

## **Le procédé sol-gel**

### **Historique et définition**

La méthode sol-gel est connue depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen, qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres, ...). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

### **Sol**

Le sol est l'abréviation de solution qui est une suspension colloïdale (le terme Colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm). La solution est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution

### **Les précurseurs**

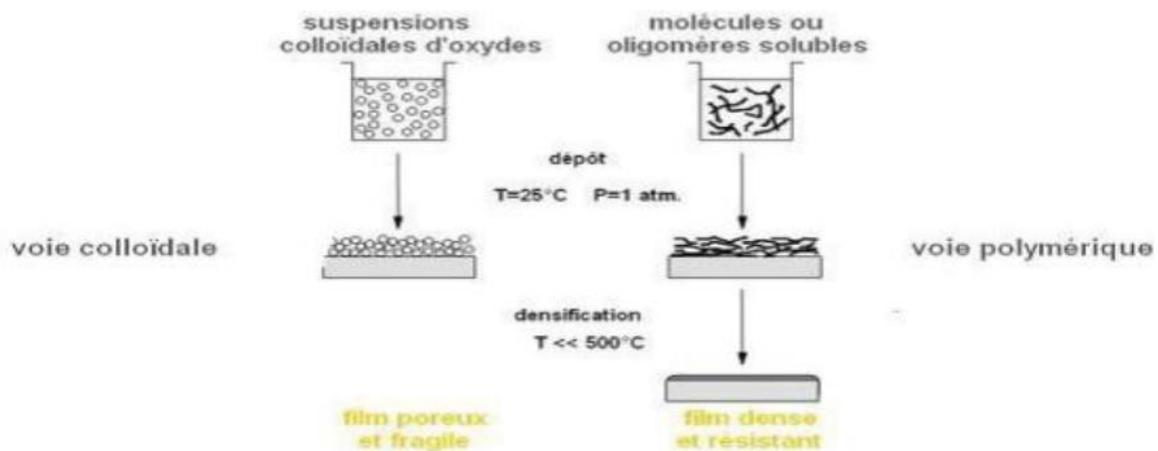
Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. Les précurseurs polyvalents les plus

utilisés sont sans doute les alkoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques. Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

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

**Voie métalo-organique ou polymérique :** Obtenue à partir des alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

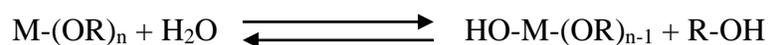
Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure suivante :

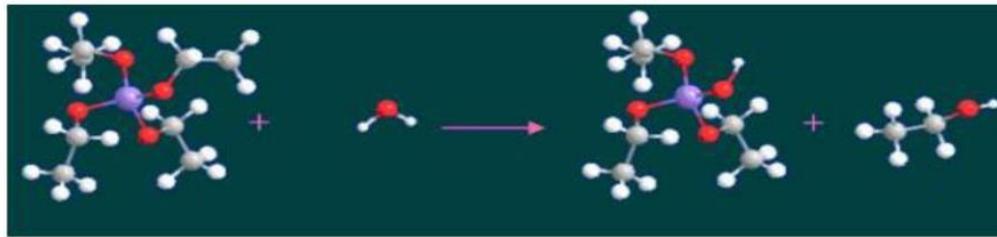


### Procédé sol-gel.

#### Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'eau grâce aux  $H^+$  et  $H^-$  provenant de la dissolution de l'eau. Donc, c'est la substitution nucléophile d'un ligand  $-OH$  par un ligand  $-OR$ . Cette réaction s'accompagne d'une consommation d'eau d'une libération d'alcool comme le montre la réaction chimique suivante :





● : Matériau M, ● : oxygène, ● : carbone, ○ : hydrogène

### Réaction de condensation

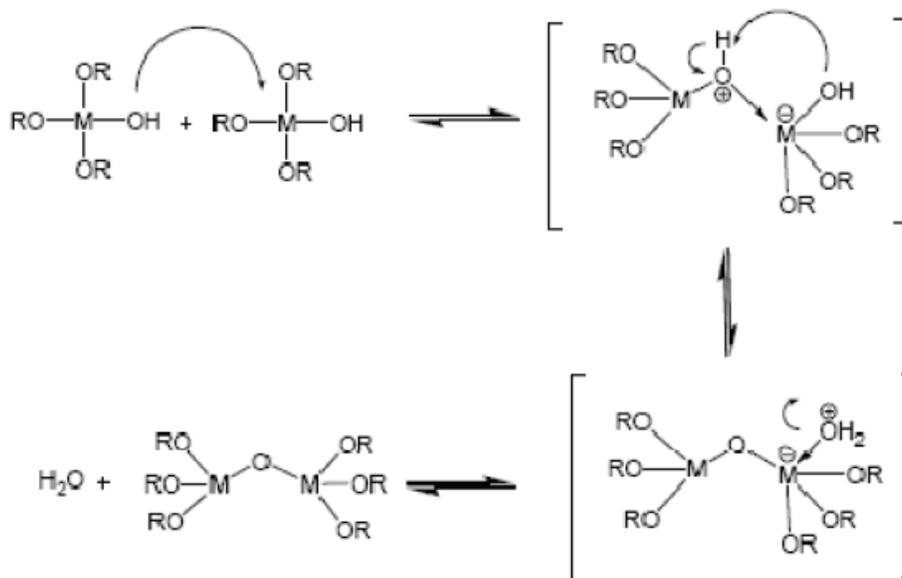
Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entre eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l’eau ou de l’alcool et entraînera la création des ponts M-O-M ou chaque atome d’oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Deux mécanismes entrent en concurrence: l’alcoxolation et l’oxolation.

### Alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H<sub>2</sub>O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l’unité :



Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l’hydrolyse de la figure suivante :



Mécanisme d’alcoxolation des alcoxydes métalliques (OR).

## Oxolation

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau voir Figure ci-dessus.

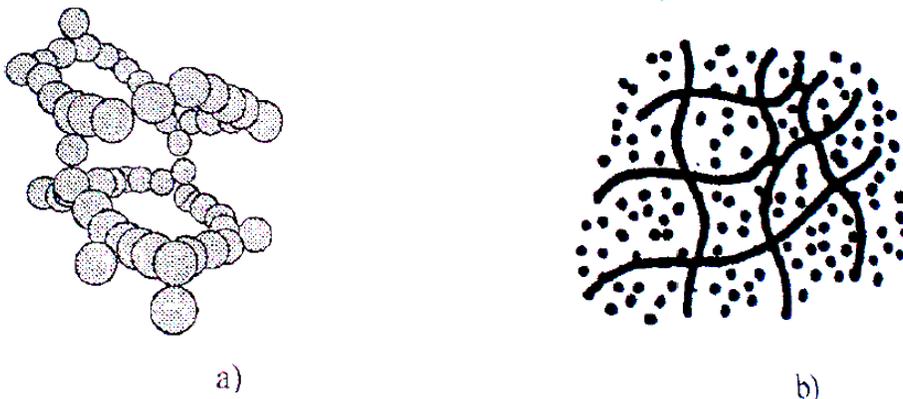
Les groupes  $-OH$  générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts métaloxane  $M-O-M$ .



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente cependant pas sa coordinance. Ces mécanismes dépendent naturellement de la concentration en catalyseur et des contraintes stériques inhérentes à la nature de l'alcoxyde. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

## Gel

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formes, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal et si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique voir figure :



(a) Gels colloïdaux et (b) polymériques.

Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais

liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques".

### **Influence de séchage**

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

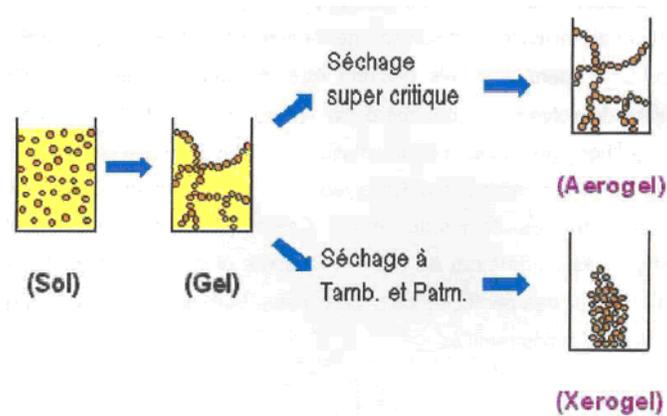
Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

### **Les Xérogels**

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

### **Les Aérogels**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. La figure ci-dessous montre les différentes méthodes de séchage de gel.



Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.

## Les différentes méthodes de dépôt du sol-gel en couches minces

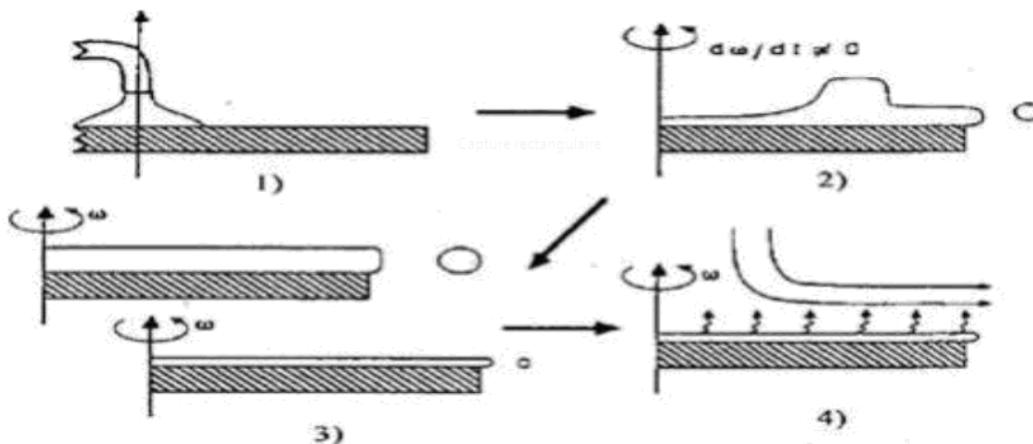
Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces. Les techniques les plus utilisées sont le « spin-coating », le « dip-coating ».

Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

### *Centrifugation ou spin-coating*

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, schématisées sur la Figure suivante :

- 1) le dépôt de la solution ;
- 2) le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat ;
- 3) la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme ;
- 4) l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.



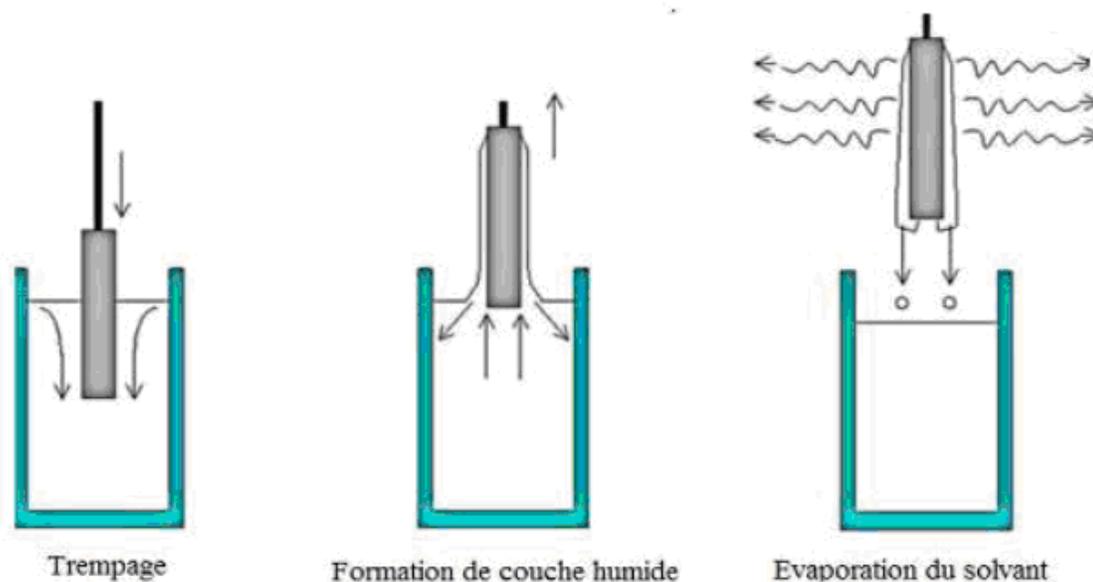
Les quatre étapes du dépôt par centrifugation.

### ***Le dépôt par tirage ou dip-coating***

La technique de trempage ou "dip-coating" est particulièrement bien adaptée à la réalisation de couches minces car elle permet le dépôt des films très homogènes sur des substrats de grande taille. Elle permet de plus d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.

Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et très poreux, ce procédé a été décrit en cinq étapes :

- l'immersion ;
- le début de sortie du substrat ;
- le dépôt du liquide et début de l'écoulement ;
- l'écoulement ;
- et l'évaporation.



Dépôt de couches minces par trempage -tirage.

### **Densification des couches minces**

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit ces deux opérations, nécessaires à l'obtention de couche mince de bonne qualité ; changent les propriétés structurels des matériaux utilisés.

### ***Le séchage des couches minces***

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante de matériaux de qualité. L'évaporation du solvant augmente très rapidement la reconcentration des espèces réactives. Ce phénomène a deux conséquences majeures et opposées. Dans un premier temps, le séchage rapide ne laisse que peu de temps pour la formation de liaisons entre les chaînes polymériques. Ces chaînes peuvent donc facilement s'interpénétrer se compacter, favorisant ainsi la densité d'un xérogel en couches mince par rapport à celle d'un xérogel monolithique. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les chaînes polymériques initiales sont faiblement ramifiées.

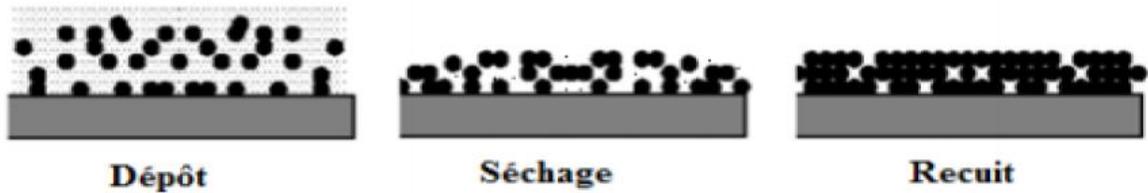
Dans un deuxième temps, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires  $P$  induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette opération délicate :

La présence des pores de dimensions nanométrique.

- La faible quantité de mécaniques des gels très faible.

### ***Le recuit des couches minces***

Le recuit des couches minces a une importance primordiale car il permet d'éliminer les espèces organiques présentes dans la solution de départ et de densifier le matériau car après séchage, les groupements alkyles (-OR) sont toujours présents dans le film. Il permet également la fermeture des pores. Or tous ces changements sont à l'origine du bouleversement de l'équilibre mécanique conduisant à la création de contraintes. Il est important à signaler que la température de recuit est étroitement liée à la dilatation thermique, pour cela le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui de la couche mince car, comme il est plus épais il va imposer sa déformation ce qui peut engendrer des failles ou des craquelures destructives suite à la relaxation du film. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300°C et 700°C. Dans la suite du texte et pour des températures supérieures, ces recuits seront appelés recuits à hautes températures. Afin d'accélérer l'élimination des espèces carbonées, pour une température donnée, l'oxygène gazeux est souvent injecté dans le four lors du recuit.



Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.

L'autre source de contrainte provenant des recuits est possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche ; va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat. Des failles ou des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications

### Les avantages du procédé sol-gel

- ✓ L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication ;
- ✓ mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;
- ✓ grande pureté et meilleure homogénéité du matériau ;
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération ;
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

### Les limites du procédé sol gel

- ✓ C'est une chimie assez complexe ;
- ✓ Manipulation d'une quantité importante de solvants ;
- ✓ l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques.