitreux

Il nous faut ici clarifier quelques notions fondamentales.

Un cristal est un arrangement ordonné d'entités en motifs et se traduit par une structure qui donne lieu à des pics de diffraction en rayons X.

La famille des **solides non cristallins** regroupe les *amorphes* et les *verres*. Les **amorphes** sont des solides pour lesquels le désordre structural est dû à une technique de synthèse ou une action extérieure. Le terme de **verre** est réservé au matériau solide obtenu par refroidissement d'un liquide et/ou présentant les propriétés du verre.

La transition vitreuse correspond à la température où l'on observe un «coude thermodynamique», entre l'état de liquide surfondu (qui se situe en dessous de la température de fusion) et l'état vitreux. La transition vitreuse est liée aux théories de la viscosité [39] et sa température évolue en même temps que la vitesse de figeage.



FIG. 4.1 – Schéma synoptique de la transition vitreuse. D'après [39]

Ces considérations mettent en évidence la difficulté de situer les «verres sol-gel» dans ce jeu de définitions. En effet, même si le terme de «verre» pour désigner un matériau obtenu par densification d'un gel est largement accepté, le gel n'accède pas au verre par une transition vitreuse, mais par un simple réarrangement de sa structure.

4.2 Les propriétés thermo-mécaniques des verres

4.2 Les propriétés thermo-mécaniques des verres

4.2.1 Généralités

Le verre est un matériau homogène et isotrope, ce qui le rend particulièrement intéressant pour l'optique. Transparents, les verres d'oxydes présentent une dureté supérieure aux aciers usuels et une grande facilité de mise en forme. Ils peuvent avoir de nombreuses propriétés intéressantes pour la réalisation de guides d'ondes planaires [56], des verres colorés ou des matériaux pour l'optique non linéaire [57].

Les verres sont en général des matériaux fragiles : lorsque l'on applique une contrainte sur un échantillon vitreux, on observe une rupture rapide et sans déformation. Les propriétés mécaniques du verre sont évidemment très liées à la température. Aux abords de la transition vitreuse, un verre devient visco-élastique.

La durée de vie d'un matériau dépend de sa tenue à la fatigue et à la fissuration, mais aussi de sa stabilité chimique. En principe, les verres d'oxyde sont chimiquement inertes, mais les verres de silice sont sensibles aux environnements basiques (pH > 11), conduisant à l'hydrolyse du réseau. La durabilité de certains verres et leur inertie chimique justifient leur utilisation dans le stockage de déchets radioactifs ou la pharmacopée.

Il existe plusieurs grandes familles de verres :

- 1. les verres d'oxydes sont les plus usuels. On trouve dans cette famille les verres de borates B_2O_3 , les verres de phosphate ou les verres de silice SiO_2 . La suite de ce manuscrit sera exclusivement consacré à cette dernière espèce.
- 2. les verres d'halogénures parmi lesquels on trouve les verres de fluorures, spécialement dédiés aux applications dans les domaine du proche infrarouge et du visible.
- 3. Les verres de chalcogénures composés de chalcogènes (soufre, sélénium, tellure) associés à des éléments des groupes IV et V. Ces derniers présentent une bonne transparence dans l'infrarouge et sont exploités au laboratoire pour leur propriétés non linéaires induites par l'implantation de charges par polarisation thermique.

4.2.2 La notion de température fictive

Comme la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de figeage, les propriétés des verres vont elles aussi être influencées par la cinétique de figeage : les verres figés rapidement sont moins denses, ce qui correspond à une structure plus «ouverte» du liquide, autrement dit, à une température de figeage plus élevée.

Devant l'impossibilité de décrire l'état d'un verre, par essence hors équilibre, par les variables usuelles de thermodynamique, il faut introduire un paramètre qui tient compte de la configuration du liquide figé : la température fictive. Elle correspond rigoureusement à la température d'équilibre du liquide vitrifère au moment du figeage; c'est le T_G idéalisé représenté en Figure 4.1. Plus la vitesse de figeage d'un verre est grande, plus sa température fictive sera élevée et plus sa densité sera faible. Si l'on réchauffe un verre X avec une vitesse identique à sa vitesse de figeage, il est en permanence à l'état d'équilibre et on observera un T_G égal à sa température fictive \overline{T} .

La température fictive d'un verre rend compte de sa configuration. Il est attendu que la structure du verre soit influencée par ce paramètre. Mikkelsen et Galeener [58] ont mis en évidence une relation entre la température fictive et le spectre Raman d'un verre. Pour conférer à un verre une certaine température fictive, il suffit de l'exposer à cette température suffisamment longtemps pour qu'il atteigne un état d'équilibre, et par conséquent, une stabilisation complète de son spectre Raman. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre correspond au **temps de relaxation structural**. En ce qui concerne la silice, Mikkelsen *et.al.* [58] ont montré que l'intensité à l'équilibre A_{eq} de la bande située à 606 cm^{-1} est liée à l'inverse de la température fictive T par une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation ΔE égale à 0.44 eV.

$$A_{eq.} = C e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \tag{4.1}$$

où C est une constante.

Par la suite, la même équipe a mis en évidence un comportement proche de la bande située à $492cm^{-1}$, avec un temps de relaxation structurale environ deux fois plus grand et une énergie d'activation égale à 0.14 eV. Dans ce travail, les deux bandes Raman remarquables sont attribuées aux vibrations d'anneaux composés de 3 et 4 silicium.

Ce mode opératoire a été repris par Champagnon *et.al.* [59] pour prouver expérimentalement l'interconnexion des réseaux SiO_2 et GeO_2 . En effet, la relation entre les bandes remarquables du verre germanosilicate et sa température fictive ne correspond ni à SiO_2 , ni à GeO_2 , mais à un état intermédiaire.

Une approche similaire peut être conduite en s'appuyant sur la spectroscopie infrarouge [60].

Plusieurs travaux mettent en évidence des différences locales de température fictive au sein d'un même matériau. En particulier, Agarwal met en évidence des différences de \overline{T} entre la surface et le coeur d'un échantillon [61]. En outre, la relaxation en surface a tendance à être affectée par le milieu, par exemple, la vapeur d'eau accélère la relaxation des verres étudiés par Tomozawa *et. al.* [62].

4.3 Verres par voie sol-gel

4.3.1 Du gel au verre

Il est possible de traiter thermiquement un gel pour lui conférer les propriétés d'un verre. Cette conversion s'opère à «basse température» au regard de la température de fusion du verre correspondant. Pour la silice, l'état liquide est observé au delà de 1850°C, mais il suffit de traiter un xerogel à 1050°C pour obtenir sa vitrification.

Propriétés	GEL	VERRE
texture	présence de pores	pas de porosité
	surface spécifique élevée	surface spécifique très faible
densité	comprise entre 0.5 et 1.5	2.2
«brique de base»	tétraèdre SiO_4	tétraèdre SiO_4
organisation	amorphe de type fractal	amorphe désordonnée
spectre Raman	pas de bande	présence d'une bande en BF
	en basse fréquence (BF)	appelée «pic de Boson»

TAB. 4.1 - Quelques propriétés comparées d'un gel et d'un verre de silice

4.3.2 Verres classiques et verres sol-gel : vrais ou faux jumeaux ?

Pour Mackenzie, en 1982 [63], les verres obtenus par voie sol-gel et par fusion-trempe ont une structure globale nécessairement identique. Il résume ainsi les travaux de Yamane *et. al.* (1979) (Tableau 4.2)

Propriété	Verre sol-gel	Verre classique	verre sol-gel
densité	2.20	2.21	2.17
indice de réfraction n_D	1.457	1.4584	
dureté Vickers $[kg.mm^{-2}]$	680 ± 20	680-700	
coeff. de dilatation	$5.5 \ 10^{-2}$	$5.5 \ 10^{-7}$	$5.4 \ 10^{-7}$
thermique $[{}^{\mathbf{o}}\mathbf{C}^{-1}]$			
Module de Young [GPa]	71.0 ± 1.0	73.0	68.3-70.4
Module de cisaillement [GPa]	31.0 ± 5	31.4	

TAB. 4.2 – Quelques propriétés de verres sol-gel et «classique» D'après [63] et [64]

Le coefficient thermique de $5.5 \ 10^{-2} \ ^{\circ}C^{-1}$ associé au verre sol-gel est sujet à caution. Une autre référence donne cette valeur égale à $5.4 \ 10^{-7}$ [64]. Les propriétés des verres obtenus par fusion et les verres sol-gel sont très proches : les différences ne sont pas significatives. Selon Mackenzie, les écarts relevés sont de l'ordre de grandeur de ceux relevés entre deux coulées différentes dans le procédé «classique». La seule différence que l'auteur met en évidence est d'ordre financier et pratique. Du point de vue spectroscopique, Zarzycki a comparé les spectres IR d'un verre obtenu par traitement d'un gel et un verre produit par fusion. Les différences sont «mineures» et non significatives [63].

Nous nous sommes essayés à cet exercice et avons enregistré le spectre Raman de deux verres destinés à des applications optiques :

1. Un verre Heræus F300 caractérisé par un très faible taux d'impuretés et une concentration en hydroxyles inférieure à 1 ppm. Il est obtenu par oxydation de $SiCl_4$. C'est un verre très pur utilisé comme matériau de base dans la réalisation des fibres optiques dans la centrale technologique IRCICA.

2. Un verre sol-gel réalisé au cours de notre étude. Son indice de réfraction est identique à celui du verre ci-dessus, mais il contient encore environ 1000ppm d'OH.



FIG. 4.2 – Spectres Raman comparés d'un verre Herœus F 300 et d'un verre sol-gel produit au laboratoire

Les compositions de ces deux verres sont sensiblement différentes et il convient d'éviter toute conclusion trop hâtive. Néanmoins, les deux spectres représentés sur la Figure 4.2 sont assurément dissemblables :

- 1. La bande principale située à 420 cm^{-1} est plus large et décalée vers les basses fréquences dans le cas du gel vitrifié.
- 2. Les «bandes de défaut» D_1 et D_2 sont plus intenses dans le spectre du verre industriel.
- 3. On relève enfin un léger décalage en fréquence des bandes à 800 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} .

Certaines références bibliographiques [65], [66] et [67] étudient un phénomène qui semble propre aux verres obtenus par voie sol-gel : lorsqu'on les chauffe, certains verres massifs sol-gel s'opacifient et présentent des petites bulles en surface. Cé phénomène se produit lorsqu'on chauffe le matériau à des températures supérieures à 1000°C : c'est le «moussage» ou «foaming». Nous consacrons une partie de ce manuscript au comportement à haute température des verres produits dans le cadre de notre étude. Ce sera l'occasion de revenir plus en détails sur ce phénomène.

Deuxième partie

Réalisation de barreaux de silice sol-gel : Synthèse, Caractérisation et Propriétés

Introduction Contexte et enjeux

Un des objectifs de notre étude consiste à réaliser par voie sol-gel des verres de silice qui répondent aux exigences liées aux applications optiques. Le premier défi à relever est d'ordre physico-chimique. Il s'agira, dans un premier temps, de fabriquer des verres de silice de dimensions supérieures à ce qui avait déjà été réalisé par l'équipe. Ensuite, nous soulèverons le problème du moussage des verres sol-gel. Nous tenterons dans cette section de mieux comprendre et de contrôler ce phénomène. Le dernier chapitre sera spécifiquement consacré à l'ensemble des propriétés des matériaux sol-gel pour les applications optiques. Il s'agit plus précisément de réaliser des barreaux «fibrables» que l'on pourra inclure dans la composition d'une fibre microstructurée. Cette partie a mobilisé plusieurs équipes du groupe Photonique, tant au niveau de la caractérisation (profil d'indice, teneur en hydroxyle) que de la mise en œuvre de manipulations préliminaires au fibrage. L'étude de la concentration en silanols (SiOH) a également fait l'objet d'une collaboration fructueuse avec le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide.

Taille et forme des échantillons

Le savoir-faire de l'équipe dans le domaine des matériaux sol-gel avait abouti en 2002 à la réalisation de verres de silice de forme cubique de six mm d'arête. Le matériau était bien transparent et son spectre Raman tout à fait comparable à celui d'un verre commercial, mais sa synthèse rencontrait des problèmes de reproductibilité. Le premier enjeu de cette partie est d'augmenter significativement la taille de nos échantillons. Nous nous sommes, dans un premier temps, fixé comme objectif la synthèse de barreaux de 5 cm de long et 5 mm de diamètre. Plusieurs travaux ont soulevé le problème de la difficulté de la réalisation de matériaux sol-gel massifs par rapport à la fabrication de petites unités [39]. Le nœud du problème réside dans l'étape de séchage, au cours de laquelle, comme nous l'avons vu précédemment, l'évaporation du solvant hors des pores provoque des contraintes dans le gel [9].

Propriétés mécaniques et thermiques

L'objectif final de cette étude réside dans l'adéquation entre le verre de silice sol-gel et la réalisation de fibres optiques. Autrement dit, il est impératif que nos matériaux ne soient pas altérés par une température élevée (de l'ordre de 2000°C) et qu'ils aient une tenue mécanique comparable aux préformes commerciales. Si le verre sol-gel élaboré au cours des études antérieures était satisfaisant du point de vue structural, toute chauffe au delà du point de densification conduisait à un phénomène de moussage qui décourageait toute tentative d'application immédiate en optique fibrée.

Pureté et homogénéité

La synthèse de matériaux très purs est un des arguments souvent avancés en faveur des solgels. Dans notre cas, il n'est pas vain de se poser la question de la nature des impuretés et leurs effets. La notion d'impureté peut faire référence à la présence d'éléments non souhaités (métaux de transition, hydrogène...), à des défauts intrinsèques à la silice comme des lacunes d'oxygène $\equiv Si - Si \equiv$ ou, au contraire, à la présence de liaisons peroxy $\equiv Si - O - O - Si \equiv$. On trouve aussi des défauts liés à la présence d'oxygènes non pontants. Certaines de ces impuretés peuvent provenir des réactifs utilisés ou des conditions de synthèse. Ce n'est pas le cas des groupements hydroxyle OH dont la concentration est beaucoup plus liée à la silice elle-même. Les groupements OH sont à l'origine de pertes de propagation très importantes ; les pertes linéiques dues à 1 ppm d'OH dans une fibre de silice pure sont résumés dans le tableau 4.3 :

Longueur d'onde [nm]	Perte (dB/km)
2730	10 000
2212	201
1894	0.84
1383	62.7
1246	2.6
943	1.6

TAB. 4.3 – Atténuation à différentes longueurs d'onde pour 1 ppm d'OH dans une fibre de silice pure. D'après [68]

Dans une fibre optique, près de 75% des pertes sont attribuées à la diffusion Rayleigh. C'est une diffusion élastique induite par des fluctuations locales de la constante diélectrique dans la silice. Ces fluctuations peuvent être dues à un gradient de concentration des espèces ou une variation de la densité du matériau. Par exemple, des petites hétérogénéités de structure ou de composition peuvent induire des pertes importantes par diffusion. La propriété d'homogénéité a été souvent associée aux matériaux sol-gel dans la mesure où l'on postule que le mélange initial est lui-même parfaitement homogène.

Chapitre 5

Mise en oeuvre de la technique sol-gel et élaboration de gels poreux

5.1 Obtention de gels non craquelés

Notre première démarche a été de mettre en place un plan d'expérience dont on attendait qu'il conduise à une composition de sol optimale. Les paramètres du plan ont été choisis parmi ceux que la littérature décrit comme pertinents :

- Le rapport d'hydrolyse $r = \frac{n_{EAU}}{n_{Si}}$
- La nature et la quantité de catalyseur
- L'utilisation ou non d'un additif de séchage

Quatre petites boîtes de polystyrène ont été remplies des sols de différentes compositions prévues par le plan d'expérience et placées à l'étuve (température : 50°C). Les gels sont observés 15 jours plus tard et leur aspect est évalué par une note comprise entre 1 et 3 qui quantifie le degré de fissuration et l'aspect général du gel. 75% des gels à quinze jours sont fissurés et aucune composition ne semble plus favorable que les autres. Par ailleurs, nous sommes troublés par l'inhomogénéité des apparences des quatre gels au sein d'une même série. Il s'ensuit une remise en cause de notre choix des paramètres et une reconsidération du procédé. Après quelques essais, il apparaît que le choix du matériau du moule, l'homogénéité de la température dans l'étuve et la qualité de fermeture du récipient sont en fait des paramètres plus déterminants que la composition elle-même du mélange, sous réserve toutefois de demeurer dans les limites d'existence des sol et gel. Par exemple, le polystyrène est sensible à certains solvants du sol; le polypropylène et le pyrex, en revanche, conduisent à des résultats satisfaisants. En ce qui concerne l'étanchéité du moule, nous constatons que, dans un premier temps, la maturation du gel doit être poursuivie dans un récipient hermétiquement fermé, faute de quoi l'évaporation du solvant est trop rapide. Nous avons finalement choisi d'utiliser un tube à essai en pyrex de 20 cm de long et 12 mm de diamètre muni d'un bouchon.

Des expériences menées dans les tubes idoines, nous avons dégagé les principes généraux

suivants :

- Les gels élaborés avec un additif de séchage (N, N-Diméthylformamide) sont deux fois moins craquelés que les gels qui n'en contiennent pas après 1 mois à 50°C
- L'hydrolyse par un excès d'eau conduit à une gélification plus rapide et une meilleure tenue des gels dans le temps
- Lorsqu'on utilise un acide plutôt qu'une base comme catalyseur, la gélification est plus lente et le gel est plus fragile.

Le séchage représente, nous l'avons vu plus haut, l'étape critique de l'histoire d'un gel. Nous observons qu'il est primordial que la période de séchage qui précède la fin de l'opalescence soit très lente : il convient de ménager au maximum l'évaporation du solvant. Au terme du séchage, l'étape la plus critique est franchie. Néanmoins, la poursuite du traitement thermique doit être menée, elle aussi, très progressivement. Dans un premier temps, nous avons observé un programme de chauffe assez complexe :

- 1. Palier à 60°C. Cette température correspond à la température de maturation du gel
- 2. Rampe à 0.1° C.min⁻¹ entre 60 et 90°C
- 3. Palier à 90°C. Cette température correspond à une valeur intermédiaire entre la température d'évaporation du méthanol et celle de l'eau
- 4. Rampe à 0.1° C.min⁻¹ entre 90 et 120°C
- 5. Palier à 120°C. Cette température correspond à une valeur intermédiaire entre la température d'évaporation de l'eau et celle du DMF
- 6. Rampe à 0.1° C.min⁻¹ entre 120 et 180°C.
- 7. Palier à 180°C. Cette température est supérieure au point d'ébullition du DMF
- 8. Rampe à 0.1° C.min⁻¹ entre 180 et 800°C

Au terme de ce programme, la majorité des solvants est éliminée hors du système poreux et le xerogel résultant, que nous appellerons «gel Type A» est relativement stable, quoique très hygroscopique. L'inconvénient majeur de cette procédure est sa durée, 16 jours, pénalisante pour des applications pré-productives. Par ailleurs, le spectre Raman (Figure 5.1) du xerogel comporte des bandes de vibration caractéristiques des groupements alkyle (1500 cm^{-1} et 2900 cm^{-1}), témoignant du fait qu'il reste des traces de solvant (DMF, notamment) dans le gel.

Pour accélérer et rendre plus efficace l'évaporation des solvants, nous avons appliqué avec succès un traitement thermique alternatif :

- 1. Rampe à 0.1° C.min⁻¹ entre 25°C et 180°C sous vide primaire ($10^{-1}Torr$)
- 2. Palier à $180^{\circ}C$
- 3. Rampe à 0.5° C.min⁻¹ entre 180 et 850° C

Cette proposition permet d'obtenir des xerogels dont le spectre Raman ne révèle pas de présence d'organiques. Cette nouvelle technique permet en outre d'économiser 40% de temps :



FIG. 5.1 – Spectre Raman d'un xerogel de silice obtenu avec la première procédure de chauffe («Type A»), les flèches mettent en évidence bandes de vibration des groupements alkyle.

9 jours suffisent pour obtenir un xerogel à partir d'un gel fraîchement vieilli. Par ailleurs, les xerogels ainsi traités -que nous appelerons «Type B»- sont densifiables à 1000°C. Ce dernier procédé conduit les sols initiaux au stade «type B» avec un taux de réussite de près

5.2 Contrôle de la porosité

de 95% sur un groupe de 40 échantillons.

Il n'est évidemment pas spectaculaire de fabriquer une fibre de silice pure, fût-t-elle d'origine sol-gel. L'intérêt de l'utilisation de la méthode sol-gel réside dans le contrôle précis de la composition chimique du verre. L'objectif de l'équipe est de réaliser, par une technique relativement simple, une grande diversité de fibres de silice dopées. Les éléments insérés peuvent être de plusieurs natures : ions, molécules de précurseur organique pour faire des gels «hybrides», nanoparticules semiconductrices... Un des moyens envisagés pour enrichir une silice est l'immersion d'un barreau poreux dans une solution dopante avant sa complète densification. Il est donc souhaitable d'avoir une idée précise sur la texture des matériaux poreux et sur la possibilité de faire varier le diamètre moyen des pores. Par ailleurs, pour autoriser la diffusion de l'espèce dopante dans la matrice, il est impératif que les pores soient interconnectés. Pour cela, il est intéressant de produire des gels de textures différentes, en recherchant deux caractéristiques : l'ajustement de la porosité moyenne et une distribution fine du diamètre poreux. Cette partie est largement inspirée du brevet US 4,849,378 publié par Larry Hench en 1989.

Production de gels massifs ultra poreux dont la taille de pores		
est prédefinie (US 4,849,378)		
Principe de base		
Hydrolyse d'un précurseur, gélification du sol, vieillissement et séchage		
du gel		
Procédé		
-Solvant : méthanol, formamide		
-Précurseur : TMOS		
-Vieillissement à différentes températures, le gel est «tel quel» ou im-		
mergé dans une solution de vieillissement. Cette dernière peut être consti-		
tuée du solvant pur ou d'une solution de sel $(NH_4OH, NaOH, KOH,$		
HCl)		
Paramètres influents		
La température de vieillissement		
Le choix du catalyseur		
La durée du vieillissement		
La concentration en solvant dans le sol		
L'ajout d'un DCCA (Drying Control Chemical Additive) et sa nature		
La nature du sel dans la solution de vieillissement		
En règle générale, pour augmenter le diamètre moyen des		
pores, on pourra :		
1. Augmenter la concentration de formamide dans le sol		
2. Poursuivre le vieillissement du gel à plus haute tempéra-		
ture		
3. Augmenter la durée du vieillissement		
4. Augmenter le caractère basique de la solution de vieillis-		
sement		

5.2.1 Démarche expérimentale

Nous reprenons quelques uns des paramètres décrits par Hench : La nature du catalyseur, acide ou basique; l'ajout de DCCA dans le sol; le vieillissement ou non dans une solution concentrée d'ammoniaque. Nous testons également l'influence de la concentration en base dans le sol. Le matériau de référence est un gel obtenu par hydrolyse et condensation de TMOS en présence

de méthanol et de DMF (DCCA).

La gélification est catalysée par 500ppm /Si de NH_4OH et l'eau est apportée en excédent (r>4).

Désignation	Composition	immersion dans solution
	TMOS : DMF : NH_4OH	aqueuse de NH_4OH 5M
REF	1/1/500 ppm	NON
REF_i	1/1/500 ppm	OUI
AC	1/1/HCl500ppm	NON
BAS	1/1/5000 ppm	NON
DMF	1/2/500 ppm	NON
BDMF	1/2/5000 ppm	NON

TAB. 5.1 – Echantillons préparés pour l'étude «porosité»

Un petit morceau de gel vieilli à 60 °C est analysé par adsorption-désorption d'azote à 77K après dégazage à 100 °C sous vide secondaire $(10^{-6} Torr)$ pendant au moins 9 heures (une nuit).

5.2.2 Influence de la composition du sol

D'après le brevet de L.Hench, l'ajout de DCCA -formamide dans son cas, DMF dans la présente étude- doit conduire à des gels de plus grands diamètres poreux. La Figure 5.2 (a) réfute la généralisation de cet effet à l'ensemble des DCCA. Dans notre cas, en effet, une concentration deux fois supérieure en DMF dans le sol ne modifie ni le diamètre poreux moyen, ni sa distribution. En revanche, l'ajout de base (NH_4OH) tend à diminuer le diamètre poreux moyen et affiner sa distribution. La combinaison de base et de DMF conduit à une accentuation de ce phénomène. En résulte un gel dont les pores sont étroitement réparties autour de 42 Å.

5.2.3 Influence du catalyseur

Dans notre étude, nous n'avons *a priori* pas exclu la possibilité de catalyser la gélification par un acide minéral. Les gels «acides» sont plus ramifiés alors que les gels «basiques» présentent plutôt une structure agrégée [12]. L'observation des porosités de ces deux gels est en accord avec cette description. En effet, les interstices des gels acido-catalysés sont plus petits en moyenne, attestant un plus grand degré de ramification (Fig. 5.2 (b))

5.2.4 Influence de l'immersion dans une solution concentrée de base

L.Hench met en évidence l'importance de ce procédé dans le contrôle de la porosité : l'immersion d'un gel humide dans une solution basique concentrée permet d'augmenter la taille des pores. Nos résultats sont tout à fait semblables, la porosité d'un gel immergé 24 heures dans une

5.2 Contrôle de la porosité



FIG. 5.2 – Porosité comparée de gels de compositions différentes. A : REF ; B : BAS ; C : DMF ; D : BDMF (a) et Porosité comparée de gels catalysés par HCl (AC) ou NH₄OH (BAS) (b)

solution concentrée (C=5M) d'ammoniaque est déplacée vers les grands diamètres au détriment de la finesse de la distribution du diamètre poreux (Figure 5.3 (a)).



FIG. 5.3 – Porosité comparée de gels de Type B immergés ou non dans NH_4OH 5M in H_2O (REFetREF_i) (a) et Evolution de la porosité d'un gel «REF» en fonction de la température de traitement (b)

5.2.5 Influence du traitement thermique

Les gels que nous venons de présenter sont encore des gels humides et leur fragilité ne permet par l'immersion dans une solution dopante. Néanmoins, nous avons observé une certaine cohérence dans la porosité d'un gel vieilli à 60°C et un xerogel de Type B (850°C). La Figure 5.3 (b) met en perspective la porosité de gels traités à différentes températures.

5.2.6 Bilan

Grâce aux voies proposées par L.Hench, et tout en restant proches de notre protocole habituel, nous avons pu élaborer des gels de porosité variable entre 42 et 112 Å, avec une distribution fine vers les petits pores, mais plus large vers les pores de diamètre supérieur. Cette étude a été menée sur des gels «secs» qui ont passé au moins un mois à 60°C après leur gélification. Ces gels ne sont pas exploitables car trop fragiles, néanmoins, il semble que les xerogels obtenus après recuit à 850°C n'ont pas une porosité très différente des gels secs que nous venons de décrire ((b) Fig 5.3).

5.3 Caractérisation texturale et structurale des xerogels

Les xerogels poreux de Type B obtenus par le traitement thermique décrit dans le premier chapitre (page 56) constituent le matériau de départ pour le recuit de densification qui conduira au verre. C'est également à ce stade d'évolution que nous nous proposons de mettre en oeuvre une technique de dopage par immersion. A cette étape de l'étude, nous avons réalisé des barreaux de gels de silice de 8 cm de longueur et de 8 mm de diamètre. Ils présentent une légère turbidité, mais ne sont plus cassants.

5.3.1 Analyse texturale des gels de Type B

Après une étape de dégazage de 9 heures sous une pression inférieure à 10^{-6} Torr, un morceau de gel Type B est placé dans le tube d'analyse. L'isotherme d'adsorption-désorption obtenu pour le xerogel de Type B est présenté en Figure 5.4.

L'isotherme d'adsorption présente une première partie concave orientée vers l'axe des abscisses, suivie d'un palier qui se prolonge jusqu'à une pression partielle P/P_0 égale à 0.5. Le volume adsorbé rencontre alors un point d'inflexion associé à une importante phase d'adsorption avant de tendre vers une valeur proche de 500 $cm^3.g^{-1}$ à la saturation. Cette forme, caractéristique d'une isotherme de type IV selon la classification de Brunauer [51], est associée aux solides mésoporeux.

Afin de déterminer la distribution de la taille des pores, la méthode BJH est normalement appropriée à ce type de solide et les courbes qu'elle fournit sont devenus des standards dans la littérature. Néanmoins, nous avons voulu mettre ce modèle à l'épreuve en confrontant ses résultats à ceux que l'on obtient en mettant en oeuvre un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce modèle repose sur la décomposition d'un ensemble en systèmes secondaires dont on évalue les interactions par le truchement d'un potentiel effectif. Le calcul vise à déterminer la densité d'états et l'énergie totale du système. Si l'on applique ce concept à la porosité, il est possible d'assimiler chaque pore à un sous-système de taille W et de considérer la densité f(W) d'une taille de pore W donnée. On pourra écrire une relation de type :



FIG. 5.4 – Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à la surface d'un gel de silice pure de Type B

$$N(P/P_0) \propto \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(\frac{P}{P_0}, W) \times f(W) dW$$
(5.1)

où $N(P/P_0)$ sont les points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption. Cette équation traduit l'assimilation de l'isotherme d'adsorption-désorption à une combinaison d'isothermes d'un unique pore. Chacune de ces isothermes est pondérée par sa distribution f(W) relative. Les contributions sont additionnées dans la gamme de tailles considérée.

La Figure 5.5 compare les distributions de diamètre poreux obtenues par méthodes DFT et BJH. Les deux modèles conduisent à des courbes de distribution très proches et à des diamètres moyens centrés sur 80 et 97 respectivement pour les méthodes BJH et DFT. Nous sommes également en mesure de valider l'asymétrie de cette distribution. En effet, on observe dans les deux cas une «traîne» vers les petits diamètres, effet attribué à la manifestation de l'interconnectivité des pores.

La surface BET du xerogel «Type B» de silice pure est évaluée à $500 m^2 g^{-1}$. Cela signifie



FIG. 5.5 – Distribution de la taille des pores dans un échantillon de type B. Comparaison des méthodes BJH et DFT

qu'un dopage par immersion (post-dopage) est envisageable : la surface disponible est relativement importante. Cette surface BET en fait également un bon support pour des applications mettant en œuvre des processus hétérogènes après fonctionnalisation de la surface.

5.3.2 Aspect structural



FIG. 5.6 – Spectre Raman d'un gel de silice «Type B»

Nous avons déjà attribué, dans la première partie, les bandes de vibration du spectre Raman d'un xerogel de silice. Revenons sur les traits structuraux qui caractérisent le xerogel de type B.

Les bandes de défaut D_1 et D_2 sont intenses, elles représentent respectivement 6 et 11% de l'aire totale du spectre Raman pris entre 100 et 1300 cm^{-1} . L'angle d'équilibre $\theta = \widehat{SiOSi}$ a été évalué à partir de la fréquence de la vibration principale (420 cm^{-1}) grâce à la relation de Galeener [41]. On trouve $\theta = 128^{\circ}$ dans le xerogel. La distribution des angles autour de θ est assez fine, traduisant une structure «moins désordonnée» que dans le verre. Les silanols sont nombreux, comme en atteste l'intensité de la bande de vibration Si-(OH) située à 980 cm^{-1} (5.6% du spectre Raman entre 100 et 1300 cm^{-1}) et les bandes de vibration O-H dues aux silanols isolés (3750 cm^{-1}) et liés par des liaisons hydrogène (3600 cm^{-1}).

5.4 Conlusion

Le xerogel de silice, qui servira de matériau de départ pour l'obtention d'un verre, résulte d'un traitement thermique à 850°C du gel humide. Le matériau, un monolithe de plusieurs cm, est transparent, stable durant plusieurs semaines et présente une porosité élevée. La distribution des tailles de pores de ces xerogels est présentée en Figure 5.5. Le diamètre moyen des pores, mesuré par la méthode BJH, atteint 80 Angströms avec une surface BET dans la gamme 400-600 m^2/g . La densité moyenne des gels a été évaluée à 0.806 g.cm⁻³. Ce gel appelé «Gel Type B» concrétise la première étape de notre travail. Il s'agit à présent de traiter ce matériau de manière à obtenir un verre.

Chapitre 6

Densification des gels et comportement des verres à 1000^oC

Notre objectif consiste à obtenir des *verres* de silice. Cette étape requiert un traitement thermique que nous qualifierons indifféremment par la suite de «recuit de densification», de «traitement thermique de vitrification» ou plus simplement de «densification» ou encore de «vitrification». Comme nous l'avons déjà mentionné (page 53), un des obstacles à la réalisation de verres de silice par voie sol-gel est le phénomène de «moussage» du gel qui intervient juste après le passage du gel au verre. En pratique, il s'agissait de retirer immédiatement le matériau du four lorsqu'il prenait une apparence dense et transparente, faute de quoi une bulle blanche se formait au centre de l'échantillon. Dans ce chapitre, nous nous poserons la question de la nature et de l'occurence de ce phénomène et présenterons les solutions que nous avons apportées pour y remédier.

6.1 La silice expansée

6.1.1 Description

La «mousse de silice» ou silice expansée se présente comme un solide léger et blanc. Elle se caractérise par sa faible densité (environ 0.3 g.cm^{-3} , Figure 6.1) et sa texture en «éponge» : le système est en effet composé de pores visibles à l'oeil. Le phénomène lui-même est dénommé «foaming» en anglais ; en langue française, le terme de moussage est consacré à l'«introduction dans un latex [...] d'un courant d'air finement atomisé pour transformer le latex en un produit cellulaire ou spongieux»¹. Dans notre cas, la nature gazeuse de l'agent expansion est très probable et le produit résultant est de structure spongieuse, nous nous permettrons donc, dans la suite d'étendre le terme de «moussage» à la silice. Dans l'usage courant, ce phénomène est bien connu dans le cas du polystyrène, par exemple. Ce phénomène a été observé pour différentes formes de

¹D'après le Dictionnaire encyclopédique Larousse, 1979

silice : aérogels [69] et verres sol-gel [67]. La silice expansée est à l'heure actuelle utilisée comme matériau d'isolation²



FIG. 6.1 - Variations de densité d'un gel qui évolue vers une mousse de silice

Lorsque l'on chauffe brusquement un échantillon de gel à 1000° C et que l'on poursuit la chauffe, une bulle transparente se forme et grossit au centre du matériau. Lorsque l'on poursuit le chauffage, ce domaine s'opacifie et l'on peut voir un petit nuage aux frontières bien délimitées au sein de l'échantillon (étape (b) de la Figure 6.2). Le volume de la partie blanche emprisonnée dans le verre s'étend à la totalité du matériau si l'on maintient le traitement thermique à 1000° C (c). La dernière étape de l'évolution apparente de ce verre que l'on continue de chauffer conduit à la phase d'expansion : le matériau s'expanse et prend la forme d'une bulle au contour lisse et brillant (d).

Ce phénomène est décrit dans la littérature comme relevant d'un moussage de «Type I» [67]. Le moussage de Type I est observable pour des températures proches de la température de densification. Le moussage de Type II quant à lui, a lieu à des températures plus élevées (de l'ordre de 2000°C) et dépend fortement de l'atmosphère de traitement thermique.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une lame de l'échantillon (b) (Figure 6.3), révèle une macroporosité importante dans la partie opaque. Les «couloirs» de vide ont un diamètre compris entre 1 et 30 μm dans cette zone. La partie transparente est d'apparence

²Le foamglas (R) est un isolant verrier qui existe sous plusieurs formes (http://www.foamglas.fr/)



FIG. 6.2 - Évolution qualitative d'un gel de silice qui évolue vers une silice expansée. (a) : Xerogel de type B; (b) : 5 heures à $1000^{\circ}C$; (c) : 8 heures à $1000^{\circ}C$; (d) : 15 heures et plus à $1000^{\circ}C$

plus dense, mais présente tout de même quelques petites aspérités.



FIG. 6.3 – Cliché MEB de la zone frontière entre les parties transparente et opaque d'un échantillon contenant au stade (b) de la Figure 6.2

Le cliché MEB du matériau entièrement blanc (Figure 6.4) témoigne de la présence de canaux d'un diamètre compris entre 5 et 40 μm . Leur forme est assez régulière et leur section est proche d'un disque lorsque le pore n'a pas de proches voisins. Dans le cas contraire, on observe une déformation sensible de la forme des bulles, rendant probable leur coalescence pour parvenir à des tailles plus importantes.

Lorsque le traitement thermique est poursuivi, l'échantillon change de forme et prend l'apparence d'une boule. C'est à ce stade que la densité décroît de manière significative (Figure 6.1) du fait de l'augmentation du volume. La Figure 6.5 montre l'éclatement du système poreux, ne laissant place qu'à une structure étirée à l'extrème.



FIG. 6.4 - Aspect microscopique d'une silice entièrement blanche (étape (c) de la Figure 6.2)

Cette première série d'observations permet de reconstituer le mécanisme du phénomène de moussage : tout d'abord, des bulles relativement sphériques se forment au centre du verre, puis leur volume augmente par expansion propre et par coalescence avant de gagner les parties périphériques de l'échantillon. La forme des couloirs ainsi consitués et leur évolution évoque la déformation d'une bulle par l'effet d'un gaz sous pression contenu en son sein. De toute évidence, la pression atteint *in fine* une valeur suffisante pour éclater la matrice de silice et expanser sa structure.



FIG. 6.5 – Eclatement de la structure (étape (d) de la Figure 6.2)

6.1.2 Observation structurale et texturale

6.1.2.1 Analyse structurale par spectroscopie Raman

La question qui se pose alors est celle de la nature de cette «mousse». A cette fin, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour déterminer la structure de la mousse de silice. L'expérience est rendue compliquée par l'opacité du matériau, interdisant le passage du faisceau laser de part et d'autre de l'échantillon. Nous clivons donc un échantillon de silice expansée et utilisons le spectromètre en configuration microscopique. Le faisceau est focalisé sur la surface clivée et récupéré par le même obbjectif de microscope. Cette technique n'étudie qu'une zone très limitée et les spectres enregistrés sont très bruités. Nous optons finalement pour le mode macroscopique, en amenant le faisceau laser tangentiellement à la surface et en le faisant pénétrer l'échantillon de quelques centaines de micromètres. Le spectre ainsi obtenu est représenté sur la Figure 6.6



FIG. 6.6 – Spectres Raman comparés d'un verre de silice et d'une mousse de silice

Le spectre de la silice expansée est nettement moins résolu que celui du verre. Le spectre Raman de l'échantillon expansé (d) de la Figure 6.2, présente des bandes similaires à celles observées dans le spectre Raman d'un verre sol-gel. Cependant, on peut relever quelques variations entre les deux spectres :

1. Le pic de Boson est plus intense et plus étroit dans le spectre de l'échantillon expansé, ce qui indique que les interfaces des entités cohésives du modèle de Duval [49] sont mieux définies et que la distribution de taille des domaines de ces entités est plus étroite.

- 2. Les bandes D_1 et D_2 sont moins intenses dans le spectre de la mousse de silice, attestant d'une diminution de la population en motifs à 3 et 4 tétraèdres SiO₄.
- 3. La forme de la bande située à 800 cm⁻¹ est sensiblement différente pour les deux états. L'intensité de la zone des hautes fréquences (autour de 840 cm⁻¹) de cette bande diminue par rapport à la zone des fréquences plus basses (autour de 790 cm⁻¹) dans l'échantillon expansé. Ce comportement est relié à une distorsion de l'angle Si-O-Si (θ) menant à une structure dans laquelle l'angle d'équilibre θ est en moyenne plus large.
 - Toutes ces observations indiquent que l'échantillon expansé présente une structure globalement amorphe qui présente plus de tensions internes que celle du verre obtenu par voie sol-gel.

Si l'on considère la fréquence de la bande principale ω_1 , il est possible de remonter à l'angle d'équilibre $\widehat{SiOSi} = \theta$ grâce à la relation présentée en première partie. L'asymétrie de la bande principale ω_1 impose une décomposition de cette bande en deux courbes de Gauss. Nous avons évalué la valeur de ω_1 en considérant le barycentre de la bande asymétrique. On trouve alors pour la silice expansée $\bar{\nu} = 397.2 \ cm^{-1}$ et $\theta = 131^{\circ}$.

La spectroscopie Raman indique des différences sensibles au niveau de la structure, il est impossible de conclure à un changement radical de la nature de la silice. La mousse présente toutes les caractéristiques de base d'un verre. Nous en concluons donc qu'il demeure de nature vitreuse au niveau macroscopique.

6.1.2.2 Analyse texturale

Une des caractéristiques les plus immédiates de la mousse de silice est son caractère expansé. Une étude de sa porosité s'impose donc naturellement. Comme pour le gel de silice, nous avons analysé un morceau de mousse (stade (d) de la Figure 6.2).

La forme de la courbe d'adsorption correspond à un isotherme de type IV selon la classification de Brunauer [51], forme caractéristique des solides mésoporeux. Les valeurs du volume physisorbé sont très faibles au regard des résultats observés sur un xérogel de Type B, indiquant une porosité peu significative. La surface BET est évaluée à $3.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La distribution de la taille des pores, déterminée par la méthode BJH, confirme la faible physisorption d'azote (Figure 6.8). Les quelques pores observés sont des mésopores de 50Å.

Nous venons de mettre en évidence la quasi absence de porosité dans la silice expansée. Au vu des clichés obtenus par microscopie électronique, ce résultat peut sembler paradoxal. Le paradoxe est levé si l'on se rappelle les conditions de physisorption : il est nécessaire que le système soit *accessible* au gaz et autorise, par sa porosité, une ou plusieurs couches monomoléculaires à venir se condenser à la surface des pores. Visiblement, la surface analysée est parfaitement lisse, plus précisément, les bulles que l'on observe sur les clichés sont tapissées d'un matériau non poreux. Ce dernier est, d'après le spectre Raman global, de nature vitreuse. On pourra donc définir précisement la silice expansée comme **«un matériau peu dense de structure spongieuse dont la partie solide est du verre de silice non poreux»**.



FIG. 6.7 – Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur un morceau de silice expansée

6.1.3 Etude du moussage par spectroscopie infrarouge (IR)

Préambule : Mesure de la teneur en OH par absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) repose sur l'absorption par l'échantillon de certaines fréquences d'une lumière blanche qui l'éclaire. En mode «transmission» le réseau tournant permet un balayage en longueur d'onde du faisceau qui traverse l'échantillon d'intensité I. La lumière récupérée est alors comparée au faisceau de référence d'intensité I_0 . La transmittance se définit par le ratio $\frac{I}{I_0}(0 \le T \le 1)$ et l'absorbance A par :

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} \tag{6.1}$$

La loi de Lambert et Beer explicite l'absorption d'un rayonnement par une longueur l d'échantillon :

$$A = \epsilon.l.C \tag{6.2}$$

où C est la concentration en espèce absorbante dans le milieu traversé $[mol.L^{-1}]$ et ϵ le coefficient d'extinction molaire de l'échantillon $[L.mol^{-1}.cm^{-1}]$. Le paramètre ϵ inclut le nombre d'Avogadro et la section efficace d'absorption de l'échantillon, elle est propre à un milieu absorbant.


FIG. 6.8 - Distribution de la taille des pores dans une mousse de silice

L'usage veut que l'on exprime la teneur en hydroxyles d'un échantillon en ppm massiques 3 :

$$[OH]_{ppm} = 10^3 \frac{[OH]_{mol.l^{-1}} \times M_{OH}}{\rho_{verre}}$$
(6.3)

où

- M_{OH} est la masse molaire d'un groupement hydroxyle, égale à 17.01 $g.mol^{-1}$
- ρ_{verre} est la masse volumique du verre de silice. $\rho_{verre} = 2.2g.cm^{-3}$ dans les verres de silice classiques et mesurée à 2.05 $g.cm^{-3}$ dans les verres sol-gel
- $[OH]_{mol,l^{-1}}$ est la concentration molaire des OH dans le verre; cette grandeur correspond au «C» de l'équation de Lambert et Beer.
- Le facteur 10^3 vient de l'unité recherchée (ppm (× 10^6)) et de l'homogénéisation des litres et des centimètres cubes

En explicitant la concentration $[OH]_{mol,l^{-1}}$ par l'équation de Beer et Lambert (6.2), la relation 6.3 devient :

$$[OH]_{ppm} = 10^3 \frac{A \times M_{OH}}{\rho_{verre} \times l \times \epsilon}$$
(6.4)

³parties par million, soit $\mu g.L^{-1}$

Nous avons abordé cette étude selon deux approches. Dans un premier temps, nous avons enregistré le spectre IR en transmission de la silice expansée (étape (d) de la Figure 6.2 page 66). Nous avons broyé cette mousse de silice avec de l'acétone pure dans un mortier refroidi à 5° C de façon à ne pas fritter le matériau ni modifier sa structure interne. La poudre est ensuite placée dans une étuve thermostatée à 60° C pendant 10 heures, puis mélangée avec du bromure de potassium KBr sec et pressé en une pastille. Le spectre IR de la silice expansée est représenté en Figure 6.9.



FIG. 6.9 – Spectre IR en transmission d'une pastille de poudre de silice expansée diluée dans du KBr

Les bandes de vibrations centrées sur 461 et 795 cm^{-1} ont été attribuées par Bell en 1968 [70]. Elles correspondent respectivement à une torsion et une déformation plane (cisaillement) de l'angle Si-O-Si. Les bandes centrées autour de 1100 cm^{-1} sont dues à l'élongation asymétrique du pont Si-O-Si. Cette vibration est dégénérée en un mode transverse optique (TO) (1050 cm^{-1}) et longitudinal optique (LO) (1200 cm^{-1}) du fait des interactions coulombiennes au sein du réseau. Les pics observés à 1595 et 3500 cm^{-1} sont respectivement dues à une déformation plane de l'angle H-O-H et une élongation symétrique de H-O-H dans l'eau moléculaire. Les pics situés autour de 1715, 2850, 2924 et 2960 cm^{-1} sont ici attribuées à une pollution liée au mode de préparation de l'échantillon. Bien que des composants organiques aient été ajoutés au mélange

6.1 La silice expansée

comme solvant et agent de séchage, nous excluons qu'ils puissent être à l'origine de ces bandes et entrent dans la composition du gaz d'expansion. En effet, le spectre IR du xerogel de départ est exempt de traces de composés organiques.

Comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie IR indique que la silice expansée a une structure proche de celle d'un verre de silice. Elle met en outre en évidence la présence d'eau moléculaire au sein du matériau, d'où l'hypothèse selon laquelle le gaz qui provoque l'expansion du matériau pourrait être de la vapeur d'eau.

Notre deuxième approche repose sur l'étude de différents points de référence du matériau qui contient un «nuage» de mousse en son centre. Le cliché de ce matériau, qui correspond à l'étape (b) décrite plus haut (Figure 6.2 Page 66), est représenté en Figure 6.10.



FIG. 6.10 – cliché MEB d'un échantillon de silice partiellement opaque

Au centre de l'échantillon (zone Z_1 dans la figure 6.10), le système poreux, visible à l'œil, est responsable de l'aspect opaque du monolithe. La distribution du diamètre des pores a été estimée à 2-100 microns d'après les micrographies MEB. La zone Z_4 concerne la couronne extérieure et correspond à un matériau dense sans aspérités. Entre ces deux zones, on peut également désigner un domaine Z_3 qui correspond à un état intermédiaire et une zone frontière Z_2 (Figure 6.10). L'organisation de ces zones est en accord avec la description par Matsuyama d'un gaz diffusant vers l'extérieur et piégé au sein de la structure [67] pour rendre compte du foaming dans des verres contenant des groupements hydroxyle. Un gaz est piégé dans la matrice et gonfle les pores quand la pression augmente sous l'effet du traitement thermique.

Chacune de ces zones a été analysée par spectroscopie IR, particulièrement dans la gamme de

fréquences comprise entre 3000 et 4000 cm^{-1} . Les spectres infrarouge de ces différents domaines, opaques ou non, ont été enregistrés en utilisant un faisceau infrarouge dont le diametre est égal à 1 mm pour observer sélectivement différentes zones.



FIG. 6.11 – Spectres IR enregistrés en transmission à travers les différentes zones d'un échantillon partiellement expansé

Chaque spectre IR présenté sur la Figure 6.11 a été déconvolué en courbes de Gauss dont les paramètres A, x_c et w ont été ajustés pour correspondre au mieux aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés Figure (6.12). Nous avons fixé le nombre de courbes de Gauss à cinq au maximum de façon à ce que les composantes spectrales puissent être attribuées à une espèce vibrante.

La bande large centrée à 3400 cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration O-H de l'eau moléculaire [71]. La bande centrée autour de 3620 cm⁻¹ peut être attribuée aux vibrations O-H des groupes Si-OH engagés dans des liaisons hydrogène avec les ponts Si-O-Si et des paires de groupements hydroxyle liés par des liaisons H en configuration linéaire [72]. La composante centrée

fréquence (nombre d'onde)	Attribution	Espèce
(cm^{-1})		
3400	$\nu_S(H-O-H)$	eau
3620	$\nu(O-H)$	Silanol SiOH H-lié
3675	$\nu(O-H)$	Silanol SiOH
3740	$\nu(O-H)$	Silanols terminaux
3748	$\nu(O-H)$	Silanols isolés

à 3675 cm⁻¹ est due aux groupes Si-OH faiblement liés aux oxygènes pontants. Les deux pics à 3740 et 3748 cm⁻¹ sont observés seulement dans Z_4 et ont été attribués par Takei *et al.* [73] aux hydroxyles géminaux et aux Si-OH isolés, respectivement. Dans les zones Z_1 et Z_2 , deux pics respectivement à 2850 et 2920 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations C-H de groupes alkyle.

Du point de vue qualitatif, les bandes de vibrations dont les fréquences sont comprises entre 3000 et 4000 cm^{-1} diffèrent sensiblement selon les zones étudiées (Figure 6.12).

- La zone Z_1 se caractérise par trois bandes de vibration d'espèces contenant une liaison hydroxyle. Parmi ces fréquences, une bande intense centrée sur 3377 cm^{-1} atteste de la présence d'eau moléculaire dans la partie centrale de l'échantillon. On trouve également des OH plus ou moins liés contenus dans des groupements silanols, responsables de deux pics d'absorption à 3615 et 3673 cm^{-1} .
- Dans la zone Z_2 , la bande de vibration de l'eau (3374 cm^{-1}) est beaucoup plus faible; en revanche, les silanols H-liés sont plus représentés à 3618 et 3675 cm^{-1} .
- La zone Z_3 se caractérise par l'absence d'eau et une plus faible teneur en silanol comme le montre la diminution de l'intensité des bandes de vibration centrées sur 3626 et 3677 cm^{-1} .
- Enfin, la part des hydroxyles liés est fortement amoindrie dans la couronne externe de l'échantillon, la bande à 3671 cm^{-1} est en effet associée à une absorbance de 0.4. En revanche, on assiste à l'émergence de silanols isolés, trop éloignés les uns des autres pour établir des liaisons hydrogène. Nous n'avons pas trouvé la valeur du coefficient d'extinction pour cette vibration dans la littérature, aussi, pour évaluer la teneur en OH, nous nous limiterons, comme précédemment, à la procédure usuelle qui consiste à considérer l'absorbance à 3670 cm^{-1} .

Le Tableau 6.1 présente les valeurs de concentration en hydroxyles obtenues grâce à la relation 6.4 à partir de l'absorbance des bandes situées à 3400 et 3670 cm^{-1} dans les quatre zones de l'échantillon B avec $\epsilon_{3670} = 77.5 L mol^{-1} cm^{-1}$ et $\epsilon_{3400} = 81 L mol^{-1} cm^{-1}$. Le taux d'eau diminue drastiquement lorsque l'on s'éloigne du centre opaque alors que la concentration des groupements hydroxyle atteint un maximum à Z_2 avant de diminuer graduellement jusqu'à environ 300 ppm au bord de l'échantillon. La zone Z_4 est la seule zone où sont détectés des silanols de surface isolés. L'évolution globale de toutes les espèces contenant des OH suit un profil de



FIG. 6.12 – Spectres IR décomposés à travers les différentes zones d'un échantillon partiellement expansé

diminution considérable en fonction de la distance à partir du centre, ce qui corrobore le modèle de la diffusion de gaz.

Ces résultats indiquent que le niveau de moussage est clairement relié à la quantité d'eau moléculaire dans le matériau. A la fin du processus de moussage (matériau expansé), seule l'eau contribue aux vibrations OH observées dans le spectre de la Figure 6.9. En combinant les apports des deux approches, il apparaît que la polycondensation des silanols résiduels contenus dans le xerogel produit de l'eau que l'on observe dans la silice expansée. Dans ce dernier matériau, en outre, on ne retrouve pas de silanols.

Zone considérée	Teneur en eau	Teneur en hydroxyles
	[ppm]	[ppm]
Z_1	7500	8400
Z_2	1700	8600
Z_3	0	5600
Z_4	0	315

TAB. 6.1 - Concentration en espèces contenant des hydroxyles dans la silice

6.1.4 Observations MET et analyse fine de la silice expansée

Une fine lame de l'échantillon référencé en (c) sur la Figure 6.2 page 66 a été clivée et observée par microscopie électronique en transmission (MET). Les résultats tendent à confirmer la structure observée en MEB : une porosité sphérique séparée par des murs de verre dense. Néanmoins, cette technique a permis de mettre en évidence des «grains» sur la surface des cavités. Le mode de préparation de l'échantillon n'autorise pas l'interprétation du nombre de grains; en effet, il est possible que quelques uns de ces grains aient été arrachés au cours de la préparation de l'échantilon. Afin d'éprouver la nature de ces grains, nous avons défocalisé le faisceau d'électrons de façon à obtenir de clichés de diffraction électronique. Nous avons observé trois cas de figure :



FIG. 6.13 – Cliché MET d'un agrégat emprisonné dans un pore

- la Figure 6.13 montre quelque agrégats submicrométriques de grains de β -tridymite insérés dans des pores micrométriques
- de grands cristaux micrométriques d' α -cristobalite ont été observés dans quelques parties des bords de l'échantillon (Figure 6.14). Il apparaît que ce type de grain est présent dans les pores larges (>10 microns).
- La Figure 6.15 montre une coupe de la paroi de silice qui tapisse les «bulles» de la silice expansée. La structure en surface n'est pas homogène, on distingue des grains sombres sur une bande d'environ 500 nm d'épaisseur. Le cliché de diffraction correspondant indique la coexistence d'une phase amorphe et une phase cristalline, la β - tridymite.

La mousse de silice contient donc des cristallites de différentes formes et tailles, comprises,



FIG. 6.14 - Cliché MET d'un grain de cristobalite

d'après ce que nous avons observé, entre 50 nm et quelques micromètres. Le mode de formation de ces objets et leurs connections ne sont pas triviaux. Un des paramètres qui pourrait contribuer à éclaircir ce point est la pression d'eau à l'intérieur des pores. Nous estimons grossièrement que cette pression peut dépasser 10 atm, ce qui rend possibles des synthèses de type hydrothermal. Cette observation nous amène à nuancer notre première hypothèse selon laquelle la silice expansée est un matériau vitreux. Les résultats ne sont néanmoins pas contradictoires, dans la mesure où les précédentes méthodes d'investigation (spectroscopies IR, Raman et porosimétrie) ne donnent accès qu'à des indications moyennées par l'ensemble de l'échantillon et que les domaines cristallins constituent une part largement minoritaire dans l'échantillon.

6.1.5 Bilan et Discussion autour de la silice expansée

L'observation des clichés MEB et l'analyse par spectroscopie infrarouge de matériaux sujets au phénomène de moussage nous amènent à proposer le scénario suivant : les silanols, très présents dans le xerogel et dans le verre de silice sol-gel, se condensent à haute température (1000°C) pour achever l'enchevêtrement de la structure ...Si-O-Si... Cette réaction, que nous dénommerons polycondensation tardive dans la mesure où elle n'intervient que dans la phase ultime de la densification et non au moment de la formation du gel, produit de la vapeur d'eau qui se retrouve dans les pores du xerogel. La température induit une augmentation de la pression dans les pores et provoque une expansion du réseau poreux, puis de l'échantillon dans sa totalité.

Parallèlement, la densification engage une réorganisation des tétraèdres SiO_4 et conduit à la destruction de l'édifice poreux. La vapeur d'eau peut s'évacuer par diffusion hors de l'échantillon



FIG. 6.15 - Cliché en coupe d'une membrane de la silice expansée

jusqu'à ce que la porosité s'effondre localement. A ce stade, les bulles ne peuvent plus s'évacuer du fait de la fermeture des pores et la pression d'eau atteint des valeurs suffisantes pour gonfler les bulles, entraîner leur coalescence et modifier la matrice en lui conférant une structure en éponge. Cet état n'est pas définitif, dans la mesure où les microcristallites formées sous l'effet de la pression d'eau sont susceptibles d'entrer dans un processus de nucléation et croissance pour conduire à un cristal énergétiquement plus favorisé. Nous n'avons toutefois pas pu observer de forme cristalline macroscopique en prolongeant la chauffe de 20 heures après obtention du stade expansé.

D'après ce que nous venons de voir, nous pouvons isoler quelques acteurs de ce phénomène :

- La porosité initiale du xerogel est indispensable à la formation de bulles. On trouve dans la littérature des limitations quant à la taille des pores. Le moussage était réputé impossible pour des pores de départ supérieurs à 20Å[65]. Dans notre cas, il est obtenu pour des gels dont la taille moyenne des pores est égale à 80 Å.
- La teneur en hydroxyles doit être suffisamment élevée pour pouvoir former la quantité d'eau nécessaire à l'établissement d'une pression dans les pores susceptible de déformer la matrice vitreuse.
- Le caractère brutal de l'apport de chaleur favorise le moussage d'un gel. Ce paramètre avait été cité par Kurumada *et al.* [65]

Il est possible de considérer le moussage comme un des résultats de l'effet de deux phénomènes en compétition : la densification du matériau et la diffusion de la vapeur d'eau hors de l'échantillon. Dans ce cas, une des voies les plus immédiates de s'affranchir du phénomène de moussage consisterait à adoucir les conditions thermiques de recuit de densification. On pourra envisager également de diminuer la concentration en hydroxyles dans le xerogel qui évolue vers le verre.

6.2 Verre obtenu par voie sol-gel

Le matériau de départ pour l'obtention d'un verre de silice sol-gel est le xerogel de Type B décrit en page 60 de cette partie. Contrairement au protocole de traitement thermique brusque à 1000° C qui a abouti à la mousse de silice que nous venons de décrire, nous nous attachons ici à chauffer progressivement l'échantillon et à ne pas lui imposer de brusque changement de température. De cette façon, nous espérons laisser le temps à l'eau produite par la polycondensation tardive des silanols de s'évacuer hors du monolithe. Dans cette section, nous chauffons l'échantillon de xerogel à 1000° C en suivant une rampe de 20° C/min. Le xerogel et les échantillons successifs de gels en cours de densification sont manipulés avec précaution (étuve, utilisation de dessicant) pour éviter une réhydratation du matériau en cours de vitrification.

6.2.1 Du gel au verre : densité et structure

Le passage du gel au verre est souvent désigné par le terme de *densification*, ce choix n'est pas fortuit, car ce processus s'accompagne d'un accroissement significatif de la densité apparente du gel. L'augmentation de la densité est due à une décroissance importante du volume de l'échantillon accompagné d'une diminution modérée de la masse. On parlera de contraction ou de *shrinkage* en anglais.

Le taux de contraction est lié à la vitesse de la montée en température lors du traitement thermique [74] et la densification s'accompagne d'un accroissement de la microdureté [75]. Scherer [10] résume ainsi les paramètres qui contribuent à la contraction du gel au cours de sa densification :

- 1. la contraction capillaire
- 2. la condensation
- 3. la relaxation structurale
- 4. l'«agglomération visqueuse»⁴

Nous avons mesuré la densité apparente des échantillons par un simple rapport masse/volume. Les échantillons sont pesés avec une précision de 10^{-4} grammes. Néanmoins, il convient d'ajouter à l'incertitude liée à la mesure de la masse de l'échantillon, une erreur due à la réhydratation des gels au cours de la pesée. Nous avons en effet observé un accroissement de masse de 3% lorsque un échantillon de silice poreux est laissé à l'air pendant 10 heures. Les échantillons sont cylindriques, l'évaluation de leur volume est donc très simple. Le diamètre et la longueur du matériau est mesuré avec une précision de 10^{-3} cm. La Figure 6.16 résume l'évolution de la densité apparente d'un gel au cours de sa densification.

⁴Ce terme vise à traduire la notion de «viscous sintering»



FIG. 6.16 – Evolution de la densité d'un gel en cours de densification

Globalement, la densité croît jusqu'à atteindre la valeur de 2.08 $g.cm^{-3}$. Cette dernière est légèrement plus basse (-5.5%) que celle d'un verre de silice classique. Cette différence est classique dans le cas d'un verre obtenu par voie sol-gel : Kinowski *et al.* [76] reportent une valeur finale de 2.08 $g.cm^{-3}$ et Araújo *et al.* [74] annoncent une valeur «proche de 2.1 $g.cm^{-3}$ ». Cet écart peut être imputable à deux effets : soit le verre sol-gel présente une porosité, ouverte ou non, soit la structure d'un verre sol-gel est moins enchevêtrée, moins dense que celle d'un verre classique.

Un des points intéressants de cette courbe de densité est le décrochement qu'elle rencontre entre 9 et 10 heures. En effet, la densité apparente est évaluée à $1.7g.cm^{-3}$ après neuf heures de traitement et s'élève à $2.0g.cm^{-3}$ après une heure supplémentaire de chauffe. Entre quatre et sept heures de traitement thermique, l'évolution de la densité est linéaire, puis la pente diminue et un pseudo-palier est atteint après huit heures de recuit. Entre neuf et dix heures de traitement, la densité augmente de façon drastique, puis se stabilise vers sa valeur finale. A notre connaissance, aucune donnée expérimentale ne présente une allure semblable. En revanche, il est connu qu'au cours de la contraction du gel, un phénomène d'agglomération a lieu, qui correspond à une élévation de la viscosité et un effondrement de l'organisation poreuse. Il est possible que ce phénomène se produise dans un intervalle de temps relativement court, et que son observation ici soit le fait d'une bonne synchronisation entre l'évolution du gel et le programme de recuitcaractérisation. On peut aussi formuler l'hypothèse selon laquelle cette irrégularité reflète le phénomène de relaxation dans la structure évoqué par Chmel [75]

La Figure 6.16 montre les spectres Raman correspondant aux bornes du décrochement. Les

deux spectres ne diffèrent que par l'intensité de la bande basse fréquence que nous avons appelée plus haut pic de Boson. L'intensification du pic de Boson peut s'interpréter, selon le modèle de Duval [48], par une densification des domaines cohésifs nanométriques.



FIG. 6.17 – Evolution du spectre Raman d'un xerogel au cours de sa densification

La Figure 6.17 retrace l'évolution du spectre Raman du gel de Type B qui évolue vers un verre de silice. Il est remarquable de noter que le pic de Boson est observé bien avant l'obtention d'un matériau de densité comparable à celle d'un verre classique. Dressons un bilan rapide des évolutions spectrales :

- 1. La bande de vibration principale ω_1 s'élargit vers les basses fréquences, traduisant un accroissement de l'angle d'équilibre \widehat{SiOSi} . On trouve $\widehat{SiOSi} = 128^{\circ}$ dans le gel Type B et $\widehat{SiOSi} = 130.4^{\circ}$ dans le verre grâce à la relation de Galeener [41].
- 2. L'intensité des bandes de défaut D_1 et D_2 diminue. En particulier, l'aire de D_2 représente 11.6% de l'aire totale du spectre du xerogel et seulement 0.8% dans le spectre Raman du verre de silice. L'aire relative de D_1 , de son côté, passe de 6 à 4.3%. La densification s'accompagne d'une diminution des petits cycles au profit de chaînes plus ramifiées et plus stables.
- 3. La bande de vibration des silanols située à 980 cm^{-1} disparaît, accompagnant la polycondensation tardive des oxygènes non pontants.

- 4. La bande centrée sur 800 cm^{-1} se déforme au profit de sa composante transverse optique. Cette évolution est en accord avec l'accroissement de l'angle d'équilibre \widehat{SiOSi} .
- 5. Le pic de Boson se forme après 8 heures de traitement thermique et sa fréquence n'est pas modifiée au cours du temps. A l'inverse, son intensité augmente, comme nous l'avons déjà évoqué.

6.2.2 Du gel au verre du point de vue textural

Lorsque un xerogel poreux subit un traitement thermique de densification, son système poreux s'effondre de manière à ce que la structure finale soit plus compacte. L'analyse de la porosité d'un gel qui évolue vers l'état vitreux montre, dans un premier temps, une réducation significative du diamètre poreux, puis une phase de réduction de volume poreux à taille de pores constante.

Chapitre 7

Contrôle de la teneur en hydroxyle des barreaux de verres de silice sol-gel

Nous venons de décrire la préparation de verres non craquelés et relativement stables en température. Néanmoins, nous verrons dans cette partie que les caractéristiques de ces verres ne sont pas satisfaisantes du point de vue des applications optiques envisagées. En particulier, la présence de groupements OH, qui absorbent dans le domaine de l'infrarouge et du proche infrarouge, induit des pertes linéiques importantes dans les fibres optiques¹.

A l'heure actuelle, certaines préformes commerciales affichent des taux d'OH très faibles, de l'ordre du ppm ou même, pour certains matériaux, de la dizaine de ppb. S'ils n'ont pas subit de traitement spécifique, les verres sol-gel, à l'inverse, présentent l'inconvénient de contenir naturellement beaucoup d'OH, sous forme d'eau résiduelle ou de silanols Si-OH en interaction plus ou moins forte. Il est donc indispensable, avant d'envisager toute utilisation, de déshydroxyler et déshydrater nos matériaux.

Dans un premier temps, nous avons entrepris un traitement thermique sous vide à l'approche de la densification. Cette expérience, qui ne requiert aucun équipement exceptionnel, est justifiée par l'avantage que peut représenter l'accélération des ultimes réactions de polycondensation. Activés par la chaleur, les silanols du gel se condensent pour former des molécules d'eau à haute température.

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \rightleftharpoons \equiv Si - O - Si \equiv +H_2O \tag{7.1}$$

Le fait d'imposer une dépression entraîne un départ des produits de condensation, ce qui favorise la réaction dans le sens gauche \rightarrow droite.

Il est également bien connu qu'un traitement thermique sous atmosphère gazeuxe appropriée

¹Les pertes à 1390 nm sont estimées à 60dB par km pour une concentration en OH de 1 ppm.

 $(Cl_2, F_2...)$ permet d'éliminer les groupements hydroxyle de la silice, entre autres matériaux. Dans ce but, nous avons envisagé de traiter nos xerogels sous flux de gaz chloré. Nous avons pu tester ce procédé sur des matériaux de notre fabrication.

7.1 Protocole d'essais

Dans un premier temps, nous avons cherché à réduire les quantités de silanols SiOH en imposant à nos échantillons une densification sous vide à 900°C. Dans un second temps, nous présenterons le traitement thermique de la silice sous flux chloré. Ce dernier traitement a déjà été appliqué avec succès sur d'auters matériaux [69], [77] et requiert, comme point de départ, un matériau poreux. Nous utiliserons à cette fin le xerogel stabilisé «Type B» déjà décrit page 56. Le tableau 7.1 décrit les quatre échantillons associés à différents essais de deshydratation/deshydroxylation.

Référence de l'échantillon	Traitement
vide900	900°C sous vide I
air900	$900^{\circ}C$ sous air
chlore1	déshydratation procédé N ^o 1
chlore2	dés hydratation procédé $\mathrm{N}^{\mathrm{o}}2$

TAB. 7.1 – Résumé des échantillons pour les tests de déshydratation/déshydroxylation

Les échantillons vide900 et air900 sont amenés à leur températures respectives par une rampe progressive sous vide primaire $(10^{-1} - 10^{-2} Torr)$ dans le premier cas et dans un tube de silice ouvert dans le second.

Les figures 7.1 et 7.2 reprennent les différentes étapes de la déshydratation-densification des gels de silice pour les deux procédés mentionnés dans le tableau 7.1.

7.1 Protocole d'essais



FIG. 7.1 – Programme de chauffe/chloration correspondant au traitement de l'échantillon chlore1



 ${\it FIG.~7.2-Programme~de~chauffe/chloration~correspondant~au~traitement~de~l'échantillon~chlore2}$

7.2 Résultats et discussion

7.2.1 Le rôle du traitement sous vide



FIG. 7.3 – Spectre IR de la région de vibration des OH dans l'échantillon air900

Nous avons comparé la teneur en hydroxyles de deux xerogels stables, référencés dans le tableau 7.1 par air900 et vide900. Les figures 7.3 et 7.4 montrent la région de nombre d'onde 3000-4000 cm^{-1} de leurs spectres IR respectifs. Le motif principal est une bande de vibration asymétrique dont le maximum est situé à 3673 cm^{-1} .



FIG. 7.4 - Spectre IR de la région de vibration des OH dans l'échantillon vide900

Les deux spectres possèdent une bande principale de vibration de forme identique : les OH

Nombre d'onde cm^{-1}	Forme de la bande	Attribution
~ 3400	bande très large	ν_{H_2O}
3600 - 3610	épaulement	ν_{OH} dans des SiOH
		liés par liaisons H
3673 ± 3		ν_{OH} dans SiOH terminaux
3740	bande intense	ν_{OH} dans SiOH isolés

TAB. 7.2 – Attribution des pr
ncipales bandes de vibration des espèces contenant des OH dans l'interval
le spectral 3000-4000 cm^{-1}

présents dans ces deux échantillons sont contenus dans des groupements silanols SiOH, suffisamment nombreux et proches² les uns des autres pour établir entre eux des de type liaison hydrogène (Tableau 7.2). L'exploitation de l'équation 6.4 conduit à des concentrations en hydroxyles de 5689 et 3780 ppm d'OH respectivement pour les échantillons air900 et vide900. Le traitement sous vide ne permet pas d'éliminer les silanols, ni de changer leur environnement. Néanmoins, il conduit à une diminution d'un tiers de leur teneur massique.

7.2.2 La déshydratation des xerogels par traitement thermique sous flux de gaz chloré

Le spectre infrarouge d'un xerogel de Type B comporte une bande large dont la base couvre les nombres d'onde compris entre 3000 et 4000 cm^{-1} . Le spectre présenté sur la Figure 7.5 (a) est enregistré sur un échantillon de grande épaisseur, ce qui explique la saturation des pics observés. La gamme des fréquences absorbées montre toutefois la présence d'eau libre, d'eau liée à des silanols par des liaisons hydrogène et de silanols liés par liaisons hydrogène et de silanols isolés.

Un traitement de densification sous air conduit à un matériau vitreux conforme, du point de vue structural, à un verre de silice classique³. La caractéristique spectrale d'un tel verre est donnée en Figure 7.5 (b). La bande de vibration des espèces contenant des OH est plus étroite que pour le xerogel, ce qui atteste de la diminution de la concentration en silanols et l'élimination de l'eau par le traitement thermique de densification.

Le premier traitement sous flux de gaz chloré conduit à l'échantillon chlore1. A l'issue de ce test, l'échantillon était encore légèrement trouble, signe que la densification n'était pas complète. Le barreau a alors subi une succession de montées en température/refroidissements jusqu'à ce

²Les silanols voisins sont de deux natures; soit ils sont liés au même atome de silicium, on parlera de silanols géminaux, soit ils appartiennent à deux Si voisins, ce sont alors des silanols vicinaux.

³Ce verre sol-gel stable à 1000°C est décrit plus avant dans la partie consacrée au comportement des matériaux sol-gel en température.



FIG. 7.5 – Spectre IR de la région de vibration des OH dans un xerogel de Type B (a) et un verre sol gel densifié à l'air (b)

qu'il soit complètement transparent à l'œil. Une première mesure permet de conclure à une diminution drastique -bien qu'encore insuffisante- de la concentration en silanols. Une étude plus approfondie montre que les hydroxyles ne sont pas répartis de façon homogène dans l'échantillon, mais présentent un profil de concentration selon le rayon du barreau. Cette observation est cohérente avec l'observation par C. Zoller de couronnes sombres dans une section de barreau sol-gel en microscopie optique [78]. La figure 7.6 montre les spectres IR enregistrés au centre (a), sur un point intermédiaire (b) et au bord de la section de la préforme (c).



FIG. 7.6 – Spectre IR de la région de vibration des OH enregistré en différents points de l'échantillon chlore1. (a) : centre ; (b) : zone intermédiaire ; (c) : bord

L'évaluation de la teneur en groupements hydroxyle en fonction de la zone étudiée donne,

d'après [68] :

- Dans la zone centrale : 7.4 $ppm \pm 0.2 ppm$
- Dans la zone intermédiaire : 22.5 $ppm\pm 0.6~ppm$
- Dans la zone externe : 61.4 $ppm\pm 2~ppm$

Les pores les plus centraux ont été relativement mieux déshydroxylés que les pores a priori plus accessibles. La diffusion du chlore dans la structure ne saurait en conséquence être seule mise en cause. En revanche, ce gradient de concentration peut s'expliquer par une réhydratation du barreau lors de la remise à l'air du barreau alors qu'il n'était pas encore densifié. Pour remédier à ce problème, nous avons prévu, dans le nouveau programme de traitement thermique sous flux chloré, une dernière étape plus longue et à plus haute température de manière à s'assurer de la complète densification de l'échantillon avant toute remise à l'air.

Le spectre IR enregistré sur l'échantillon référencé chlore2 est présenté sur la Figure 7.7.



FIG. 7.7 - Spectre IR de la région de vibration des OH au sein de l'échantillon chlore2

Le système de détection de l'appareil ne reçoit aucun signal dans la région 3000-5000 cm^{-1} pour un échantillon épais de plusieurs mm, la teneur en OH est donc parvenue à une valeur inférieure à la sensibilité de la technique développée au Laboratoire de Physico-Chimie du Solide. Pour cet échantillon, on ne peut que donner une valeur maximale de la concentration en hydroxyle : $[OH]_{ppm} \leq 1ppm$.

7.2.3 Bilan

Nous sommes parvenus à réduire la teneur en hydroxyles des verres sol-gels produits à une valeur inférieure au ppm, ce qui apporte un élément très positif à nos projets d'applications dans le domaine de l'optique. Néanmoins, comme nous l'avons vu plus haut, il existe d'autres sources de pertes linéiques et, par ailleurs, nous devons nous assurer que le comportement mécanique des barreaux de silice sol-gel est conforme au fibrage. Le prochain chapitre présente un bilan de quelques propriétés collectées sur les matériaux fabriqués au cours de cette étude (profil d'indice, température fictive...).

Chapitre 8

Propriétés des préformes de silice élaborées par voie sol-gel

Ce chapitre présente des propriétés physico-chimiques et optiques courantes des verres de silice obtenus au terme de notre étude.

8.1 Propriétés macroscopiques et physico-chimiques

8.1.1 Tenue en température

Des retours d'expérience ont fait état de comportements inattendus de verres sol-gel lorqu'ils sont portés à des températures supérieures à 1200°C. Outre le phénomène de «moussage», des équipes ont observé l'explosion d'un barreau sol-gel lors de son traitement thermique. Afin de se faire une idée du comportement des verres sol-gel à la température de fibrage, nous avons exposé un certain nombre d'échantillons de verre à une flamme chaude (2000°C).

- L'échantillon de verre densifié sous air n'explose pas, mais au terme d'une exposition prolongée, on observe un moussage de Type 2¹; ce dernier se caractérise par un blanchiement de l'échantillon dans la zone chauffée. La perte de densité n'est pas aussi drastique que dans le cas du moussage de Type 1 décrit dans la partie précédente.
- L'échantillon de verre densifié sous flux chloré ne présente pas de moussage, et peut d'ailleurs être soudé à un tube de silice pure commerciale. Néanmoins, il a été observé un léger dégagement gazeux au cours de la chauffe ainsi que la formation de bulles qui restent piégées dans le matériau. La composition de ces petites bulles n'a pas été encore explorée à ce jour. Il est possible que ce soit du chlore résiduel.

¹Le moussage de Type 2 est activé par des températures supérieures à 1800° C, au contraire du moussage de Type 1 qui est observé pour des températures comprises entre 850 et 1200° C

8.1.2 Température fictive

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, la température fictive renseigne sur l'état de désordre qui règne dans la structure d'un amorphe. Des travaux récents menés par Champagnon [42] et Tomozawa [60] ont établi un lien entre la température fictive d'un matériau et sa signature en spectroscopie IR. Galeener [41] avait initié une étude semblable en établissant une corrélation entre certaines caractéristiques du spectre Raman et la température fictive d'un verre de silice. Nous avons estimé la température fictive des verres sol-gel produits grâce aux abaques publiées par ces équipes. Une réserve doit être émise cependant : les abaques publiées par Galeener et Champagnon concernent des verres obtenus par le procédé classique de fusiontrempe. Par ailleurs, la signification même de la température fictive incite à la prudence : en effet, il ne saurait être question, dans le cas de verres obtenus par densification de gels, d'équilibre du liquide qui donne naissance au verre.

La température fictive d'un verre peut être évaluée à partir de son spectre infrarouge, en particulier, à partir de la fréquence de la bande d'absorption située autour de 2260 cm^{-1} . Cette fréquence correspond à l'étirement des liaisons Si-O-Si constitutives d'un verre de silice. Nous utilisons la relation empirique déduite des expériences publiées par Anand Agarwal *et al.* [60] :

$$\bar{\nu}_{2260} = 2228.64 + \frac{43809.21}{T_F} \tag{8.1}$$

Où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde effectif correspondant à la fréquence de vibration de la bande vers 2260 cm^{-1} et T_F désigne la température fictive du verre. Avec les précautions dues aux réserves que nous avons émises plus haut, on trouve :

Echantillon	Température Fictive (°C)
verre densifié sous air	877
verre densifié sous chlore	1081
(Traitement 2 Page 88)	

TAB. 8.1 – Températures fictives évaluées à partir des spectres IR de deux verres sol-gel

Cette observation est en accord avec les différences de températures de densification observées pour les verres densifiés sous air et sous flux chloré, respectivement observées à 1000 et 1300°C.

8.2 Propriétés optiques

8.2.1 Profil d'indice

Cette analyse est tout à fait routinière dans le domaine du fibrage de préformes : avant l'étape de fibrage de la préforme, chaque barreau est vérifié en termes d'homogénéité d'indice. Pour être éligible, notre matériau doit donc, lui aussi, satisfaire à ce critère. La mesure de l'indice de réfraction n_D d'un barreau de silice repose sur la mesure de la déviation ψ d'un faisceau laser qui

traverse la préforme. L'angle de réfraction est détecté via un système de lentille qui convertit l'angle ψ en une hauteur H évaluée grâce à un hacheur. L'échantillon est plongé dans un liquide d'indice ($n_D = 1.4587$) pour éviter les effets de bord.



FIG. 8.1 – Profil d'indice de réfraction dans un barreau de verre sol-gel déshydroxylé

La figure 8.1 rend compte de variations infimes (de l'ordre de 10^{-4}) de l'indice de réfraction par rapport à l'indice de référence ($n_D = 1.4587$) au sein du barreau sol-gel étudié. Les barreaux de verre sol-gel déshydratés et densifiés sont donc homogènes en termes d'indice de réfraction.

8.2.2 Pertes linéiques

Nous avons réussi à diminuer les pertes dues aux groupements hydroxyle. Néanmoins, cette avancée n'est pas encore suffisante. En effet, comme nous l'avons souligné en introduction de cette partie, les pertes par diffusion Rayleigh sont de loin les plus préjudiciables à la transmission de la lumière par des fibres optiques de silice. Lorsque l'on éclaire un verre sol-gel densifié sous flux chloré (échantillon chlore2 Page 88) avec un laser, on peut voir le trajet du faisceau dans l'échantillon. Cette petite observation indique que la diffusion est très importante dans nos verres de silice. Toute analyse, qualitative ou quantitative, basée sur le régime de diffusion de Rayleigh est de fait irréalisable.

Cette diffusion peut trouver sa source dans l'existence d'impuretés (micropoussières...) intro-

duites au cours de la synthèse sol-gel. On peut aussi émettre l'hypothèse de la présence de nanocristallites ou de domaines nanométriques de densité légèrement différente du reste de la matrice. Il est enfin possible d'imaginer que les bulles formées lors du test de flamme (Page 94) résultent de l'expansion du gaz contenu dans des bulles plus petites déjà présentes dans le verre. Ces bulles, invisibles à l'œil, pourraient alors être à l'origine de cette diffusion parasite.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit les avancées réalisées dans l'adaptation des propriétés des verres sol-gel aux applications optiques. Des progrès importants ont été réalisés dans la synthèse de barreaux de plusieurs centimètres et l'élimination des OH hors de la matrice. A ce jour, un barreau de verre sol-gel a été soudé avec succès sur une tige de verre ultrapur Heræus. Cette expérience constitue une première étape dans le procédé de fibrage.

Néanmoins, la diffusion observée dans les verres sol-gel est un frein important au développement de fibres de silice à partir de barreaux sol-gel. A l'heure actuelle, des expériences sont menées dans différentes directions : observation par microscopie électronique d'éventuelles inhomogénéités dans les verres, détection d'impuretés chimiques, recherche de chlore résiduel dans les verres densifiés sous flux gazeux.

Troisième partie



Etude du dopage des gels de silice

Introduction

Le dopage des sol-gels de silice vise à leur conférer des propriétés particulières. Si, dans la littérature, les dopants sont souvent choisis pour leur propriétés de luminescence, d'autres applications sont aussi à considérer comme la fonctionnalisation de matériaux à usage médical, la conception de capteurs ou encore la catalyse. Dans notre étude, nous avons souhaité dépasser la démarche classique qui consiste à étudier un dopant en fonction d'une application précise.

Nous nous sommes posés la question de l'influence d'un dopant sur les propriétés structurales d'une matrice de silice sol-gel. Les précédents travaux ont mis en évidence l'effet important d'un dopant sur la cinétique de vitrification des gels de silice. Cette observation implique l'existence d'une interaction entre le dopant et la matrice dont les propriétés dépendent de la nature de l'ion dopant inséré. Nous avons repris les travaux antérieurs et étendu le champ de ces études à des gels dopés dès l'étape sol ainsi qu'à l'autre étape majeure de la voie sol-gel : la transition Sol \rightarrow Gel.

Chapitre 9

Etude de la densification de gels dopés

L'équipe sol-gel de Lille possède un savoir-faire dans le domaine de l'analyse structurale de la densification de gels de silice dopés [79], [80]. Par exemple, un ensemble d'expériences a été mené sur des gels dopés par les ions manganèse en comparaison avec des gels de silice pure. Il a été démontré que les ions manganèse tendent à stabiliser la structure gel et ralentissent sa vitrification. Par la suite, une étude systématique portant sur des échantillons dopés par immersion dans une solution contenant différents ions $(Ag^+, Ce^{3+}, K^+, Eu^{3+}...)$ a été menée et a mis en évidence une corrélation entre la cinétique de densification et la nature de l'ion dopant. Notre étude porte sur des gels dopés par plusieurs cations dès l'étape sol et poursuit la réflexion déjà initiée quant à l'influence d'un cation sur la structure de la matrice d'accueil.

9.1 Travaux antérieurs

Une partie des travaux de l'équipe a porté sur l'étude de la densification de gels commerciaux de porosité contrôlée (50 Å) dopés par immersion dans une solution de sel d'argent ou de cérium [79]. Il a été montré que le dopage par les ions argent accélère la densification d'un facteur 80 alors que les ions cérium introduits dans les mêmes conditions ralentissent le processus d'environ 30%. L'étude cinétique est appuyée par un suivi structural ainsi que par une analyse texturale. Pour autant, l'observation des évolutions des deux gels dopés par chacune de ces deux techniques d'analyse n'a pas permis de dégager l'existence de mécanismes fondamentalement différents. Il a plutôt été observé que les modifications structurales et texturales sont simplement affectées par un décalage temporel.

La première partie de notre travail sur le dopage des gels découle directement de ces expériences. Il s'agit d'étudier les matériaux sol-gel mis au point au laboratoire¹ et de vérifier si les différences de cinétiques observées pour des gels poreux immergés dans une solution dopante sont vérifiées pour nos gels élaborés par nos soins.

¹La réalisation de tels matériaux a été décrite dans la partie précédente

9.2 Etude de la densification de gels dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+}

Nous dopons nos gels dès l'étape sol par un cation M^{n+} où M désigne Ag ou Ce avec une concentration molaire égale à 500 ppm par rapport au nombre de moles de silicium. Cette valeur se veut proche de la concentration en dopant des gels étudiés par Kinowski *et al.*².

Etude actuelle
gel fabriqué au laboratoire
composition B connue
histoire thermique T_2 stabilisation 1h à 850° C
porosité 80Å
dopage dans le sol «sol-dopage»
$dopant = sel \ de \ nitrate$
Four de recuit à moufles
gradient de concentration dans le moule?

TAB. 9.1 - Conditions d'expérience comparées entre les travaux antérieurs et actuels

9.2.1 Démarche expérimentale

Nous avons fabriqué les gels dopés par l'hydrolyse et la condensation de TMOS en milieu méthanolique. La réaction est catalysée par 500 ppm d'ammoniaque et l'ion dopant a été ajouté sous forme de sel de nitrate au moment du mélange. Les étapes de vieillissement et de séchage ont été conduites comme nous l'avons déjà décrit précédemment ; les xérogels de Type B sont obtenus après un traitement thermique d'une heure à 850°C.

La densification en elle-même est le résultat d'un recuit à 1050° C dont la durée dépend du dopant inséré dans la silice. Le matériau est introduit dans un four préchauffé à 1050° C pendant

²Nous avons considéré, que la totalité du volume poreux des xerogels est remplie par la solution de concentration supposée parfaitement homogène lors de l'imprégnation

un premier intervalle de temps puis retiré du four pour être analysé. Une fois le spectre Raman enregistré, le gel est ré-introduit dans le four chaud, et ainsi de suite. L'expérience s'arrête lorsque le spectre Raman basse fréquence du gel contient un pic de Boson, caractéristique de la structure vitreuse.

9.2.2 Résultats

Alors que notre gel de référence non dopé est vitrifié au bout d'une heure, deux minutes suffisent minutes pour densifier le gel dopé Ag⁺. Il faut, à l'opposé, chauffer le gel dopé au cérium pendant 3 heures pour obtenir la densification.

La tendance observée dans la précédente étude est ici confirmée ; néanmoins, les valeurs diffèrent : dans notre cas, le dopage par les ions argent «accélère» la densification d'un facteur 30 et les ions cérium la ralentissent d'un facteur 3. Ces écarts peuvent être imputés à la différence entre les gels de départ ou, dans le cas de l'argent, aux conditions de chauffe dont l'importance est augmentée par le caractère soudain de la densification du gel.

Au début de l'expérience, les deux gels de Type B dopés Ag^+ et Ce^{3+} diffèrent déjà se-lon plusieurs critères :

- Les xérogels dopés Ag^+ sont plus denses (d=0.99) que les gels dopés par les ions cérium (d=0.87).
- Les structures des deux xérogels sont légèrement différentes (Figure 9.1)

Les deux spectres représentés sur la Fig.9.1 possèdent le même nombre de bandes de vibration, leur apparence globale ne diffère d'ailleurs pas de celle du spectre Raman d'un xérogel de silice classique. Les fréquences de vibrations sont elles aussi très proches dans les deux cas. Si l'on compare les deux spectres plus précisément et en particulier, leurs motifs remarquables D_1 et D_2 , on observe toutefois des nuances sensibles :

- 1. La bande D_1 est équivalente pour les deux matériaux, la bande D_2 est plus intense dans le spectre du gel dopé par les ions cérium. Ce motif qui, rappelons-le, est dû à la vibration d'un cycle plan de trois tétraèdres, semble être plus stabilisé par les ions cérium que par les ions argent, alors que les cycles à 4 tétraèdres donnant lieu à la bande D_1 sont peu influencés par les dopants introduits.
- 2. La bande de vibration centrée sur $980cm^{-1}$ est plus intense dans le spectre Raman du gel dopé par les ions cérium. Les ions Ag^+ ont donc plus tendance à favoriser la condensation des silanols que les ions cérium.

Les spectres Raman enregistrés au cours de la densification du xerogel de silice dopé par les ions argent sont représentés en Fig. 9.2.



FIG. 9.1 – Comparaison de deux xérogels de Type B sol-dopés respectivement par les ions argent et cérium

L'évolution du spectre Raman du matériau suit globalement les tendances déjà observées pour des gels de silice pure recuits jusqu'à vitrification³ :

- 1. L'intensité des motifs D_1 et D_2 diminue fortement (-45% pour D_1 et -92% pour D_2)
- 2. La bande de vibration principale du réseau ...Si-O-Si... s'élargit vers les basses fréquences
- 3. Le motif centré autour de 800cm⁻¹ subit une importante déformation, Alors que sa composante de plus basse fréquence (TO) est minoritaire dans le gel, elle prend une part dominante dans le spectre du verre. Cette modification avait déjà été mise en évidence par J.M. Nédelec [80] dans son travail de thèse. La fréquence de cette bande est reliée à un déplacement de la distribution des angles Si-O-Si vers les grands angles, énergétiquement plus favorisés. Un ion qui tend à ralentir la densification stabilise la forme de la bande à

³pour plus de détails, le lecteur est invité à se référer à la partie précédent consacrée à l'étude structurale d'un gel de silice pure.



FIG. 9.2 – Evolution du spectre Raman d'un gel dopé par Ag^+ au cours de sa densification

 $800cm^{-1}$. Dans le cas du dopage par les ions Ag^+ , à l'inverse, la déformation est exacerbée, traduisant le caractère déstabilisant du dopage par les ions argent pour la matrice.

4. La bande correspondant à la vibration Si-O des silanols SiOH diminue fortement (-75%). Ce résultat est attendu, dans la mesure où la densification s'accompagne de la condensation des derniers silanols. Néanmoins, le verre final présente encore une concentration remarquable de silanols. Cette teneur en OH est susceptible de remettre en cause la stabilité du verre obtenu. D'ailleurs, le spectre Raman qui correspond à un état «après verre» enregistré après 3 minutes de chauffe (Figure 9.2) montre déjà des distorsions importantes dans la région des basses fréquences (pic de Boson) et à 800 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} .

La même démarche est suivie pour un xerogel dopé par les ions cerium. L'évolution des spectres Raman du matériau est beaucoup plus lente que dans le cas du gel dopé par Ag^+ (Fig. 9.3), cependant la tendance globale est la même que celle que nous venons de décrire.

- 1. L'intensité des motifs D_1 et D_2 diminue fortement (-53% pour D_1 et -84% pour D_2)
- 2. La bande de vibration principale du réseau ...Si-O-Si... s'élargit vers les basses fréquences
- 3. Le motif centré autour de $800cm^{-1}$ subit une légère déformation au profit de sa composante de plus faible déplacement Raman.



FIG. 9.3 – Evolution du spectre Raman d'un gel dopé par Ce^{3+} au cours de sa densification

4. La bande correspondant à la vibration Si-O des silanols SiOH diminue fortement (-77%), mais comme pour le dopage par les ions argent, la concentration en groupements hydroxyle demeure assez élevée dans le verre.

La comparaison des deux spectres Raman des verres (Fig. 9.4) met en évidence une différence d'intensité de la bande D_2 des deux spectres correspondants. Cette différence souligne la poursuite de la stabilisation des cycles à trois tétraèdres SiO_4 par le cérium dans le matériau vitreux. En outre, la déformation de la bande à 800 cm⁻¹, très importante dans le cas du gel dopé par Ag⁺, est moins marquée dans le cas du cérium. Cet aspect traduit une fois encore la stabilisation d'entités de haute énergie par Ce³⁺; au contraire, les ions argent tendent à déstabiliser les structures les plus énergétiques et confèrent au spectre du verre un aspect distordu (exacerbation du pic de Boson et des modes TO).



FIG. 9.4 - Comparaison de deux verres respectivement sol-dopés par les ions argent et cérium

Afin d'analyser plus finement les évolutions spectrales, nous avons reporté les surfaces des bandes remarquables dans le spectre Raman réduit. En pratique, la ligne de base, qui englobe la diffusion Rayleigh et la diffusion quasi-élastique est soustraite; l'intensité résultante est corrigée par le facteur de Bose-Einstein (Equation 9.1) :

$$I_{red.} = \frac{I}{n(\omega) + 1} \tag{9.1}$$

Cette procédure permet de s'affranchir des effets thermiques sur la densité d'états occupés et rend possible la comparaison quantitative des niveaux vibrationnels des entités étudiées.

Afin de comparer les évolutions des bandes entre plusieurs échantillons différents, nous avons normalisé l'aire des bandes par l'aire totale du spectre Raman pris entre 10 et 1300 cm^{-1} .

La Figure 9.6 présente l'évolution des principales bandes du spectre Raman d'un gel dopé par les ions argent lors de sa densification. De façon évidente, on note la forte décroissance de D_2 , particulièrement après une minute à 1050°C. Cette remarque sous-tend l'existence d'une température «seuil» pour laquelle les cinétiques sont fortement accélérées; cette température est probablement liée à la viscosité du matériau, à la mobilité des espèces et leur facilité de réarrangement [10].


FIG. 9.5 – Aperçu sur un spectre Raman des différentes étapes du traitement des spectres (a): spectre brut (b): ligne de base et spectre modifié par sa soustraction (c): Facteur de Bose-Einstein (d): spectre réduit

La bande D_1 subit une décroissance moins marquée. Lorsque D_2 connait une accélération de décroissance, la bande D_1 croît légèrement avant de décroître à nouveau. Cette observation va dans le sens du transfert d'une partie des tétraèdres engagés dans les cycles à 3 motifs vers les cycles à 4 silicium et donc, vers l'élargissement de la distribution angulaire Si-O-Si vers les plus grand angles.

Le ratio D_1/D_2 dépend lui aussi fortement de la température : en dessous de 1050°C, le motif D_2 est majoritaire, alors qu'au delà de cette température, le rapport s'inverse et D_1 prend de l'importance aux dépends de D_2 .

Enfin, notons la diminution régulière des groupements silanol SiOH. Tout se passe comme s'il n'y avait pas d'effet de température «seuil» pour le phénomène de polycondensation.

La Figure 9.7 présente l'évolution des principales bandes du spectre Raman d'un gel dopé par les ions cérium lors de sa densification.



FIG. 9.6 – Evolution des bandes remarquables du spectre Raman d'un gel dopé par Ag^+ au cours de sa densification

Comme dans le cas du dopage par les ions argent, la bande de défaut D_2 décroît fortement, avec une inflexion marquée entre une et deux heures de traitement thermique. Cette inflexion est observée au moment où l'on assiste à une croissance de D_1 , suggérant une fois de plus une réorganisation d'une partie des tétraèdres SiO_4 qui appartiennent à des cycles à trois membres au profit de cycles à quatre membres. De manière globale, on remarquera que l'intensité de D_1 est plus faible dans le verre que dans le gel⁴.

L'évolution de la population d'oxygènes non pontants (silanols) suit une courbe descendante entre 800°C et 1050°C, puis se stabilise autour d'une valeur proche de 1% de l'aire totale du spectre. De même, la valeur du rapport de l'aire de D_1 sur celle de D_2 tend à se stabiliser à l'approche de la structure vitreuse.

⁴En dépit du fait que dans la première phase de densification, son intensité a légèrement augmenté



FIG. 9.7 – Evolution des bandes remarquables du spectre Raman d'un gel dopé par Ce^{3+} au cours de sa densification

9.2.3 Bilan de la densification des gels dopés

Cette première série d'expériences sur le dopage montre que l'influence d'un ion, même inséré en petite quantité dans la matrice, modifie fortement le comportement de cette dernière lors de la densification. Cette observation ne dépend pas des conditions de synthèse ni de dopage, puisque nous avons retrouvé les tendances mises en évidence par C. Kinowski dans des conditions assez différentes.

Les évolutions spectrales montrent que d'une manière générale, la densification s'accompagne d'une condensation des silanols du gel et d'une augmentation de l'angle d'équilibre $\theta = \widehat{SiOSi}$. L'état vitreux est accompagné d'un accroissement du désordre qui se traduit, du point de vue structural, par l'élargissement de la bande principale de vibration centrée sur 420 cm^{-1} et partant l'élargissement de la distribution de θ vers les grands angles. Par ailleurs, le déplacement de ω_1 vers les basses fréquences traduit l'élargissement de l'angle θ .

L'ion argent, inséré en petite quantité dans la matrice, tend à déstabiliser les cycles à trois tétraèdres au profit des cycles plus grands. En outre, il accélère fortement la condensation des silanols présents dans la structure. Au contraire, les ions cérium stabilisent à la fois les petits cycles et les silanols. L'angle d'équilibre \widehat{SiOSi} est plus large dans le verre dopé par les ions argent.

9.3 Cinétique de densification de différents gels dopés

9.3.1 Analyse et résultats

Les résultats présentés dans cette section concernent spécifiquement l'aspect cinétique de la transition Gel \rightarrow Verre et rendent compte des durées de recuit nécessaires à l'obtention d'une structure vitreuse. Une démarche expérimentale semblable a été suivie pour quelques cations dopants introduits par immersion ou par sol-dopage. Les échantillons de gels dopés sont placés dans un four à 1050°C et maintenus à cette température pour des durées variant de trente secondes à trente minutes. La durée de recuit correspond au temps nécessaire à l'observation nette du pic de Boson dans le spectre Raman du matériau. Le Tableau 9.2 résume les cinétiques de vitrification observées pour des gels dopés par immersion.

Cation M^{n+}	non dopé	$\overline{K^+}$	Cs^+	Ba^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Eu^{3+}	Ce^{3+}
durée	1h00	30 s	30s	$10 \min$	$< 1 \min$	$45 \min$	2h00	4h00	1h30
de recuit									

TAB. 9.2 – Durée de densification de quelques gels dopés par immersion (~ 500 ppm)

Le tableau 9.3 rend compte des temps de recuit nécessaires pour obtenir la vitrificaton de gels dopés dès l'étape sol dans les mêmes conditions de recuit.

Cation M^{n+}	non dopé	K^+	Ag^+	Cu^{2+}	Ce^{3+}
durée de recuit	1h00	$<1 \min$	$2 \min$	$10 \min$	3h00

TAB. 9.3 – Durée de densification de quelques gels dopés dans le sol (500 ppm)

Les deux séries de résultats présentés sont en accord du point de vue qualitatif. Les différences observées peuvent être imputées à la porosité, l'histoire thermique antérieure du gel ou à des variations dans les conditions de recuit (four, taux d'humidité...).

9.3.2 Discussion : nature de l'interaction entre l'ion dopant et la matrice de silice

Afin d'expliquer ces différences remarquables dans le comportement des gels à 1050°C, nous avons recherché un paramètre susceptible de déterminer le caractère «accélérateur» ou «ralentisseur» d'un cation. Les considérations d'electronégativité ou de rayon ionique du dopant se sont avérées infructueuses. En revanche, nous avons trouvé une bonne corrélation entre le champ électrostatique généré par un ion M^{n+} et le comportement du gel dopé par cet ion.

La norme de la force d'interaction électrostatique entre deux particules i et j de charges respectives q_i et q_j et séparées par une distance r_{ij} s'exprime par la loi de Coulomb (Equation 9.2).

$$F = \frac{|q_i q_j|}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \tag{9.2}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité diélectrique du vide. Considérons les interactions attractives. Dans un réseau de silice dopée, on en trouve deux, qui s'appliquent entre le silicium et l'oxygène d'une part et entre le cation dopant et l'oxygène d'autre part. Comparons les deux forces d'attraction qui en découlent.

$$F_{Si-O} = \frac{|q_{O^{2-}} \times q_{Si^{4+}}|}{4\pi\epsilon_0 \ r_{SiO}^2} \tag{9.3}$$

$$F_{M-O} = \frac{|q_{O^{2-}} \times q_{M^{n+}}|}{4\pi\epsilon_0 \ r_{MO}^2} \tag{9.4}$$

Il est commode d'introduire une grandeur $\Delta(\frac{q}{r^2})$ définie par :

$$\Delta(\frac{q}{r^2}) = \frac{q_{Si^{4+}}}{r_{SiO}^2} - \frac{q_{M^{n+}}}{r_{MO}^2}$$
(9.5)

Les valeurs de $\Delta(\frac{q}{r^2})$ pour les cations considérés sont reportées dans le Tableau 9.4.

Cation M^{n+}	non dopé	K^+	Cs^+	Ba^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Eu^{3+}	Ce^{3+}	Cu^{2+}
$\Delta(\frac{q}{r^2})$	-	1.25	1.27	1.13	1.20	1.02	0.95	0.86	0.91	0.88

TAB. 9.4 – Valeurs de la différence des interactions coulombiennes entre un cation M^{n+} et Si^{4+}

Les ions qui tendent à ralentir le processus de densification ont une valeur de $\Delta(\frac{q}{r^2})$ inférieure à 1, à l'inverse des ions qui accélèrent la vitrification. Ce paramètre est d'autant plus grand que la densification est rapide. Cette considération permet, de manière raisonnablement fiable, de prédire le comportement d'un gel dopé au cours de la densification. Pour comprendre la signification de ce raisonnement, considérons les réactions de polycondensation tardives qui participent à la densification du gel. Les oxygènes non pontants se lient alors entre eux pour former des ponts siloxane. Les ions M^{n+} sont attirés par l'oxygène non pontant par une force de Coulomb. Si cette dernière est supérieure à celle exercée par Si^{4+} , alors l'établissement de la liaison Si-O-Si est ralentie.

Avant de conclure cette partie consacrée à la densification des gels de silice, nous nous proposons d'élargir le champ d'étude à d'autres dopants. En particulier, il nous a semblé pertinent d'analyser plus finement les caractéristiques de gels dopés et stabilisées à 850°C.

9.4 Etude des gels dopés stabilisés «Type B»

Cette étude porte sur des échantillons de gel de silice «type B», autrement dit des gels pseudostabilisés à 850° C⁵. Nous avons porté une attention particulière sur l'aspect structural et textural de ces matériaux. Les ions insérés sont choisis parmi les grandes familles d'éléments : un alcalin (Na^+) , une terre rare (Nd^{3+}) , deux métaux $(Cu^{2+} \text{ et } Pb^{2+})$ et un alcalino-terreux (Ca^{2+}) .

9.4.1 Aspect structural

Les spectres Raman de xerogels de Type B dopés dans le sol par 500 ppm de différents cations sont présentés en Figure 9.8. Tous les spectres représentés possèdent sept bandes de vibration, induites par trois vibrations de réseau, deux vibrations dues à des petits cycles et une vibration caractéristique des liaisons Si-O des silanols SiOH. Les spectres Raman des gels dopés ont en commun une moindre intensité de la bande de défaut D_1 en comparaison avec le spectre du matériau de référence. Il en découle que l'insertion d'un dopant dans la composition du gel tend à déstabiliser les cycles reliant quatre tétraèdres. La bande de défaut D_2 , en revanche, est plus ou moins intense que celle du spectre de référence selon la nature du dopant. Elle est plus intense dans le cas du dopage par les ions calcium, cuivre et néodyme et moins intense dans le cas des alcalins sodium et potassium. Le dopage par les ions plomb II, en revanche, ne modifie que très légèrement son intensité.

⁵Pour plus de détails concernant ces xerogels, le lecteur est invité à se référer à la deuxième partie de ce manuscript



FIG. 9.8 – Spectres Raman de xérogels dopés par les ions calcium, cuivre, potassium, sodium, néodyme et plomb. En pointillés, le spectre d'un xerogel de Type B de silice pure

En considérant l'abscisse de la bande de vibration principale $\bar{\nu}_1$ centrée autour de 420 cm^{-1} , il est possible de remonter à la valeur de l'angle d'équilibre θ . Le tableau 9.5 résume les valeurs trouvées pour l'angle θ dans les cas présentés.

Cation M^{n+}	aucun	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Pb^{2+}	Nd^{3+}	Cu^{2+}
	(non dopé)						
$\theta[^{\mathbf{o}}]$	129.5	128.8	129.5	129.2	128.9	127.9	127.5

TAB. 9.5 – Angles \widehat{SiOSi} estimés pour différents gels dopés à partir de la fréquence de vibration principale. Erreur estimée : 1.5°

L'erreur estimée pour la valeur de θ rend compte de l'erreur commise lors de la décomposition du spectre en courbes de Gauss, en particulier sur la détermination du paramètre x_C (centre de la bande). Cette incertitude est d'autant plus importante que la bande considérée est large et asymétrique.

Cette réserve étant émise, nous pouvons observer que la tendance globale indique que les angles d'équilibre estimés pour les gels dopés sont plus petits que dans le gel de référence.

L'examen de la largeur à mi-hauteur de cette bande ω_1 indique que seul l'ion calcium a un effet «organisateur» sur la structure du gel. En effet, la bande de vibration principale (430 cm^{-1}) de son spectre est plus étroite que dans le cas de référence. Tous les autres dopants induisent une distribution angulaire plus large, tout particulièrement les ions alcalins. Ces derniers cations, donnent lieu à une bande de vibration ω_3 (800 cm^{-1}) plus intense dans sa composante basse fréquence, à la différence des autres échantillons.

9.4.2 Etude texturale

Nous avons utilisé la technique d'adsorption et désorption d'azote sur les différents échantillons dopés pour déterminer leur texture, c'est à dire, leur porosité et leur surface spécifique. Un petit morceau de monolithe -nous n'avons pas pulvérisé les gels- est pesé avec une précision de 10^{-4} grammes puis dégazé sous vide secondaire ($< 10^{-6}Torr$) pendant au moins 9 heures. Il est ensuite pesé à nouveau (le morceau de silice perd en moyenne 15% de sa masse au cours du dégazage) et introduit dans le tube d'analyse.

La Figure 9.9 représente l'ensemble des isothermes d'adsorption-désorption⁶ enregistrées sur les échantillons de silice dopée et comparés à l'échantillon de référence.

⁶On parlera indifféremment d'isothermes «aller» et «retour»



FIG. 9.9 – Isothermes d'adsorption et de désorption enregistrés sur différents gels dopés

Deux grandes familles se distinguent par la forme de leur isotherme d'adsorption. Dans les cas des xerogels dopés par les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Nd^{3+} , la courbe d'adsorption est concave vers l'axe des abscisses et tend vers une valeur limite de volume physisorbé lorsque la pression partielle (P/P_0) tend vers 1. Cette valeur limite est égale à 245, 250 et 290 $cm^3.g^{-1}$ pour les gels respectivement enrichis en ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Nd^{3+} . Elle est en outre approximativement deux fois plus faible que dans le cas du gel de référence non dopé. La forme de la courbe «aller» correspond à un isotherme de Type I selon la classification de Brunauer [51] également connu sous le nom d'«isotherme de Langmuir». Du point de vue physique, cela s'accompagne d'une condensation du gaz à la surface des pores en une unique couche monomoléculaire. Ce phénomène est caractéristique des petits pores. Nous ne parlons volontairement pas de micropores, car nous verrons dans la suite que les tailles de pores correspondantes n'appartiennent pas, à proprement parler, au domaine microporeux.

Les courbes d'adsorption associées aux gels dopés par les ions Ca^{2+} et Na^+ , en revanche, sont, à l'instar de celles du gel de référence, de parfaits exemples d'isothermes de Type IV, caractéristiques des solides purement mésoporeux. La première monocouche condensée à la surface des pores est complétée pour une valeur de P/P_0 proche de 0.3. Lorsque la pression s'élève dans le tube, d'autres couches sont autorisées à se former sur cette première couche et augmentent d'autant le volume adsorbé. Le volume total physisorbé⁷ tend vers une valeur limite à la saturation, traduisant un remplissage complet des pores et l'absence de macropores. On notera que les ions calcium tendent à augmenter la quantité de gaz physisorbée au regard du gel de référence. Au contraire, les ions sodium semblent avoir l'effet inverse.

Aucune des physisorptions observées ne relève d'un caractère parfaitement réversible : nous observons une boucle d'hysteresis dans chacun des cas étudiés. Si ce phénomène est très courant dans le cas des isothermes de Type IV, il est beaucoup moins commun pour les isothermes de Langmuir. Il s'agit, pour tous les cas présentés, de boucles d'hysteresis de Type E dans la classification de De Boer [52]. Cette forme de boucle révèle la présence de pores dits «en bouteille» constitués de couloirs de grand diamètre terminés en goulots plus étroits. Cette texture est en accord avec la nature désordonnée des gels.

Grâce au modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda [54]), il est possible d'évaluer le diamètre moyen des pores. La figure 9.10 rend compte de la distribution des diamètres poreux dans chacun des cas étudiés.

Nous retrouvons les deux groupes évoqués précédemment. Les gels dopés par les ions néodyme, plomb et cuivre possèdent des pores dont la taille est regroupée autour d'une valeur moyenne proche de 35 Å. A l'inverse, pour le gel de référence et les matériaux dopés par Ca^{2+} et

 $^{^7\}mathrm{Dans}$ le cas présent, le phénomène de chimisorption est exclut. C'est pourquoi nous assimilons les termes d'adsorption et de physisorption



FIG. 9.10 – Comparaison de la distribution du diamètre poreux de gels de silice dopés

 Na^+ , nous observons des diamètres compris entre 65 et 90 avec une distribution sensiblement plus large.



FIG. 9.11 - Comparaison de la distribution du diamètre poreux extrapolé de gels de silice dopés

A notre sens, il est vain de discuter de la forme des courbes de distribution, en «trapèze» dans le cas du gel dopé par Ca^{2+} , ou en pics larges et peu intenses pour les gels dopés par Pb^{2+} et Nd^{3+} . Ces écarts de forme ne sauraient être interprétés en terme de volume physisorbé. En effet, les allures des isothermes au sein de chacune des deux familles ne sont pas très différentes.

Notre explication repose plutôt sur la rareté des points expérimentaux, imposée par la durée limitée de l'analyse⁸. Une extrapolation qualitative inspirée de l'allure des isothermes (Figure 9.11) peut conduire à la restitution de courbes sans doute plus proches de la réalité.

Nous avons également évalué la surface BET des différents échantillons ainsi que leur dimension fractale (méthode de Neimark et Kiselev). Les gels dopés par les ions calcium et sodium ont une surface BET respectivement égale à 500 et 412 $cm^2.g^{-1}$ alors que les surfaces BET des gels dopés par les ions néodyme, plomb et cuivre s'élèvent respectivement à 630, 530 et 535 $m^2.g^{-1}$.

9.5 Conclusion

L'analyse de la texture de quelques gels dopés révèle l'existence de deux classes de dopant. D'un côté, les ions qui ne modifient que superficiellement la texture du gel de silice pure, de l'autre, ceux qui réduisent significativement l'accessibilité et la taille des pores. Les ions calcium et sodium sont connus des verriers comme «modificateurs» de réseau, ils sont capable de rompre localement des ponts siloxanes. La porosité importante des gels dopés par les ions Na^+ et Ca^{2+} peut s'expliquer par l'ouverture de structure qu'ils provoquent en tant que modificateurs. En revanche, les ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Nd^{3+} semblent moins bien s'insérer dans le réseau Si-O-Si et l'on peut proposer l'hypothèse selon laquelle ces derniers se trouvent en insertion dans les pores.

L'analyse structurale des gels stabilisés est difficile à interpréter. Nous avons montré que l'ajout d'un ion dopant tend à déstabiliser les cycles à quatre tétraèdres et à augmenter la concentration en oxygèns non pontants.

Les observations conjointes de cinétique de densification et de structure nous amènent à élargir les considérations de «formateurs» et de «modificateurs» de réseau connues dans les verres aux gels de silice. Ce classement peut être interprété par des considérations d'ordre électrostatique, lesquelles permettent également de prédire de manière fiable la tendance «rapide» ou «lente» de la cinétique de densification.

La procédure de recuit de densification suivie dans ce chapitre (1050°C, chauffage abrupt) a été choisie pour permettre une comparaison rapide avec les résultats précédents de l'équipe. Cette démarche a permis de mettre en évidence l'importance des conditions d'expérience : dans la partie précédente, huit heures de recuit à 1000 °C (rampe : 20°/min) ont été nécessaires pour observer un pic de Boson dans le spectre Raman d'un gel non dopé.

⁸Nous avons pris soin de faire en sorte que le niveau d'azote liquide qui maintient le compartiment d'analyse à 77K soit suffisament haut.

Chapitre 10

Etude de la transition SOL \rightarrow GEL

Introduction : motivation de l'étude de la gélification

Dans le chapitre 9 consacré à l'étude des xerogels de silice dopés, nous avons mis en évidence des différences de structure et de texture significatives selon la nature du dopant. De manière évidente, le dopage des gels de silice affecte la structure de la matrice en amont du stade xerogel. Nous nous proposons donc d'étudier la transition sol-gel de gels dopés ou non.

Par ailleurs, lors de la synthèse des gels, nous avons observé que, dans des conditions semblables, certains sols gélifiaient plus rapidement que les autres, selon la nature du dopant inséré. Il nous a semblé opportun d'étudier spécifiquement cet aspect.

L'étude des sols en cours de gélification a fait l'objet de plusieurs travaux qui mettent en œuvre des expériences de RMN (Résonnance Magnétique Nucléaire) ou de spectroscopie vibrationnelle (IR, Raman). La plupart des publications portent sur l'étude de sols catalysés par une petite quantité d'acide chlorhydrique, nous souhaitons suivre une démarche semblable avec des sols catalysés par une base.

Dans ce chapitre, nous présentons conjointement une étude cinétique et stucturale de sols dopés ou non, catalysés avec une base ou un acide.

10.1 Aspect macroscopique : cinétique de gélification.

10.1.1 Démarche expérimentale

Les sols sont obtenus par hydrolyse du TMOS dans le méthanol avec un rapport d'hydrolyse r ajusté à 10. La réaction est catalysée par 500ppm / Si d'ammoniaque et l'ion dopant est introduit par ajout d'un volume de solution aqueuse de sel de nitrate 0.1M tel que $n(M^{n+})/n(Si) = 500ppm$.

On mélange le TMOS et le méthanol dans un bécher de 100mL. L'eau millipore est ajoutée sous agitation dans le mélange par un rapide goutte à goutte (environ 10mL/minute); dans le même temps, on introduit l'ammoniaque. La dernière goutte d'eau introduite correspond à l'origine

temporelle t_0 . On prélève 10.0mL de la mixture que l'on verse dans un tube en polypropylène à usage unique fermé.

Les 8 tubes décrits dans le tableau 10.1 sont placés dans des conditions rigoureusement identiques de température et d'atmosphère et agités régulièrement. On considère que le sol est gélifié lorsqu'un retournement complet du tube ne provoque aucune déformation du ménisque.

10.1.2 Résultats : cinétique de gélification de sols dopés ou non dopés

Les sols sont parfaitement liquides dans un premier temps puis, au terme d'une période de relative stabilité, deviennent plus visqueux. Cette phase est souvent plus rapide et aboutit assez rapidement au figeage de la solution. Le tableau 10.1 résume les temps de gélification observés.

tube	cation dopant	t_{GEL}/t_{REF}
REF	500 ppm NH_4OH	1
K	K^+	0.89
Na	Na^+	0.89
Ca	Ca^{2+}	0.75
Pb	Pb^{2+}	1
Cu	Cu^{2+}	4
Yb	Yb^{3+}	14
Al	Al^{3+}	> 100
Nd	Nd^{3+}	4
«Acide»	500ppm HCl	> 10
«Neutre»	Aucun	3

TAB. 10.1 - temps de gélification de quelques sols de silice dopés ou non dopés

Le résultat le plus évident est le rôle majeur joué par le cation Al^{3+} dans le ralentissement de la cinétique de gélification. Le néodyme se comporte dans le même sens, avec un effet moindre toutefois. Nous observons d'ailleurs que l'ensemble des terres rares stabilise fortement le sol aux dépends du gel.

Il semble que la famille des alcalins ait tendance, au contraire, *a priori*, à accélérer le processus d'hydrolyse-condensation et à précipiter la gélification. Le calcium est lui aussi un bon catalyseur de gélification : la réaction est 25% plus rapide.

A l'échelle macroscopique, le sol enrichi en plomb est indifférenciable de notre référence. En revanche, le mélange contenant des ions Cu^{2+} a un comportement sensiblement différent : il gélifie 4 fois plus lentement que le sol de silice pure.

L'étude cinétique de la transition sol-gel confirme l'importance du rôle joué par un cation, même introduit en petite quantité, sur la gélification de la solution. L'étape suivante consiste à affiner cette observation et à répondre aux questions suivantes :

- Lorsque la gélification est accélérée, quelle(s) réaction(s), hydrolyse et/ou condensation est(sont) plus rapide(s)?
- Les mécanismes diffèrent-ils beaucoup les uns des autres selon la nature du cation introduit ?

10.1.3 Bilan : cinétiques de gélification et cinétique de densification

A l'exception notable de l'ion Cu^{2+} , les cinétiques observées au niveau de la gélification vont dans le même sens que ce que nous avons déjà décrit pour la densification. Si l'on se place du point de vue des interactions coulombiennes, c'est la densification du gel de Type B dopé par les ions Cu^{2+} qui conduit à un résultat apparemment incohérent.

10.2 Etude structurale : Expériences préliminaires

L'intérêt de cette expérience réside dans l'observation de l'évolution des différentes espèces qui entrent en jeu au cours de la gélification. Nous nous poserons la même question que précédemment sur le lien entre la structure d'un sol et sa composition. En poursuivant cette analyse, nous recherchons à relier les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation à la vitesse globale de gélification.

10.2.1 Optimisation des conditions expérimentales

Le suivi spectroscopique de la transition Sol-Gel non catalysée pour un sol de silice a été présenté par Winter *et. al.* [81]. Les auteurs montrent que la zone 600-700 cm^{-1} est modifiée dans le spectre Raman du sol qui gélifie. L'attribution des bandes Raman a permis d'observer l'évolution des espèces une, deux et trois fois hydrolysées. L'étude de Winter met également en évidence la poursuite de la polymérisation au delà de la gélification.

La figure 10.1 montre les spectres Raman d'un sol et d'un gel de silice de composition identique à celle que nous avons adoptée pour la synthèse des barreaux (partie précédente). On trouve quelques différences légères dans la zone 100-500 cm^{-1} , en particulier la formation d'une bande centrée sur 480 cm^{-1} dans le gel. Ce pic est particulièrement intéressant car il se trouve dans la zone de fréquence de déformation des angles Si-O-Si. Un pic centré sur 640 cm^{-1} est complètement éteint dans le gel, de même que la bande large à 840 cm^{-1} . Ces bandes correspondent à l'étirement des liaisons repectives des liaisons Si-O et C-O du TMOS. De façon logique, nous assistons à la consommation du précurseur par la réaction d'hydrolyse.

Dans le même temps, la bande intense centrée sur 1025 cm^{-1} présente dans le sol s'intensifie (son intensité est presque doublée) dans le gel. Il s'agit de l'étirement de la liaison C-O dans le méthanol. Comme il fait partie du solvant, il est déjà présent dans le mélange initial. Il est également formé par l'hydrolyse du TMOS, d'où la hausse de sa concentration au cours du processus



FIG. 10.1 - Spectres Raman d'un sol «frais» et d'un gel humide

de gélification. Les pics associés aux vibrations du N,N-dimethylformamide sont inchangés, témoignant du fait que le DMF ne participe pas directement à la gélification. En outre, ses bandes de vibrations sont nombreuses et souvent très proches de celles du méthanol et du TMOS. Dans la suite et par souci de clarté, nous choisissons de ne pas ajouter de DMF dans le sol destiné aux expériences de suivi spectroscopique de la transition sol-gel.

Le spectre du sol sans ajout de DMF est sensiblement plus simple (Fig. 10.2). Nous avons ici représenté une série de spectres enregistrés au cours de la gélification d'un sol de silice pure. De manière immédiate, on n'observe aucune signature structurale de la transition SOL \rightarrow GEL : le dernier spectre du sol est en tout point identique au premier spectre du gel. Le premier spectre a été enregistré après avoir vigoureusement agité le mélange; dès ce stade, la bande que nous avons précédemment associée au TMOS et centrée sur 640 cm^{-1} a déjà laissé place à une série de pics. Winter et ses collaborateurs attribuent ces pics à la déformation de l'angle \widehat{SiOC} dans les espèces hydrolysées successives (Tableau 10.2).

Cette attribution a été remise en cause par Gnado *et al.* [82] qui associe la bande de vibration centrée sur 645 cm^{-1} à une élongation symétrique des quatre liaisons Si-O du groupement SiO_4 du TMOS.



FIG. 10.2 – Spectres successifs d'un sol de silice non dopé en cours de gélification. $[NH_4OH]=500ppm$

Comme on souhaite s'intéresser à l'évolution de la concentration en espèces, il est nécessaire que les intensités des spectres soient cohérentes les unes par rapport aux autres. Or les spectres Raman subissent des petites variations d'intensité liées aux conditions expérimentales. Nous avons donc choisi d'ajouter une petite quantité d'étalon interne. Le choix de cet étalon doit satisfaire trois contraintes :

- 1. Simplicité et intensité du spectre Raman; pas de recoupement spectral avec les bandes du TMOS
- 2. Participation minimale aux réactions d'hydrolyse et de condensation dans le sol
- 3. Miscibilité parfaite dans le sol pour éviter une émulsion préjudiciable à l'enregistrement du spectre et garantir l'homogénéité de composition au sein du tube.

Après un certain nombre d'essais, nous avons arrêté notre choix sur l'acétonitrile CH_3CN qui possède deux modes intenses de vibration dans la région 300-1000 cm^{-1} . La figure 10.3 présente la succession de spectres enregistrés au cours de la gélification d'un sol de TMOS et normalisés par l'intensité de la bande située à la bande à 921 cm^{-1} de l'acétonitrile.

$\bar{\nu}[cm^1]$	Espèce	Liaison
645	$Si(OCH_3)_4$	Si-O-C
675	$Si(OCH_3)_3(OH)$	Si-O-C
695	$Si(OCH_3)_2(OH)_2)$	Si-O-C
720	$Si(OCH_3)(OH)_3)$	Si-O-C

TAB. 10.2 – Attribution des modes de vibration dans un sol de TMOS. D'après [81]



FIG. 10.3 – Spectres successifs d'un sol de silice non dopé en cours de gélification. $[NH_4OH]=50ppm$

10.2.2 Les espèces présentes dans le sol

Lorsque l'on met en contact, dans les conditions de solvant adéquates, le précurseur TMOS et l'eau, on assiste à une première hydrolyse. A partir de cet état, deux possibilités sont dès lors envisageables. Soit l'espèce s'hydrolyse une seconde fois, soit elle se condense avec une autre forme hydrolysée pour former une liaison siloxane. De même, l'espèce deux fois hydrolysée peut soit s'hydrolyser encore, soit se condenser une ou deux fois. Assink et Kay [83] ont proposé une formalisme qui permet d'avoir une vue globale sur les différents processus possibles (Figure 10.4).



FIG. 10.4 – Description matricielle des espèces chimiques possibles lors des processus d'hydrolyse et de condensation d'un sol. Chaque espèce $Si(OR)_X(OH)_Y(OSi...)_Z$ est représentée par son triplet (X, Y, Z) D'après [83]

Les segments horizontaux reliant les espèces désignent des réactions d'hydrolyse, les segments verticaux correspondent à des réactions de condensation. Les segments diagonaux reliant une espèce Q_i^n à une espèce Q_j^n ne correspondent pas à des réactions chimiques, mais correspondent au «trajet» observé lorsque la cinétique de condensation est plus rapide que l'intervalle de detection de la mesure. Parmi ces espèces, seule la première ligne correspondant au TMOS et à ses espèces hydrolysées donne lieu à des bandes Raman intenses. Les réactions d'hydrolyse de la première ligne s'écrivent :

$$Q_0^0 + H_2 O = Q_0^1 + R O H \qquad k_1 / k_{-1} \tag{10.1}$$

$$Q_0^1 + H_2 O = Q_0^2 + R O H \qquad k_2/k_{-2} \tag{10.2}$$

$$Q_0^2 + H_2 O = Q_0^3 + R O H \qquad k_3/k_{-3}$$
(10.3)

$$Q_0^3 + H_2 O = Q_0^4 + R O H \qquad k_4 / k_{-4} \tag{10.4}$$

Où k_i et k_{-i} désignent les constantes d'équilibre de la réaction (i) et de la réaction inverse (-i) respectivement.

Les évolutions temporelles des espèces hydrolysées s'écrivent donc sous la forme :

$$\frac{dQ_0^0}{dt} = k_{-1} \left[Q_0^1 \right] [ROH] - k_1 \left[Q_0^0 \right] [H_2 O]$$
(10.5)

$$\frac{dQ_0^1}{dt} = k_1 \left[Q_0^0\right] \left[H_2O\right] + k_{-2} \left[Q_0^2\right] \left[ROH\right] - k_2 \left[Q_0^1\right] \left[H_2O\right] - k_{-1} \left[Q_0^1\right] \left[ROH\right]$$
(10.6)

$$\frac{dQ_0^2}{dt} = k_2 \left[Q_0^1\right] \left[H_2O\right] + k_{-3} \left[Q_0^3\right] \left[ROH\right] - k_3 \left[Q_0^2\right] \left[H_2O\right] - k_{-2} \left[Q_0^2\right] \left[ROH\right]$$
(10.7)

$$\frac{dQ_0^3}{dt} = k_3 \left[Q_0^2\right] \left[H_2O\right] + k_{-4} \left[Q_0^4\right] \left[ROH\right] - k_4 \left[Q_0^4\right] \left[H_2O\right] - k_{-4} \left[Q_0^3\right] \left[ROH\right]$$
(10.8)

$$\frac{dQ_0^4}{dt} = k_4 \left[Q_0^3\right] \left[h_2 O\right] - k_{-4} \left[Q_0^3\right] \left[ROH\right]$$
(10.9)

Winter [81] relève la présence d'une espèce dimérisée (Q_1^n) caractérisée par une bande de fréquence observée à 780 cm^{-1} en spectroscopie Raman. On envisage donc la possibilité d'observer une espèce possédant un pont siloxane appartenant à la seconde ligne de la matrice présentée en Figure 10.4. La matrice ci-dessus se place du point de vue d'un silicium ; nous désignerons les dimères sous la forme $[Q_i^j Q_k^n]$ où Q_i^j est le groupe considéré en Figure 10.4.

Le système devient beaucoup plus complexe par la considération de la seconde ligne de la matrice représentée en Figure 10.4.

10.2.3 Attribution des bandes Raman

Afin de clarifier les bandes controversées des espèces appartenant aux deux premières lignes, nous avons calculé les fréquences théoriques de vibrations pour les formes Q_0^i et Q_1^j par un algorithme semi-empirique dont les valeurs d'Hamiltonien ne sont pas déterminées par un calcul Hartree-Fock, mais à partir de paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales¹. Le protocole d'optimisation de géométrie choisi est la méthode MNDO (Minimum Neglect of Differential Overlap). Le tableau 10.3 rend compte de la vibration $\nu_S(SiO_4)$ et ses dérivées dans la région

¹Ce calcul a été mené grâce au logiciel de calcul SPARTAN distribué par Wavefunction Inc.

 $600-800 \ cm^{-1}$.

Espèce	$\bar{\nu}_{theo}[cm^1]$	Espèce	$\bar{\nu}_{theo}[cm^1]$
_			
Q_0^0	647.6	$[Q_1^0 Q_1^0]$	696.37
Q_0^1	678.38	$[Q_1^0 Q_1^1]$	713.34
Q_0^2	709.70	$[Q_1^0 Q_1^2]$	730.05
Q_0^3	743.81	$[Q_1^{ar{0}}Q_1^3]$	742.12
Q_0^4	788.93		
Ţ.		$[Q_1^2 Q_1^2]$	756.79
$[Q_1^1 Q_1^1]$	730.07	$[Q_1^2 Q_1^3]$	770.28
$[Q_1^1 Q_1^2]$	739.45	$[Q_1^{ ilde{3}}Q_1^{ ilde{3}}]$	796.68
$[Q_1^1 Q_1^{ar{3}}]$	752.46		

TAB. 10.3 – Valeurs théoriques des fréquences de vibration des espèces Q_0 et Q_1 dans un sol de TMOS.

Les fréquences des espèces Q_0^0 à Q_0^3 sont proches de la description de Winter (Tableau 10.2) et de nos propres observations. A la lumière de ce calcul, nous attribuons les bandes observées dans la gamme de fréquence 600-800 cm^{-1} à l'élongation symétrique SiO_4 dans les espèces Q_0

10.3 Etude structurale de sols non dopés

10.3.1 Protocole expérimental

Dans un tube à essai en pyrex, on mélange le TMOS, le méthanol et l'acétonitrile en ajustant les rapports molaires TMOS :MeOH :AcN à 1/4/1. En parallèle, on remplit une seringue d'eau millipore, de 500 ppm d'ammoniaque et autant de sel de dopant le cas échéant. A t_0 , on vide la seringue dans le tube de pyrex en imposant à la solution une agitation vigoureuse. Quelques secondes plus tard, l'agitation est modérée pour éviter la présence de trop nombreuses petites bulles et le tube est ajusté dans le faisceau laser. Tout au long de l'expérience, on maintiendra une agitation faible pour renouveler la zone étudiée.

La solution est excitée à 514.532 nm par un laser argon dont la puissance est réglée entre 200 et 800mW. On enregistre le spectre Raman de la solution à intervalles de temps pertinents au cours de sa gélification.

Cette section consacrée au suivi par spectroscopie Raman d'un sol de silice porte sur des mélanges dopés par les ions Cu^{2+} , K^+ , Al^{3+} et Pb^{2+} .

- L'ion Pb^{2+} , dont le temps de gélification est analogue au gel de référence. Nous nous poserons la question de savoir si les mécanismes de gélification sont, eux aussi, semblables
- Un alcalin : le cation K^+ . Il tend à accélérer significativement la gélification du sol
- L'ion aluminium, qui ralentit fortement la transition $SOL \rightarrow GEL$

– L'ion Cu^{2+} , qui appartient à la même colonne que l'ion argent

Nous nous poserons également la question du rôle du catalyseur avec l'étude de trois cas limites :

- Un sol sans dopant ni catalyseur
- Un sol qui contient 500ppm / Si d'ammoniaque
- Un sol contenant 500ppm / Si d'acide chlorhydrique

10.3.2 Sol «acide»

la figure 10.5 montre la région 500-900 cm^{-1} du spectre d'un sol de silice «acide» au cours de son évolution Sol \rightarrow Gel. Le «mélange initial» dont le spectre est représenté en Figure 10.7 correspond au mélange TMOS-méthanol-acétonitrile. On observe un décalage en fréquence des bandes de vibration du TMOS et de l'acétonitrile entre le spectre de ce premier mélange et celui qui correspond à l'ajout de l'excès d'eau. Ce décalage peut être imputé à la formation de liaisons hydrogène ou à des considérations de moment dipolaire diélectrique. En aucun cas il ne saurait s'agir de l'intermédiaire pentacoordonné décrit en première partie, dans la mesure où ce dernier possède une masse réduite plus importante.



FIG. 10.5 – Evolution du spectre Raman d'un sol «acide» de silice non dopé au cours de sa gélification

On observe très nettement les bandes caractéristiques du TMOS (640 cm^{-1}) et de chacune des espèces hydrolysées successives (670 cm^{-1} , 693 cm^{-1} et 724 cm^{-1}). Ces dernières bandes

sont relativement intenses, témoignant, dans la gamme de temps étudiée, de la stabilité de la forme hydroxo en milieu protoné.

Une bande située à $780cm^{-1}$ apparaît puis croît jusqu'à un maximum avant de décroître. D'après nos calculs de fréquences de vibration théoriques, cette bande est vraisemblablement attribuable à l'espèce $Si(OH)_4$ (ou Q_0^4). En effet, les décalages observés entre théorie et expérience pour les espèces de symétrie proches (TMOS et $Si(OH)_4$) sont tout à fait comparables. L'intensité atteinte par cette bande est particulièrement significative : l'espèce $Si(OH)_4$ est fortement stabilisée par la présence de protons dans le sol.

L'évolution temporelle des bandes sus-mentionnées est représentée sur la figure 10.6.



FIG. 10.6 – Evolution de quelques bandes remarquables du spectre Raman d'un sol «acide» de silice non dopé au cours de sa gélification

La cinétique d'hydrolyse est très rapide : deux heures après le t_0 de mélange, tout le TMOS est consommé.Cette observation est assez surprenante, car la cinétique de gélification d'un sol acide est, au contraire, très lente. Plus précisément, on note que plus de 90% du TMOS est consommé au bout de 2 minutes de mélange. L'espèce la plus stable est apparemment la forme $Si(OH)_4$ responsable de la vibration à 780 cm⁻¹, dont la durée de vie est supérieure à 5 heures. La partie «gauche» du spectre représenté en fig. 10.5 montre une émergence de bandes basse fréquence dont la plus représentative se situe à 618 cm⁻¹. Ces bandes correspondent vraisemblablement à des dimères hydrolysés de type $[Q_1^3 Q_1^3]$.

Afin d'alléger le style des descriptions qui suivent, nous assimilerons dans notre propos les bandes de vibration d'une espèce à cette espèce elle-même.

10.3.3 Sol «basique»



FIG. 10.7 – Evolution du spectre Raman d'un sol «basique» de silice non dopé au cours de sa gélification

la Figure 10.7 étudie le même domaine du spectre Raman que ce qui vient d'être fait dans le cas du sol «acide». L'évolution est ici moins spectaculaire : on relève en effet la formation d'un pic de vibration assez peu intense centré sur 670 cm^{-1} correspondant à l'espèce $Si(OH)OR_3$, mais les autres espèces hydrolysées sont peu représentées à 690 et 720 cm^{-1} . On n'observe pas de modification sensible à 780 cm^{-1} , seulement l'effacement du large pic du TMOS centré sur 840 cm^{-1} . On ne retrouve pas non plus la formation de la bande à $620cm^{-1}$.

La bande de vibration du TMOS centrée sur 640 cm^{-1} (Fig. 10.8) suit une évolution décroissante très rapide dans les dix premières minutes du mélange, puis la diminution de son intensité est plus lente, de sorte qu'il reste encore une concentration de précurseur non négligeable 20 heures après le mélange. De façon parallèle, on observe la formation d'une bande de vibration centrée sur 670 cm^{-1} dès les premiers instants de la réaction. La poursuite de l'évolution de cette bande est beaucoup plus lente, croît progressivement, atteint un maximum, puis décroît lentement. La diminution de l'intensité de cette dernière bande s'accompagne de la formation en faible quantité de l'espèce doublement hydrolysée (responsable du pic centré sur 690 cm^{-1}).



FIG. 10.8 – Evolution de quelques bandes remarquables du spectre Raman d'un sol «basique» de silice non dopé au cours de sa gélification

10.3.4 Sol «neutre»

Les résultats du suivi structural d'un sol sans catalyseur (Fig. 10.9) sont intermédiaires entre les deux cas précédents.

Les espèces $Si(OH)OR_3$ (Q_0^1) et $Si(OH)_2OR_2$ (Q_0^2) donnent lieu à des bandes de vibration relativement intenses et on note la formation d'une bande de faible intensité centré sur 780 cm^{-1} . L'observation des fréquences comprises entre 500 et 700 cm^{-1} relève aussi des deux cas précédents : ce n'est pas une bande franche, mais un simple épaulement à 620 cm^{-1} qui est formé au cours de l'expérience.

L'évolution de la bande de vibration du TMOS en fonction du temps (Figure 10.10) montre un début de cinétique semblable au cas «basique», puis une accélération après huit heures, de telle sorte que tout le TMOS est consommé au bout de 17 heures.

Les aires relatives des pics de vibration des espèces hydrolysées sont significatives : 20% pour la bande à 670 cm^{-1} et 7% pour les bandes à 693 et 723 cm^{-1} .

Cette série d'expériences met en évidence trois comportements que l'on qualifiera de «type acide», «type basique» ou de «type neutre». Ce dernier représente l'intermédiaire entre les deux premiers. Dans un sol «acide», l'hydrolyse est rapide pour former successivement les espèces Q_0^1 ,



FIG. 10.9 – Evolution du spectre Raman d'un sol «neutre» de silice non dopé au cours de sa gélification

 Q_0^2 , Q_0^3 et Q_0^4 . Cette dernière est majoritaire dans le sol en fin d'évolution. Dans un sol «basique», l'hydrolyse est plus lente et le produit d'hydrolyse majoritaire est l'espèce Q_0^1 .



FIG. 10.10 - Evolution de quelques bandes remarquables du spectre Raman d'un sol «neutre» de silice non dopé au cours de sa gélification

10.4 Etude structurale de sols dopés

La démarche expérimentale suivie dans cette section est rigoureusement identique à ce qui a été fait précédemment pour les gels non dopés. Toutes les gélifications sont catalysées par 500 ppm d'ammoniaque. Nous avons classé les différents dopants étudiés selon leur comportement de type «acide» ou «basique». Nous n'avons, au cours de nos expériences, pas rencontré de type «neutre».

10.4.1 Comportement de type acide : Dopage par Pb^{2+} , Cu^{2+} et Al^{3+}

10.4.1.1 Dopage par les ions Pb^{2+}

La Figure 10.11 rend compte de l'allure de l'évolution des bandes de vibration de la région $600-800 cm^{-1}$ d'un sol dopé par les ions plomb II.



FIG. 10.11 – Spectres Raman successifs enregistrés au cours de la gélification d'un sol de silice enrichi par 500ppm de Pb^{2+} . $t_{GEL} = 500 \text{ min}$

En comparaison avec le sol basique non dopé, le spectre d'un sol enrichi en ions Pb^{2+} suit des évolutions plus marquées : quatre bandes liées aux différentes espèces hydrolysées sont formées et leur intensité significative met en évidence une certaine stabilisation de la forme hydroxo. Cette observation traduit la tendance des ions Pb^{2+} à favoriser l'hydrolyse du TMOS (par rapport à la condensation) et à stabiliser la forme $Si(OH)_4$. Une bande de faible importance apparaît vers 755 cm^{-1} , cette fréquence n'est pas observée dans la littérature. D'après nos calculs de fréquences théoriques, cette bande pourrait correspondre à la vibration d'un dimère.

L'évolution temporelle des bandes de vibration du TMOS et de ses espèces hydrolysées dans un sol dopé par les ions Pb^{2+} est représentée en Figure 10.12.



FIG. 10.12 – Evolution des bandes remarquables du spectre Raman d'un sol de silice dopé par Pb^{2+} au cours de sa gélification

L'intensité du pic de vibration du TMOS décroît régulièrement en suivant une évolution de type exponentiel. La bande associée à l'espèce une fois hydrolysée croît rapidement, puis décroît plus lentement, de même que l'espèce deux fois hydrolysée. La formation et la consommation de l'espèce trois fois hydrolysée sont toutes les deux assez lentes. L'ensemble des espèces que nous venons de mentionner a été consommé 80 minutes après le mélange. Seule la bande que nous avons attribuée à l'espèce $Si(OH)_4$ persiste au delà de cette durée.

Nous avons cherché à approcher la décroissance de la bande de vibration du TMOS par une fonction exponentielle décroissante. Le résultat de cet ajustement est représenté en Figure 10.13.

La fiabilité de la simulation nous permet de caractériser la cinétique de disparition du TMOS : il s'agit d'une cinétique d'ordre 1 associée à une réaction d'hydrolyse que l'on peut considérer comme irréversible.



FIG. 10.13 – Evolution de la bande de vibration à 640 cm⁻¹ du TMOS

10.4.1.2 Dopage par les ions Cu^{2+}

Le dopage par les ions Cu^{2+} conduit à un comportement de type «acide» très marqué (Figure 10.14)



FIG. 10.14 – Spectres Raman successifs enregistrés au cours de la gélification d'un sol de silice enrichi par 500ppm de Cu^{2+} (a) et Evolution des bandes remarquables du spectre Raman d'un sol de silice dopé par Cu^{2+} au cours de sa gélification (b)

10.4.1.3 Dopage par les ions Al^{3+}

L'effet est encore accentué dans le cas du dopage par les ions Al^{3+} (Figure 10.15).

Dans des conditions expérimentales différentes (pas d'étalon interne), nous observons un comportement semblable pour les ions cérium (III) et europium (III).



FIG. 10.15 – Spectres Raman successifs enregistrés au cours de la gélification d'un sol de silice enrichi par 500ppm d'ions Al^{3+}

10.4.2 Comportement de type basique : Dopage par K^+

La même expérience a été conduite avec une sol dopé par 500 ppm d'ions potassium (I). La Figure 10.16 (a) retrace l'évolution de la région 600-800 cm^{-1} de son spectre Raman.



FIG. 10.16 – Spectres Raman successifs enregistrés au cours de la gélification d'un sol de silice enrichi par 500ppm de $K^+(a)$ et évolution des bandes remarquables du spectre Raman d'un sol de silice dopé par K^+ au cours de sa gélification (b)

L'allure globale des spectres successifs est assez proche de celle que nous avons déjà observé pour le sol basique non dopé. La bande de vibration du TMOS (640 cm^{-1}) décroît et une bande de faible intensité se forme à 669 cm^{-1} , indiquant une première hydrolyse. L'évolution temporelle des bandes associées au précurseur TMOS et des espèces une et deux fois hydrolysées est représentée en Figure 10.16 (b)

L'évolution de la bande à 640 cm^{-1} connaît une décroissance très rapide dans une première période de dix minutes, puis adopte un comportement quasi-linéaire jusqu'à sa disparition, au bout de 1200 minutes. Parallèlement, l'espèce mono-hydrolysée suit un premier régime de croissance très rapide avant de rencontrer un palier de 100 minutes. Au terme de ce palier, l'intensité de la bande croît lentement, atteint une valeur maximale et décroit avec une pente plus accentuée. L'espèce deux fois hydrolysée est peu représentée et suit une évolution parallèle à l'espèce $Si(OR)_3OH$.

Le régime quasiment linéaire que suit l'intensité de la bande de vibration du TMOS peut faire penser à une cinétique d'ordre 0. Néanmoins, l'observation du cas de dopage par les ions Pb^{2+} avait conduit à conclure à une cinétique d'ordre 1 pour la même réaction. L'existence d'un premier régime de disparition très rapide conduit à orienter notre raisonnement vers l'hypothèse d'une réaction inverse importante. La figure 10.17 illustre cette assertion.



FIG. 10.17 – Evolution de la bande de vibration à 640 cm⁻¹ du TMOS dans un sol dopé par les ions potassium

On utilise les points expérimentaux qui appartiennent au premier régime ainsi que le dernier point qui atteste de la disparition du précurseur et on fait correspondre à cet extrait une courbe exponentielle décroissante. La différence, présenté sur la même figure, correspond qualitativement à la re-formation du précurseur. Cette petite observation permet d'avancer que la réaction $TMOS + eau \rightarrow Si(OR)_3OH + ROH$ est globalement plus lente que dans le cas du sol dopé par les ions Pb^{2+} en raison de la réaction de réestérification, réaction inverse de l'hydrolyse.

La cinétique (relativement lente) de condensation de l'espèce Q_0^1 peut être affectée de la même façon par la réaction inverse de ré-estérification.

Dans des conditions expérimentales différentes (sans étalon interne), nous observons un comportement semblable pour les ions sodium (I) et argent (I).

10.4.3 Type basique et type acide : bilan

Nous avons montré que les sols de type acide ou basique sont différenciés l'un de l'autre par le caractère réversible ou non des réactions d'hydrolyse.

- 1. Dans le cas d'une réaction d'hydrolyse du TMOS irréversible d'ordre 1 (type acide), l'évolution des bandes Raman se caractérise par une forte prédominance des espèces Q_0^n de la première ligne de la matrice des espèces (Figure 10.4)
- 2. Dans le cas d'une réaction d'hydrolyse du TMOS réversible (type basique), on n'observe que les espèces une et deux fois hydrolysées (Q_0^1 et Q_0^2) en faible concentration. La réaction d'hydrolyse est limitante du fait de sa réversibilité. La condensation est réputée rapide dans le cas des sols «basiques». Néanmoins, les espèces hydrolysées sont assez diluées, de sorte que la cinétique globale des réactions d'hydrolyse et de condensation est plus lente que dans le cas «acide».

10.5 Résumé des données expérimentales et discussion

La famille des sols de type «acide» regroupe les sols dopés par les ions plomb (II), cérium (III), cuivre (II), europium (III) et aluminium (III). Ils se caractérisent par une disparition rapide et irréversible du précurseur et une relative stabilité des espèces les plus hydrolysées. La condensation est l'étape limitante du système. Les cinétiques de gélification de ces gels sont plus lentes par rapport au cas du gel de référence et d'autant plus ralenties que les réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides.

La famille des sols de type «basique» regroupe les sols dopés par les ions potassium (I), sodium (I) et argent (I). Ils se caractérisent par une disparition réversible du précurseur et une faible représentation des espèces hydrolysées : dans ce cas, l'étape limitante est l'hydrolyse. Les cinétiques de gélification de ces gels sont plus rapides que dans le cas du gel de référence.

Ces données soulèvent un paradoxe important : la gélification est plus rapide pour des sols dont l'ensemble (hydrolyse + condensation) est plus lent. Autrement dit, le nombre de liaisons établies n'est pas un paramètre suffisant pour décrire la gélification.

La description fractale de la gélification décompose ce phénomène en deux étapes. Au cours de la première phase, des petits aggrégats de dimension fractale D se constituent. Dans un second temps, l'établissement de liaisons entre ces aggrégats conduit au gel. Cette considération, combinée aux données expérimentales, nous permet de formuler un scénario possible pour la gélification de ces deux familles de sols. Dans le cas du gel de type «acide», les réactions rapides favorisent la formation de nombreux aggrégats de petite taille et répartis dans le volume de manière homogène. En effet, les espèces les plus réactives réactives vis-à-vis de la condensation (silanols $Si(OH)_4$) sont concentrées dans le système et permettent une condensation tridimensionnelle en de nombreux points du sol. Ces petits domaines denses sont peu réactifs les uns par rapport aux autres, car leur taille et leur réactivité sont proches². Dans le cas du comportement de type «basique», la réversibilité de l'hydrolyse conduit à une dilution importante des espèces $Q^n \ n \neq 0$ et une ségrégation spatiale des réactions de condensation. Les aggrégats sont formés autour d'une espèce hydrolysée et leur distribution de taille est inhomogène. Les liaisons inter-aggrégats sont accélérées par cette différence de taille.

En conclusion, on pourra proposer l'interprétation suivante : dans le cas des gels de type «acide», les réactions sont globalement rapides, et les ponts s'établissent préférentiellement au sein d'un aggrégat de petite taille. Ces petits aggrégats sont stables dans le solvant, ralentissant la gélification complète du gel. Pour les sols de type «basique», les liaisons inter-aggrégats sont favorisées par rapport à la condensation à l'intérieur des aggrégats. La gélification est de fait accélérée.

²Rappelons ici qu'un atome de silicium fortement branché est plus réactif qu'un silicium faiblement branché
Quatrième partie

Modélisation par simulation numérique du système $CaSiO : Eu^{3+}$

Introduction

Cette partie a été réalisée en étroite collaboration avec le laboratoire de Propriétés Optiques des Matériaux et Applications -POMA- d'Angers dont une des spécialités est la simulation de systèmes désordonnés par Dynamique Moléculaire (DM). Cette étude fait suite à la compréhension de l'effet de l'insertion d'ions aluminium comme codopant sur la photoluminescence d'un gel de silice dopé par les ions europium. La simulation a permis de mettre en évidence l'enrichissement en ions Al^{3+} du voisinage de l'europium modifie fortement le champ cristallin des ions Eu^{3+} dans la matrice [84]. Notre objectif était ici de suivre une démarche semblable avec les ions calcium.

Cette étude apporte un point de vue complémentaire et original concernant l'étude de l'interaction entre un ion et une matrice de silice désordonnée. Il convient toutefois de ne pas assimiler trop promptement les aspects simulation et expérience. En effet, la structure amorphe simulée est obtenue ici par une série de traitements thermiques et de trempes, procédé très différent de la densification des gels de silice. Néanmoins, cette technique a déjà été éprouvée pour la compréhension de phénomènes observés dans des verres obtenus par voie sol-gel [84]. En introduction de cette partie, nous proposons une caractérisation structurale du matériau étudié. La simulation par dynamique moléculaire sera ensuite mise à profit pour comprendre ces premiers résultats et apporter un éclairage différent et complémentaire.

Chapitre 11

Etude structurale d'un gel dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+}

Comme pour les matériaux dopés par 500ppm de cation, nous avons étudié la structure d'un gel de silice dopé par 15000 ppm de Ca^{2+} et 5000 ppm Eu^{3+} .

Le sol est obtenu par hydrolyse et condensation de TMOS en présence de méthanol et de N, N-Diméthylformamide. La gélification est catalysée par 500 ppm d'ammoniaque et les cations dopant sont introduits sous forme de solution concentrée de sel de nitrate. Les étapes de vieillissement et de séchage, menées conformément à ce que nous avons décrit en Partie 2, aboutissent à un gel stabilisé de Type B dont le spectre Raman est présenté en Figure 11.1

La bande D_1 dans le spectre Raman du matériau dopé a une intensité comparable à celle du spectre du gel de référence. La bande de défaut D_2 est moins intense, traduisant une déstabilisation des cycles à trois membres. La bande de vibration principale ω_1 (420 cm^{-1}) est accompagnée d'un épaulement à 300 cm^{-1} non observé dans le spectre de référence. Cet épaulement traduit un élargissement important de l'angle d'équilibre $\theta = \widehat{SiOSi}$. La gamme de fréquences 800-1400 cm^{-1} présente une moindre intensité de la bande de vibration ω_3 (~ 800 cm^{-1}) ainsi qu'une modification de la bande de vibration des silanols.

Cette modification est imputable à la formation d'une bande large de fréquence centrée sur 979 cm^{-1} . La Figure 11.2 explicite la bandes observée à 979 cm^{-1} qui résulte de la vibration Si-O dans les oxygènes non pontants.



FIG. 11.1 – Spectres Ramans comparés d'un gel de Type B non dopé (pointillés) et d'un gel de Type B dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+} (trait continu)

Nous avons déjà associé la plus fine de ces deux bandes à la présence de silanols Si-OH dans la structure. A partir des travaux de McMillan et sa caractérisation spectroscopique de verres ternaires $SiO_2 - CaO - MgO$ [85], nous pouvons attribuer la bande la plus large à la vibration de $Si - \overline{O}$. La charge négative de l'oxygène est compensée par la présence d'ion Ca^{2+} dans le voisinage [39].

En 1932, Zachariasen [86] a suggéré que les cations modificateurs (dont fait partie l'ion Ca^{2+}) s'insèrent de manière aléatoire dans les lacunes du réseau au moment de la formation

(a)

du verre. Selon Zachariasen, aucun ordre à moyenne distance n'est envisageable, en particulier, les cations ne peuvent s'arranger de manière quasi-ordonnée.

Un traitement thermique progressif jusque 1000°C a été conduit afin de densifier le gel. Le matériau résultant n'est pas le verre attendu, mais une silice cristalline. Les fréquences Raman



FIG. 11.2 – Spectre Raman réduit d'un gel de Type B dopé par Ca^{2+} et Eu^{3+}

relevées dans le spectre de ce matériau opaque correspondent à une structure α -cristobalite (Figure 11.3)

L'obtention d'une structure ordonnée peut être associée à divers facteurs. Il est évident que l'insertion d'ions en plus grandes quantités (5000 ppm d'europium et 15 000 ppm de calcium au lieu de 500 ppm) modifie plus fortement la matrice de silice. En particulier, les ions Ca^{2+} , connus par les verriers pour être des modificateurs de réseau, contribuent à «aérer» la structure par la rupture de ponts siloxanes qu'ils occasionnent. La spectroscopie Raman conforte cet aspect en mettant en évidence la présence d'oxygènes non pontants.

Devant cette observation, il est raisonnable de penser que le calcium a un effet organisateur à moyenne distance, de sorte que l'ensemble de la matrice qui entoure ce dernier acquiert une structure ordonnée lors du traitement thermique à 1000°C. Cette assertion met à mal la théorie de répartition aléatoire du calcium proposée par Zachariasen. D'autres auteurs déjà avaient remis en cause la nature purement désordonnée du verre, comme Hosemann et son concept de paracristal¹ ou encore l'hypothèse de l'existence de nanocristallites au sein du matériau.

¹Le paracristal peut se définir comme un «cristal à maille déformée aléatoirement» [39]



FIG. 11.3 – Spectres Raman comparés du xérogel de Type B et de la cristobalite obtenue après traigement à $1000^{\circ}C$

Chapitre 12

Simulation par Dynamique Moléculaire

12.1 Concepts de base

La simulation par DM repose sur la résolution des équations de mouvement de Newton pour un ensemble de particules qui intéragissent les unes avec les autres. La mise en œuvre de cette résolution implique la quantification des interactions par l'utilisation d'un potentiel idoine.

Si, en toute rigueur, les interactions intra- et intermoléculaires sont solidaires les unes des autres, il est courant en DM, de limiter le système à l'étude des interactions entre corps rigides. Le potentiel d'interaction entre une molécule i et une molécule j donne lieu à une force de moyenne portée pour laquelle on peut introduire un rayon limite au delà duquel les molécules i et j évoluent de manière indépendante.

La résolution numérique des équations de Newton requiert un calcul itératif pour lequel chaque configuration se déduit de la précédente par un algorithme pas à pas. Ce dernier doit être choisi de façon à ce qu'il soit inférieur à la durée d'un déplacement d'amplitude égale à un diamètre moléculaire.

12.2 Choix du potentiel d'interaction

12.2.1 Expression du potentiel

Le premier potentiel considéré pour rendre compte de l'attraction ou de la répulsion entre deux corps peut s'exprimer par la relation :

$$V_{ij}^{(2)} = A_{ij}e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \frac{e^2}{r} erfc\frac{r}{\beta_{ij}}$$
(12.1)

où A_{ij} désigne une énergie (eV))liée à la charge, au rayon ionique et au nombre d'électrons de valence des corps i et j; q_k fait référence à la charge du corps k; r représente la distance entre les corps i et j et ϵ_0 est la permittivité du vide. ρ_{ij} et β_{ij} sont des valeurs ajustables et erfc la fonction erreur définie par

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{x}^{\infty} e^{-x^2} dx$$
(12.2)

Le premier terme de l'équation, $A_{ij}e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}}$ traduit une interaction répulsive, c'est lui qui interdit aux corps de se toucher. Le second est l'expression du potentiel de Coulomb grâce auquel on prend en compte que des corps de charge de signe opposé tendent à s'attirer, au contraire des corps dont la charge est du même signe. La grandeur $\frac{e^2}{r}erfc\frac{r}{\beta_{ij}}$ est un terme correctif qui permet de tenir compte de l'écrantage de l'interaction coulombienne à longue portée. On pourra en ajuster le paramètre β_{ij} pour améliorer le potentiel.

L'introduction d'un potentiel à troid corps permet de rendre compte du caractère directionnel des interactions. Il s'exprime en fonction de r_{ij} , r_{ik} et θ_{jik} :

$$V_{ijk}^{(3)} = \lambda_{ijk} e^{\frac{\delta_{ij}}{(r_{ij} - r_{ij}^0)} + \frac{\delta_{ik}}{(r_{ik} - r_{ik}^0)}} \times (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_{jik}^0)^2$$
(12.3)

où λ_{ijk} est une énergie exprimée en eV et δ_{nm} est une valeur ajustable pour le couple m, n. Les coordonnées θ_{jik} , r_{ij} et r_{ik} sont explicitées en Figure 12.1.



FIG. 12.1 – Représentation des grandeurs utilisées par le potentiel à trois corps

12.2.2 Ajustement des variables

L'étude de la silice dopée par les ions europium est bien maîtrisée par le laboratoire POMA. Il s'ensuit que les valeurs ajustables ont été éprouvées et optimisées, conduisant à des simulations fiables et reproductibles. En revanche, l'apport d'ions calcium dans la structure s'accompagne de la nécessité d'introduire de nouveaux potentiels. Delaye *et al.* [87] ont reporté une valeur de A_{ij} pour un système silice-calcium. Il est également possible d'évaluer cette grandeur grâce à l'équation :

$$A_{ij} = (1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j}) b e^{\frac{r_i + r_j}{\rho_{ij}}}$$
(12.4)

Nous avons optimisé les paramètres ajustables des potentiels d'interaction mettant en jeu les ions calcium à partir des valeurs de Delaye (et du calcul de A_{ij} dans le cas de A_{Ca-Eu}) en simulant une structure cristalline connue. Les paramètres choisis sont ceux pour lesquels la simulation a conduit à une structure identique au cristal de départ. Le tableau 12.1 résume les valeurs finales des grandeurs ajustables de chaque potentiel à deux corps.

paire	A_{ij} [eV]	β_{ij} [Å]	ρ_{ij} [Å]
Eu-Eu	1024.97	2.60	0.29
Eu-Si	1126.09	2.60	0.29
Eu-Ca	984.54	2.20	0.29
Eu-O	3.610^{11}	2.60	0.086
Ca-Ca	17921.88	2.20	0.29
Ca-Si	4005.94	2.20	0.29
Ca-O	4061.26	2.64	0.29
Si-Si	1171.6604	2.29	0.29
Si-O	1848.94	2.34	0.29
0-0	452.5593	2.34	0.29

TAB. 12.1 – Valeurs des paramètres ajustables, potentiel à deux corps

De même, pour le potentiel à trois corps, nous avons résumé les valeurs ajustées dans le tableau 12.2

triplet	λjik [eV]	θ_{ij}^0 [⁰]	$\delta_{ij} = \delta_{ik} \ [\text{\AA}]$	$r_{ij}^0 = r_{ik}^0$ [Å]
Si-O-Si	6.2	109.47	2.60	3.00
O-Si-O	150	109.47	2.60	3.00

TAB. 12.2 – Valeurs des paramètres ajustables, potentiel à trois corps

12.3 Mise en œuvre de la simulation

Nous avons réalisé une simulation sur un échantillon de dimension finie représentatif de la composition du matériau étudié. Cet échantillon, que nous appelerons «boîte de simulation», est soumis à une chauffe puis une série de trempes successives. Ce mode opératoire vise à désorganiser la structure de départ et partant modéliser une structure amorphe.

12.3.1 Composition de la boîte de simulation

Cet échantillon se veut le reflet du matériau étudié du point de vue de sa composition. Nous composons une boîte de 48864 particules réparties comme suit :

Espèce	Eu	Ca	Si	0
Nombre d'atomes	80	248	16056	32480

TAB. 12.3 - Composition de la boîte de simulation

La configuration initiale repose sur une structure cristobalite- α substituée par 80 ions europium et 248 ions calcium. La densité d'une telle boîte de simulation est considérée comme égale à 2.335, densité de la cristobalite- α . La maille élémentaire de la cristobalite est un prisme droit de base carrée. les dimensions a, b et c de la boîte de simulation répondent à cette caractéristique.

arête	longueur [Å]
a	79.6592
b	79.6592
с	111.2032

TAB. 12.4 – Dimensions de la boîte de simulation

12.3.2 Protocole

Afin de modéliser une structure vitreuse, nous avons imposé à la boîte de simulation une étape de «fusion» à 10 000K, puis une succession de trempes à différentes températures. A chaque température imposée correspond un palier de N pas, chacun de ces paliers faisant l'objet d'une période de chauffe à température constante et d'une période de relaxation à énergie constante. La valeur du pas Δt est fixée à une femtoseconde.

12.4 Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K

L'intégration des équations de Newton au cours du processus de fusion et trempe conduit à un ensemble de coordonnées correspondant à la position des corps à 300K (dernière étape explicitée sur le Tableau 12.5). La fonction de distribution radiale est un outil d'analyse commode qui permet de mettre en évidence l'existence de sphères de coordination. Par exemple, la fonction de distribution radiale (RDF^1) du couple silicium-oxygène (en hqut à droite sur la Figure 12.2) fait

¹Radial Distribution Function

12.4 Résultats : Fonctions de distribution radiale et cumulée à 300K

Etape de la	Nombre de	Température	conditions	calcul
simulation	pas	[K]	thermodynamiques	de RDF
0	50 000	10 000	Т	non
1	30 000	10 000	E	non
2	5000	8 000	Т	non
3	5000	8 000	${f E}$	oui
- 4	8 000	7 000	Т	non
5	8 000	7 000	E	oui
6	12000	6 000	Т	non
7	8 000	6 000	\mathbf{E}	oui
8	15000	5000	Т	non
9	10 000	5000	${f E}$	oui
10	8 000	4 000	Т	non
11	8 000	4 000	\mathbf{E}	oui
12	8 000	3 000	Т	non
13	8 000	3 000	E	oui
14	8 000	2000	Т	non
15	8 000	2000	$^{\circ}$ E	oui
16	8 000	1 000	T	non
17	8 000	1 000	E	oui
18	8 000	300	Т	non
19	10 000	300	E	oui

TAB. 12.5 – Synoptique du protocole de trempe suivi. T : température constante, E : énergie constante

état d'un pic de distribution à 3.2 Å, traduisant l'existence d'une première sphère de coordination à 3.2 Å. La fonction cumulée (CDF) résulte de l'intégration de la RDF.

12.4.1 Organisation de la silice modifée par les ions Ca^{2+}

Les fonctions de distribution radiale et cumulée des couples Si-O et Si-Si indiquent une distance Si-O $< d_{Si-O} >$ égale à 1.61 Å avec une coordinence silicium - oxygène de quatre dans une sphère (rayon de coupure) de 2.1 Å. Ces valeurs, qui correspondent aux données classiques obtenues dans la silice pure, attestent de la reproduction du réseau de silice avec très peu de défauts structuraux. L'étude statistique montre que 99.92% des silicium simulés sont en coordination 4 (géométrie tétraédrique); les autres Si (0.08%), en coordination 3 ou 5, appartiennent à des défauts structuraux (liaisons peroxy ou lacunes d'oxygène). La connectivité des tétraèdres SiO_4 est également bien reproduite, avec une distance $< d_{Si-Si} >$ égale à 3.16 Ået une distribution angulaire semblables aux valeurs connues pour la silice pure.

La matrice de silice possède une structure très proche de celle de la silice pure. Ce résultat



FIG. 12.2 – fonctions de distribution radiale et cumulée pour les couples Si-Si, Si-O, Ca-Ca et Ca-O

n'est pas surprenant dans la mesure où le dopant (Eu^{3+}) et le codopant (Ca^{2+}) sont insérés en faibles proportions : la matrice de silice n'est pas affectée de manière significative.

La distribution du calcium en tant que codopant apparaît comme homogène. Les fonctions de distribution radiale et cumulée pour le coulpe Ca-Ca n'attestent pas de tendance au regroupement. Le caractère bruité de la RDF de Ca-Ca est dû à la faible statistique (248 atomes de calcium participent à la simulation, alors que la boîte contient plus de 16 000 atomes de silicium). La présence de pics à 4, 5 et 6 Å n'est pas révélatrice dans la mesure où ces derniers ne sont associés qu'à des valeurs de fonction cumulée inférieures à l'unité : 0.922 pour un rayon de coupure de 7.185 Å. Les fonctions de distibution radiale et cumulée du couple Ca-O indiquent par ailleurs que le calcium tend à occuper des environnements locaux multiples. En effet, la première sphère de coordination n'est pas précisement définie et la CDF ne présente pas de palier. La statistique de coordination en oxygène confirme cette variété d'environnements locaux, puisque le calcium s'entoure d'un nombre d'oxygène variant entre 5 et 12 avec un maximum de probabilité pour 7 et 8. La fiabilité de ces valeurs est affectée par l'influence importante du choix du rayon de coupure sur l'évaluation des données de coordination. Ces valeurs sont néanmoins proches de celles reportées par d'autres auteurs [87]. Le calcium se comporte comme un modificateur de réseau -comme nous l'avons déjà vu plus haut- et se retrouve réparti de façon homogène au sein de la matrice de silice (Figure 12.3).



FIG. 12.3 – Vue tridimensionnelle de la répartition des atomes de calcium (boules grises) et d'europium (boules noires) dans la structure

12.4.2 Environnement du dopant Eu^{3+}

Les fonctions de distribution radiale et cumulée du couple Eu-O attestent d'une première sphère de coordination bien définie, avec un premier pic à 2.35 Åassocié à une coordination moyenne de 6.31 à 2.35 (Eu-O Figure 12.4). La statistique de coordination révèle une majorité de sites contenant 6 et 7 oxygènes. En guise de comparaison, l'europium s'entoure de 4 et 5 oxygènes dans une matrice de silice pure. Un des effets de l'ajout de calcium dans la matrice comme codopant réside dans l'augmentation de la coordination en oxygène de l'europium.

Cette observation est corroborée par la proportion élevée d'oxygènes non pontants (3.83%) au regard de celle habituellement observée dans les matrices de silice pure. Le codopage par le



FIG. 12.4 – fonctions de distribution radiale et cumulée pour les couples Ca-Si, Eu-Ca, Eu-Eu et Eu-O

cation Ca^{2+} joue pleinement son rôle de modificateur de réseau en brisant ponctuellement la connectivité du réseau de tétraèdres SiO_4 . En conséquence, les oxygènes non pontants formés participent à la coordination des ions Eu^{3+} . De cette façon, le nombre d'oxygène pontants (Si-O-Si) appartenant à la première sphère de coordination reste faible (pré-pic à 3.1 Ådans la RDF de Eu-Si en Figure 12.5). A ce niveau de l'étude, il convient de vérifier que la coordination élevée de la terre rare n'est pas imputable à un phénomène d'agrégation. En effet, des simulations antérieures de systèmes au sein desquels le taux d'agrégation est important ont révélé que la coordination en oxygène est significativement plus élevée que lorsque les ions de terres rares sont isolés et répartis uniformément dans la matrice.

L'observation de la représentation tridimensionnelle ne rend pas compte de la formation d'agrégats d' Eu^{3+} de grande taille. Ce résultat est important dans la mesure où l'aglomération d'ions de terres rares en agrégats nuit aux propriétés de luminescence du matériau. Par ailleurs, les fonctions de distribution radiale et cumulée du couple Eu-Eu ne révèlent pas de constitution d'agrégats conséquents en taille et en nombre. En effet, les pics très marqués (mais bruités) (couple Eu-Eu Figure 12.4) sur la RDF observés pour des distances inférieures à 5 Åsont carac-



FIG. 12.5 – fonctions de distribution radiale et cumulée pour les couples Eu-Si et O-O

téristiques d'un regroupement de 2, voire 3 ions Eu^{3+} . La courbe cumulée indique en outre que la probabilité de ce type de groupements est très faible ($n_{Eu-Eu} < 0.4$ à 5 Å).

Les résultats de la statistique d'agrégation sont présentés en Figure 12.6. Un agrégat de taille n se définit comme un ensemble de n ion europium reliés deux à deux par au moins un oxygène. Compte tenu de cette définition, un agrégat de taille 1 désigne simplement un ion Eu^{3+} isolé.

D'après la Figure 12.6, près de 70% des ions de terre rare sont isolés dans la matrice copdopée par les ions calcium, alors que cette proportion d'ions Eu^{3+} isolés ne s'élève qu'à 30% dans la silice pure. On constate par ailleurs que l'agrégat de plus grande taille (Figure 12.3) ne regroupe que 4 ions Eu^{3+} . En comparaison, des agrégats contenant jusqu'à 13 ions sont observés dans la silice pure.



FIG. 12.6 – Statistique d'agrégats d'europium

12.5 Bilan de la simulation

Dans cette étude, il apparaît que le codopage d'une matrice de silice par les ions calcium favorise une répartition homogène des ions de terres rares. L'apport d'oxygènes non pontants dans le voisinage des ions Eu^{3+} semble jouer un rôle important dans ce mode de répartition. Cet excès d'oxygènes non impliqués dans des ponts siloxane est imputable aux ions calcium et à leurs propriétés de modificateur de réseau. Les ions Eu^{3+} ne s'agrègent pas de façon significative et sont majoritairement isolés dans la matrice, ce point est favorable *a priori* pour l'élaboration de matériaux photoluminescents fortement dopés (quelques %)

Contrairement au codopage par les ions Al^{3+} [84] où les ions aluminium étaient préférentiellement localisés dans l'entourage proche de la terre rare², le codopage par les ions calcium induit donc une dispersion très marquée des ions Eu^{3+} dans la matrice.

Les données structurales et les apports de la simulation numérique confirment le rôle de modificateur de réseau du codopant Ca^{2+} , fait connu pour les verres et validé ici pour les gels de silice. La forte concentration en oxygène non pontants qui en résulte a été observée et confirmée par l'expérience. Cet excès d'oxygène non pontants favorise la répartition homogène des ions Eu^{3+} et diminuent significativement le phénomène d'agrégation des ions Eu^{3+} . Ce résultat de simulation doit être supporté par des expériences de mesure de la photoluminescence de l'europium dans une telle matrice. A ce jour, nous ne sommes en effet pas en mesure de vérifier expérimentalement cet aspect.

²la première sphère de coordination était sensiblement modifiée, ainsi que les propriétés spectroscopiques sui en découlent

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'est concrétisé par l'élaboration par procédé sol-gel de barreaux de silice à partir desquels il est envisageable de tirer une fibre. Cette réalisation a comporté plusieurs étapes : l'obtention d'échantillons de plusieurs centimètres non craquelés, la maîtrise du comportement des gels lors d'un traitement thermique et l'élimination des groupements hydroxyle. Une étude systématique et l'acquisition d'un savoir-faire général nous ont conduit à la synthèse de gels non craquelés à partir d'un sol de composition originale avec un taux de réussite tout à fait satisfaisant.

L'analyse approfondie du phénomène de «moussage» à 1000°C a permis d'identifier les mécanismes mis en jeu, en particulier les effets combinés de la diffusion d'eau hors des pores et de la contraction du réseau. Cette étude a également apporté un résultat inédit par l'observation de cristallites au sein de la structure expansée. L'adaptation à nos matériaux d'un procédé connu de déshydratation sous flux de chlore a permis d'atteindre des concentrations en hydroxyle inférieures au ppm dans un verre sol-gel. Toutefois, la forte diffusion de la lumière observée dans ces matériaux reste un obstacle important à la transmission optique. A ce jour, des études qui visent à comprendre l'origine de cet excès de diffusion sont menées en collaboration avec le LSPES de Lille. Une fois cette étape franchie, il semble que rien ne s'oppose à la réalisation de cœurs de silice pure ou dopée entrant dans la composition de fibres microstructurées.

L'ambition de réaliser des matériaux modèles pour la photonique suppose une connaissance approfondie de la matrice de silice sol-gel. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à l'effet d'un dopant sur l'organisation de la matrice dans laquelle il est inséré. Cette démarche s'est avérée très proche de la classification des oxydes en familles de modificateurs, de formateurs et d'intermédiaires proposée par les verriers. Nous avons montré que la considération des interactions coulombiennes entre un cation M^{n+} et l'oxygène est le paramètre le plus pertinent pour prévoir la cinétique de vitrification d'un gel dopé. Par ailleurs, l'étude des gels dopés a mis en évidence la possibilité d'élargir la notion de «modificateur de réseau» à la famille des gels de silice. En effet, grâce au résultats comparés d'une analyse structurale et d'une simulation par dynamique moléculaire, nous avons montré, à titre d'exemple, que le calcium améliore la dispersion d'un dopant dans la matrice.

Le suivi spectroscopique de la transition sol-gel a permis d'élargir la distinction usuelle faite entre les sols dits acides et les sols basiques. Nous avons montré que le critère acidité (pH) n'est pas l'unique paramètre pertinent. En effet, un cation ajouté dans le sol peut infléchir le comportement «acide» ou «basique» du mécanisme d'hydrolyse. Nous avons également observé que plus ces deux réactions sont rapides, plus la gélification est longue. De même que l'organisation d'un gel «acide» diffère de celle d'un gel «basique», il est probable que l'ajout d'un dopant en petite quantité agisse sur l'organisation de la structure fractale d'un gel. Nous avons montré dans ce travail que la texture des gels dopés stabilisés à 850°C suit également deux grandes tendances que l'on peut qualifier de type «acide» ou de type «basique».

Les perspectives ouvertes par cette étude sont nombreuses, tant dans le domaine des applications que des aspects plus fondamentaux. On pourra proposer, pour approfondir notre étude, une discussion sur la concentration en dopant inséré ou l'examen du rôle du contre-ion. Ces premières avancées encourageantes invitent à élargir le champ d'utilisation du procédé sol-gel en photonique. Par exemple, l'élaboration de verres à basse température rend possible l'insertion et le maintien dans la matrice de nanoparticules thermo-sensibles. Par ailleurs, l'obtention de verres relativement stables à haute teneur en hydroxyle peut être mise à profit dans la photoinscription de réseaux de Bragg.

Bibliographie

- K.C. KAO and G. HOCKHAM. Dielectric fiber surface waveguides for optical frequencies. In Proceedings of the IEE, volume 133, pages 1151–1158, 1966.
- [2] John D. WRIGHT and Nico A.J.M. SOMMERDIJK. Sol-Gel Materials, Chemistry and Applications. CRC press, 2001.
- [3] J.B. VON HELMONT. De lithiase, volume 28. Amstelodami, 1644.
- [4] Y. M. BAIK, Y. S. YOON, S.U. KIM, and M. C. JUN. High-purity silica glass fabricating method using sol-gel process. Technical Report EP0971860, Samsung Electronics Co., Ltd, 2000.
- [5] M.E. DAVIS. Organising for better synthesis. *Nature*, 364 :391–393, 1993.
- [6] E. M. YEATMAN. Sol-Gel and Polymer Photonic Devices. SPIE Crit. Rev. Proc., CR68 :119– 142, 1997.
- [7] T.M. HARRELL, B. HOSTICKA, M.E. POWER, L. CEMKE, R. HULL, and P.M. NORRIS. Selective Deposition of Biocompatible Sol-Gel Materials. J. Sol-Gel Science and Technology, 31:349-352, 2004.
- [8] B.SAPOVAL, B. SANTRA, and P. BARBOUX. Fractal interfaces in the self stabilized etching of random systems. *Europhys. Lett*, 41(3) :297-302, 1998.
- [9] G. W.SCHERER. Recent pogress in drying of gels. J. Non-Cryst. Solids, 147 et 148:363-374, 1992.
- [10] G. W. SCHERER, C. J. BRINKER, and E. T. ROTH. Sol -> Gel -> Glass : III. Viscous sintering . J. Non-Cryst. Solids, 72 :369–389, 1985.
- [11] Larry L.HENCH and Jon K.WEST. The sol-gel process. Chem. Rev., 90:33-72, 1990.
- [12] C.J. BRINKER and G.W. SHERER. Sol-Gel Science. Academic Press, New-York, 1989.
- [13] M.WIDENMEYER and R. ANWANDER. Pore Size Control of Highly Ordered Mesoporous Silica MCM-48. *Chem. Mater.*, 14:1827–1831, 2002.
- [14] A. M. M. SANTOS and W. L. VASCONCELOS. Properties of porous silica glasses prepared via sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids, 273 :145–149, 2000.
- [15] L. BOURGET, R. J. P. CORRIU, D. LECLERCQ, P. H. MUTIN, and A. VIOUX. Nonhydrolythic sol-gel routes to silica. J. Non-Cryst. Solids, 242 :81-91, 1998.

- [16] J.ZARZYCKI, M. PRASSAS, and J. PHALIPPOU. Synthesis of glasses from gels : the problem of monolithic gels. J. Mat. Sci., 17:3371-3379, 1982.
- [17] L.C. KLEIN. Ann. Rev. Mater. Sci., 15 :227-248, 1985.
- [18] J.P. JOLIVET. De la solution à l'oxyde. InterÉditions / CNRS éditions, 1994.
- [19] K.J.MCNEILL, J.A.DICAPRIO, D.A.WALSH, and R.F.PRATT. Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane. J. Am. Chem. Soc., 102(6) :1859-1865, 1980.
- [20] E.J.A. POPE and J.D. MACKENZIE. Sol-gel processing of silica II. The role of the catalyst. J. Non-Cryst. Solids, 87(1) :185-198, 1986.
- [21] A. H. BOONSTRA, T. N. M. BERNARDS, and J. J. T. SMITS. Effect of formamide on silica sol-gel processes. J. Non-Cryst. Solids, 109 :141–152, 1989.
- [22] G. ORCEL, J. PHALIPPOU, and L. HENCH. Structural evolution at low temperature of formamide modified silica xerogels. J. Non-Cryst. Solids, 104 :170-180, 1988.
- [23] T. KATAGIRI and T. MAEKAWA. Influence of solvents on the structure of SiO2 gel from hydrolysis of tetramethylorthosilicate. J. Non-Cryst. Solids, 134 :183–190, 1991.
- [24] R. F. S. LENZA and W. L. VASCONCELOS. Study of the influence of some DCCAs on the structure of sol-gel silica membranes. J. Non-Cryst. Solids, 330 :216-225, 2003.
- [25] I.G. KHASKIN. Application of Deuterium and Heavy Oxygen in Silicon Chemistry. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 129, 1952.
- [26] E.R. POHL and F.D. OSTERHOLTZ. Molecular characterization of composite interfaces, page 157. I. Ishida et G. Kumar, Plenum, New York, 1985.
- [27] M.G. VORONKOV, V.P. MILESHKEVICH, and Y.A. YUZHELEVSKI. The Siloxane Bond. Consultants Bureau, New York, 1978.
- [28] R.K. ILER. The Chemistry of Silica. Wiley, New York, 1979.
- [29] C. OKKERSE. Physical and chemical aspects of adsorbent and catalysts. ed. B. G. Linsen, Academic Press, New York, 1970.
- [30] J. M. HAMMERSLEY. Percolation theory II: The Connective Constant. In Proc. Cambridge Phil. Soc., page 642, 1957.
- [31] R. ZALLEN. Polychromatic percolation coexistence of percolating species in highly connected lattices. *Phys. Rev. B*, 16(4) :1426-1435, 1977.
- [32] D. STAUFFER, A. CONIGLIO, and M. ADAM. Gelation and critical phenomena. Advances in Polymer Science, 44 :103–158, 1982.
- [33] T. ADACHI and S. SAKKA. The role of N,N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method. J. Non-Cryst. Solids, 99 :118–128, 1988.
- [34] J. LIVAGE, C. SCHMUTZ, P. GRIESMAR, P. BARBOUX, and C. SANCHEZ. Sol-gel chemistry for nonlinear optics. In Proc. SPIE Vol. 1758, Sol-Gel Optics II, John D. Mackenzie; Ed., pages 274–283, 1992.

- [35] C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI, and J. S. BECK. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359 :710–712, 1992.
- [36] C. SANCHEZ, H. ARRIBART, and M.-M. GIRAUD-GUILLE. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nature Materials*, 4 :277–288, 2005.
- [37] J. PHALIPPOU. Techniques de l'Ingénieur, Traité Sciences Fondamentales. Verres Aspects théoriques, AF 3 600.
- [38] R. A.VAN SANTEN, T. P. M. BEELEN, H. F. VAN GAREDEREN, W. H. DOKTER, and E.PANTOS. Aggregation and aging in silica gel. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 97 :231-237, 1995.
- [39] J. ZARZYCKI. Les verres et l'état vitreux. Masson, 1982.
- [40] F. L. GALEENER. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. Phys. Rev. B, 19(8) :4292-4297, 1979.
- [41] A. E. GEISSBERGER and F. L. GALEENER. Raman studies of vitreous SiO2 versus fictive temperature. *Phys. Rev. B.*, 28 :3266–3271, 1983.
- [42] B. CHAMPAGNON, C. CHEMARIN, E. DUVAL, and R. LE PARC. Glass structure and light scattering. J. Non-Cryst. Solids, 274 :81-86, 2000.
- [43] P. UMARI, X. GONZE, and A. PASQUARELLO. Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :027401, 2003.
- [44] M. IVANDA, R. CLASEN, M. HORNFECK, and W. KIEFER. Raman spectroscopy on SiO2 glasses sintered from nanosized particules. J. Non-Cryst. Solids, 322 :46–52, 2003.
- [45] G. E. WALRAFEN, M. S. HOKMABADI, N. C. HOLMES, W. J. NELLIS, and S. HENNING. Raman spectrum and structure of silica aerogel. J. Chem. Phys., 82 :2472-2476, 1985.
- [46] S. N. TARASKIN, Y. L. LOH, G. NATARAJAN, and S. R. ELLIOTT. Origin of the Boson Peak in Systems with Lattice Disorder. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :1255–1258, 2001.
- [47] G. WINTERLING. Very-low-frequency Raman scattering in vitreous silica. Phys. Rev. B, 12(6):2432-2440, 1975.
- [48] E. DUVAL, A. BOUKENTER, and B. CHAMPAGNON. Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass : Observation by very-low-Frequency Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 19 :2052–2055, 1986.
- [49] V. N. NOVIKOV, E. DUVALAND A. KISLIUK, and A. P. SOKOLOV. A model of low-frequency Raman scattering in glasses Comparison of Brillouin and Raman data. J. Chem. Phys., 102 :4691–4698, 1995.
- [50] E. DUVAL, A. MERMET, N. V. SUROVTSEV, and A. J. DIANOUX. Boson peak, nanostructure and relaxation of glasses. J. Non-Cryst. Solids, 235–237 :203–207, 1998.

- [51] S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. S. DEMING, and E. TELLER. On a theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. J. Am. Chem. Soc., 62 :1723-1732, 1940.
- [52] J. H. DE BOER. The structure and Properties of Porous Materials. Butterworths, 1958.
- [53] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, and E. TELLER. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc., 60:309-319, 1938.
- [54] E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, and P. P. HALENDA. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. J. Am. Chem. Soc., 73(1):373-380, 1951.
- [55] M. M. DUBININ. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non uniform Surfaces. *Chem. Rev.*, 60(2):235-241, 1960.
- [56] A. MARTUCCI, M. GUGLIELMI, C. STROHHÖFER, J. FICK, S. PELLI, and G. C. RIGHINI. Fabrication and Characterization of Sol-Gel GeO2-SiO2 Erbium-Doped Planar Waveguides. J. Sol-Gel Science and Technology, 13:535-539, 1998.
- [57] G. P. AGRAWAL. Non-linear Fiber Optics. Springer-Verlag GmbH, 2000.
- [58] J. C. MIKKELSEN and F. L. GALEENER. Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica. J. Non-Cryst. Solids, 37:71-84, 1980.
- [59] R. MARTINEZ, R. LE PARC, C. MARTINET, and B. CHAMPAGNON. Structural studies of germanium doped silica glasses : the role of the fictive temperature. Opt. Mater., 24 :59–62, 2003.
- [60] A. AGARWAL, K. M. DAVIS, and M. TOMOZAWA. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses. J. Non-Cryst. Solids, 185 :191–198, 1995.
- [61] A. AGARWAL and M. TOMOZAWA. Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass. J. Non-Cryst. Solids, 209 :264-272, 1997.
- [62] D.-L. KIM and M. TOMOZAWA. Fictive temperature of silica glass optical fibers reexamination. J. Non-Cryst. Solids, 286 :132–138, 2001.
- [63] J. D. MACKENZIE. Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. J. Non-Cryst. Solids, 48 :1-10, 1982.
- [64] M. H. IBRAHIM. Élaboration de matériaux composites modèles unifilamentaires à fibres longues SiC et matrice de silice sol-gel et caractérisation micromécanique de l'interface. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997.
- [65] K. KURUMADA, N. KITAO, M. TANIGAKI, K. SUSA, and M. HIRO. Formation of nanoscopic foam in instantaneously heated sol-gel derived silica. *Langmuir*, 20:4771–4773, 2004.
- [66] M. YAMANE, S. ASO, OKANO, and T. SAKAINO. Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. J. Mater. Sci., 14 :607-611, 1979.
- [67] I. MATSUYAMA, K. SUSA, S. SATOH, and J. K. GOO. Foaming phenomena in sol-gel derived glasses. J. Non-Cryst. Solids, 151 :160–168, 1992.

- [68] P. HAMEL. Étude des mécanismes de pertes dans les verres destinés à la synthèse de préformes de fibres optiques. Master's thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.
- [69] L. KOCON and J. PHALIPPOU. Techniques de l'Ingénieur. Aérogels. Aspect matériau AF 3 610.
- [70] R. J. BELL, N.F. BIRD, and P. DEAN. The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. J. Phys. C. Solid State Physics, 1:299-303, 1968.
- [71] A. MERMET. PhD thesis, Université Claude Bernard de Lyon, 1996.
- [72] K. M. DAVIS, A. AGARWAL, M. TOMOZAWA, and K. HIRAO. Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass. J. Non-Cryst. Solids, 203 :27-36, 1996.
- [73] T. TAKEI, T. KATO, A. MEGURO, and M. CHIKAZAWA. Colloids and surfaces, 150:77, 1999.
- [74] F. G. ARAUJO, G. P. LATORRE, and L. L. HENCH. Structural evolution of a porous type-VI sol-gel silica glass. J. Non-Cryst. Solids, 185 :41–48, 1995.
- [75] A. CHMEL, T. PESINA, and V. S. SHASHKIN. Structural correlation and structural relaxation at the final stage of gel-to-glass transition in silica. J. Non-Cryst. Solids, 210:254–260, 1997.
- [76] C. KINOWSKI, M. BOUAZAOUI, R. BECHARA, L.L. HENCH, J.M. NEDELEC, and S. TUR-RELL. Kinetics of densification of porous silica gels : a structural and textural study. 291 :143-152, 2001.
- [77] S. SATOH, K. SUSA, I. MATSUYAMA, T. SUGANUMA, and H. MATSUMURA. Chlorination in sol-gel derived porous silica gels. J. Non-Cryst. Solids, 217 :22–29, 1997.
- [78] C. ZOLLER. Rapport de DEA. Master's thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.
- [79] C. KINOWSKI and B. CAPOEN and L.L. HENCH and J.M. NEDELEC and R. BECHARA and S. TURRELL and M. BOUAZAOUI. Structural and textural study of the effects of metal ions on the densification kinetics of nanoporous silica xerogels. 345-346 :570-574, 2004.
- [80] J.M. NEDELEC. Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopés et de guides d'onde plans aluminosilicates photosensibles. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 1998.
- [81] R. WINTER, D. W. HUA, X. SONG, W. MANTULIN, and J. JONAS. Structural and dynamical properties of the sol-gel transition. J. Phys. Chem., 94 :2706-2713, 1990.
- [82] J. GNADO, C. DHAMELINCOURT, C. PÉLÉGRIS, M. TRAISNEL, and A. LE MAGUER MAYOT. Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysispolycondensation process. J. Non-Cryst. Solids, 208 :247-258, 1996.
- [83] R. A. ASSINK and B. D. KAY. Sol-gel kinetics II. Chemical speciation modeling. J. Non-Cryst. Solids, 104 :112–122, 1988.

- [84] A. MONTEIL, S. CHAUSSEDENT, G. ALOMBERT GOGETA, N. GAUMER, J. OBRIOT, S. L. J. RIBEIRO, Y. MESSADDEQ, A. CHIASERA, and M. FERRARI. Clustering of rare earth in glasses aluminum effect experiments and modeling. J. Non-Cryst. Solids., 348 :44–50, 2004.
- [85] P. MCMILLAN. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO2. Amer. Miner., 69 :645-659, 1984.
- [86] W. H. ZACHARIASEN. The atomic arrangement in glasses. J. Am. Chem. Soc., 54:3841–3851, 1932.
- [87] P. GANGSTER, M. BENOIT, W. KOLB, and J.-M. DELAYE. Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations : A finite size effects study. J. Chem. Phys., 120 :10172-10181, 2004.

Annexe A

Synthèse des gels de silice

Sauf indication contraire et sous réserve d'adaptation du procédé à la partie concernée, les gels de silice ont été obtenus selon la procédure suivante :

- Mélange du TMOS (99,9%, Aldrich) et du méthanol (99%, Aldrich); ratio : 1 :3 à 1 :6.
- Ajout d'eau millipore¹ sous agitation ; ratio eau/Si compris entre 1 :3 et 1 :10.
- Ajout de DMF sous agitation; ratio DMF/Si=1
- Agitation 5 minutes à température ambiante

La gélification s'opère à température ambiante dans un tube de pyrex ou de polypropylène soigneusement fermé. La durée de solidification du sol est variable selon le rapport d'hydrolyse et l'ajout de dopant ou de catalyseur.

Les gels sont ensuite placés dans une étuve ventilée dont la température est régulée à 50° C. Après une semaine, le matériau est s'est contracté et a expulsé une partie de son solvant. Une ouverture progressive du tube permet l'evacuation lente de la liqueur de synérèse. Le stade opaque est observé après une vingtaine de jours et le tube est complètement ouvert lorsque le gel a recouvré sa transparence.

Les procédures de séchage et de densification du gel sont variables, néanmoins, il s'est avéré qu'une chauffe lente $(0.1 - 0.5^{\circ}C.min^{-1})$ est indispensable à l'obtention de matériaux non craquelés. Un palier correspondant à l'evaporation des solvants (180⁰) d'une durée de plusieurs jours permet une évacuation plus complète de l'eau, du méthanol et de la DMF. Il peut être effectué sous vide primaire pour accélérer le processus.

¹selon les expériences, l'eau est enrichie en acide, base ou en sel de nitrate

Annexe B

Spectroscopie Raman

Sauf indication contraire, les spectres Raman présentés ont été enregistrés à température ambiante en utilisant la raie verte (514,532 nm) d'un laser argon-ion (Coherent) comme excitatrice. Dans la majorité des cas, le spectromètre (T64,000, Jobin Yvon) a été utilisé en configuration macroscopique avec collecte de la lumière diffusée à 90°C. Avant chaque série de manipulation, le prémonochromateur et le spectromètre sont calibrés par le truchemenent de la raie d'émission du mercure ($\lambda = 546.07$ nm) d'un tube fluorescent d'éclairage.

