



Matériaux issus du procédé Sol-Gel : aérogels et couches hybrides organiques-inorganiques

Sylvie Etienne-Calas

► To cite this version:

Sylvie Etienne-Calas. Matériaux issus du procédé Sol-Gel : aérogels et couches hybrides organiques-inorganiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Montpellier 2, 2012. tel-00682456

HAL Id: tel-00682456

<https://theses.hal.science/tel-00682456>

Submitted on 26 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2

Habilitation à Diriger les Recherches

Spécialité : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX
Ecole Doctorale : Informatique Structures et Systèmes (I2S)

Document de Synthèse

Matériaux issus du procédé "Sol-Gel" :

Aérogels et couches hybrides organiques-inorganiques

PAR

Sylvie CALAS-ETIENNE

Soutenue le devant le jury composé de :

Mme Céline CROUTXE-BARGHORN	Professeur, Université Haute Alsace, ENSCMu	Rapporteur
M. Jean-Marie NEDELEC	Professeur, Université Clermont Ferrand, IUF	Rapporteur
M. Adil HAFIDI-ALAOUI	Professeur, Université de Tanger, Maroc	Rapporteur
M. François OLIVIE	Professeur, L.A.A.S, Université de Toulouse	Examineur
M. Thierry WOIGNIER	Directeur de Recherche CNRS/IRD, Martinique	Examineur

Sommaire

<i>INTRODUCTION</i>	5
<i>CURRICULUM VITAE</i>	8
 <i>CHAPITRE 1 : ETUDE DES AEROGELS DE SILICE</i>	
<i>I. DU GEL A L'AEROGEL</i>	26
<i>I.1. LE GEL</i>	26
<i>I.2. LE SECHAGE</i>	27
<i>I.3. DENSIFICATION</i>	30
<i>II. ETUDE STRUCTURALE DES AEROGELS DE SILICE</i>	36
<i>II. 1. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE DES PORES AU COURS DU FRITTAGE</i>	37
<i>II. 2. EVOLUTION DES DIFFERENTS TYPES DE GROUPEMENTS EN FONCTION DES PARAMETRES TEXTURAUX</i>	42
II.2.a) H ₂ O extérieure	42
II.2.b) H ₂ O de première hydratation	43
II.2.c) SiOH liés et libres	43
II.2.d) SiOH de type Verre et l'eau peu accessible	45
II.2.e) Traitement sous-vide et échange isotopique	46
<i>II. 3. EFFET DU PH DE PREPARATION DES MATERIAUX</i>	47
<i>III. ETUDE TEXTURALE DES AEROGELS DE SILICE : DE L'AEROGEL AU VERRE</i>	48
<i>III. 1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE</i>	48
III.1.a) Adsorption/Désorption d'Azote	48
III.1.b) Porosimétrie au Mercure	50
III.1.c) Perméabilité au gaz	50
<i>III. 2. EFFETS DU PH DE PREPARATION ET DE LA DENSIFICATION (FRITTAGE ET COMPRESSION) SUR LES CARACTERISTIQUES POREUSES DES AEROGELS</i>	52
III.2.a) Effet du pH sur la surface développée lors de la densification	52
III.2.b) Effet du mode de densification sur la surface développée	53
III.2.c) Effet du pH sur la DTP au cours de la densification	54
III.2.d) Effet du mode de densification sur les Distributions en Tailles de Pores	56
III.2.e) Action combinée des deux types de densification	58
<i>III.3 ETUDE DE LA PERMEABILITE AU GAZ DES AEROGELS DE SILICE</i>	58
III.3.a) Effet du type de gaz	58
III.3.b) Effet du pH et du mode de densification	60

IV. CAS PARTICULIER DES AEROGELS COMPOSITES SILICE-SILICE : APPLICATION A L'ETUDE DE LA SEQUESTRATION DU CARBONE DANS LES SOLS ALLOPHANIQUE 62

<i>IV.1. CARACTERISATION DES SOLS ALLOPHANIQUE</i>	63
<i>IV.2. CARACTERISATION TEXTURALE ET STRUCTURALE DES GELS COMPOSITES</i>	66
IV.2.a) Caractérisation texturale	67
IV.2.b) Caractérisation structurale	69
<i>IV.3. CARACTERISATION MECANIQUE</i>	69
<i>IV.4. PERMEABILITE</i>	70
<i>IV. 5. CONCLUSION</i>	71

CHAPITRE 2 : LES MATERIAUX EN COUCHES

I. PROPRIETES MECANIQUES DE COUCHES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES EN FONCTION DE LEUR STRUCTURE 74

<i>I.1. MATERIAUX ETUDIES ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES</i>	75
I.1.a) Les organosiloxanes	75
I.1.b) La silice colloïdale	76
I.1.c) Composition et synthèse des sols	77
I.1.d) Caractérisation des sols par RMN liquide du ^{29}Si	77
I.1.e) Réalisation des couches	81
I.1.f) Caractérisation des dépôts par RMN solide du ^{29}Si	81
<i>I.2. PROPRIETES MECANIQUES DES COUCHES : RELATION AVEC LA STRUCTURE</i>	85
I.2.a) Principe de mesures des propriétés mécaniques par nanoindentation	85
I.2.b) Corrélation propriétés mécaniques-structure pour les systèmes hybrides étudiés	92

II. DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE GENERATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES POUR LA REALISATION DE CIRCUITS PHOTONIQUES 98

<i>II.1. RAPPELS SUR LES GUIDES D'ONDES</i>	99
II.1.a) Guides monomodes	100
II.1.b) Pertes en optique guidée	100
<i>II.2. CHOIX DU PRECURSEUR POUR LA NOUVELLE GENERATION DE MATERIAUX</i>	103
<i>II.3. SYNTHESE ET OPTIMISATION DU SOL</i>	104
II.3.a) Réseau inorganique	104
II.3.b) Réseau organique (photopolymérisation)	105

II.3.c) Synthèse du sol optimisé	106
II.3.d) Caractérisation du sol par RMN liquide du ^{29}Si	107
<i>II.4. INTEGRATION DU MATERIAU DANS UNE STRUCTURE GUIDANTE</i>	<i>110</i>
II.4.a) Elaboration et optimisation de la couche guidante (CG)	110
II.4.b) Elaboration et optimisation des couches constituant la gaine du guide (CT et CR)	115
II.4.c) Création du guide	116
<i>II.5. CARACTERISATION OPTIQUE DES GUIDES : ATTENUATION</i>	<i>118</i>
<i>II.6. EXEMPLE DE FABRICATION D'UN COMPOSANT OPTIQUE INTEGRE : COUPLEUR EN Y</i>	<i>119</i>
<i>II.7. CONCLUSION</i>	<i>120</i>
III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE SILICE ULTRAPOREUX POUR SYSTEMES DE BIODETECTION	121
<i>III.1. PRINCIPE DU GUIDE D'ONDE (SYMETRIES CONVENTIONNELLE ET INVERSEE)</i>	<i>121</i>
<i>III.2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE LA COUCHE ULTRAPOREUSE</i>	<i>124</i>
III.2.a) Synthèse de la couche ultraporeuse	124
III.2.b) Caractérisation texturale de la couche ultraporeuse	125
<i>III.3. REALISATION ET CARACTERISATION DU GUIDE D'ONDE</i>	<i>126</i>
<i>III.4. UTILISATION DES GUIDES : APPLICATION A LA DETECTION DE BIOMOLECULES</i>	<i>128</i>
III.4.a) Dispositif expérimental	128
III.4.b) Exemple d'expériences	129
<i>III.5. CONCLUSION</i>	<i>130</i>
 CHAPITRE 3 : TRAVAUX EN COURS	
<i>Travaux en cours concernant les matériaux ultraporeux</i>	
1. ETUDE DE GELS COMPOSITES SILICE-AEROSIL-WOLLASTONITE POUR CAPTER LE CO_2	132
2. LES MATERIAUX ULTRAPOREUX POUR L'ISOLATION THERMIQUE	133
<i>Travaux en cours concernant les couches hybrides organiques-inorganiques</i>	
ETUDE DE COUCHES TRANSPARENTES A 1,55 MICRONS POUR APPLICATION TELECOM	137
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 138
<i>Quelques publications</i>	<i>143</i>

Introduction

Après avoir obtenu, en 1992, mon diplôme d'Ingénieur de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier (ISIM, nouvellement Polytech) en Sciences et Génie des Matériaux, j'ai décidé de m'orienter vers la Recherche. Après un DEA, un Doctorat, un stage post-doctoral et deux postes d'ATER, j'ai intégré, le 1^{er} septembre 2000, le corps des Maîtres de Conférences de l'Université Montpellier 2 où je suis encore actuellement, au sein de l'équipe "Matériaux, Composants et Capteurs" du Laboratoire Charles Coulomb (LCC). Ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches fait donc la synthèse du travail de recherche mené depuis plus de 10 ans.

Le socle de base de mes travaux est l'étude des matériaux obtenus par le procédé Sol-Gel, sous forme monolithiques (aérogels, xérogels...) ou sous forme de couches. Ces deux types de matériaux constituent donc mes deux principaux axes de recherche.

Mes travaux de thèse étaient consacrés à l'étude des aérogels de silice. Ils m'ont permis d'acquérir de solides bases sur le procédé Sol-Gel et les matériaux ultraporeux. J'ai continué à travailler régulièrement après ma thèse à l'approfondissement de l'étude de ces matériaux, notamment au travers du coencadrement de la thèse de Liz Anez, cotutelle avec l'Université del Zulia à Maracaïbo (Vénézuéla). Cette collaboration doit se poursuivre très prochainement, au travers d'une nouvelle thèse, celle de Lizmarihen Larreal. Le bilan de tout ce travail sur les aérogels est fait dans le chapitre 1 de ce mémoire.

Mon deuxième axe de recherche concerne les matériaux déposés en couches et principalement un type de matériaux particulier aux multiples possibilités d'applications : les matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ces dix dernières années consacrées à ces matériaux m'ont permis de coencadrer deux thèses sur le sujet, celles de Karim Ferchichi et Jihane Jabbour. La thèse de Jihane Jabbour a permis également d'initier, avec l'Université Libanaise de Beyrouth, une collaboration qui se poursuit avec l'encadrement d'une nouvelle thèse en cotutelle, celle de Saly Yaacoub. Ces travaux font l'objet du chapitre 2 de ce mémoire. Dans ce chapitre est également résumé le travail de thèse Caroline Desfours. Ce travail, qui a initié une collaboration avec l'équipe Biophotonique du LCC, constitue en quelque sorte un lien entre mes deux axes de recherche puisqu'il concerne les couches ultraporeuses de silice.

Les connaissances que j'ai acquises pendant toutes ces années sur les ultraporeux de silice m'ont également permis d'initier deux collaborations supplémentaires, basées sur les propriétés d'isolation thermique des aérogels : l'une avec l'Ecole des Mines de Paris à Sophia Antipolis qui me permet également d'élargir mon champ de recherche aux ultraporeux de cellulose et l'autre avec l'Institut d'Electronique du Sud de l'UM2. Le chapitre 3 de ce mémoire présente ces travaux en cours.

Enfin, j'ai également été amenée, ces quatre dernières années à coencadrer la thèse de Rémi Courson, contrat CIFRE en collaboration avec la Société Essilor International¹. Les travaux développés au cours de cette thèse ont mené au dépôt d'un brevet mais la confidentialité me contraint pour l'instant à ne pas parler de cette étude. C'est la raison pour laquelle, rien de ce travail ne sera abordé dans ce mémoire.

¹ *"Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Application à l'optique ophtalmique", Rémi Courson, Thèse de Doctorat (contrat CIFRE Essilor International), Montpellier, 22 Avril 2011.*

Curriculum Vitae

Sylvie CALAS-ETIENNE

née le 22/09/69, mariée, 2 enfants

Maître de Conférences

Université de Montpellier 2 – Laboratoire Charles Coulomb (L2C) – Département Semiconducteurs, Matériaux et Capteurs (SMC)

CC 074 - Place E. Bataillon - 34095 MONTPELLIER Cedex 5

☎ 04 67 14 32 84 - 📠 06 76 46 29 45 - Fax 04 67 14 49 25 - Email : sylvie.etienne@univ-montp2.fr

Adresse personnelle : 573 Rue de Beauregard 34980 SAINT-GELY du FESC

DOCTEUR - INGENIEUR EN SCIENCE DES MATERIAUX

TITRES ET DIPLÔMES UNIVERSITAIRES

- 1987** Baccalauréat série C (Béziers, 34)
- 1989** DEUG A (options Math, Physique, Chimie), Université Montpellier 2
- 1992** Diplôme d'Ingénieur en *Sciences et Technologie des Matériaux*
Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier (ISIM, nouvellement Polytech)
- 1993** D.E.A. *Polymères, Interfaces, Etats amorphes*, Université Montpellier 2
- 1997** Doctorat, spécialité *Milieux denses et Matériaux*, Université Montpellier 2
Monitorat d'Initiation à l'Enseignement Supérieur

ACTIVITES d'ENSEIGNEMENT

Depuis 2003 : Université Montpellier 2 - IUT Dpt Mesures Physiques (DUT et LPro)

Cours, TD et TP de *Structure et Propriétés Matériaux*
Cours, TD et TP de *Transferts Thermiques*
Cours, TD et TP d'*Optique*
TP de *Thermodynamique*

2000-2003 : Université Montpellier 2 : UFR - Site des Carmes à Nîmes

Cours, TD, TP d'*Optique*,
TP *Mécanique, Electricité*
TD *Champs et Ondes*

1998-1999 : Université Montpellier 2 - IUT Département Génie Biologique (DUT) - ATER

Cours, TD, TP de *Physique (Mécanique, Optique, Electricité)*

1996-1997 : Université Montpellier 2 - UFR- ATER

TD, TP d'*optique* (DEUG B)

**1993-1996 : Université Montpellier 2 – ISIM, nouvellement Polytech (Dpts STE et STM)
Monitorat d'Initiation à l'enseignement Supérieur**

TP *Chimie Analytique*

TP *Technologie des Verres*

Activités extérieures

Depuis 2007 : Ecole des Mines d'Alès (EMA)

Intervention Cours "*Verres et Sol-gel*"

2003-2006 : Conservatoire National des Arts et des Métiers (CNAM)

Cours "*Verres et Sol-gel*"

RESPONSABILITES PEDAGOGIQUES au sein du département Mesures Physiques de l'IUT Montpellier

Depuis 2009 : Directrice des Etudes du département (1^{ère} et 2^{ème} année DUT)

Depuis 2007 : Responsable de la Spécialité "*Matériaux et Contrôles Physico-Chimiques*" (MCPC) du département – Participation à sa création.

Depuis 2006 : Responsable des Travaux pratiques de *Structure et Propriétés des Matériaux* 1^{ère} année (participation à leur création).

Depuis 2004 : Responsable gestion des notes de la Licence Professionnelle MMIC.

2004-2008 : Responsable de la gestion des notes et des absences du département.

2000-2008 : Responsable des Travaux pratiques d'*Optique* 1^{ère} année.

RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES

Depuis 2008 : Membre du pool d'experts de la section CNU 28. Participation à 4 comités de sélection (3 comme membre local et 1 comme membre extérieur).

2003-2007 : Membre de la commission de spécialistes (section 28) du Centre Universitaire de Formation et de Recherche de Nîmes (CUFRN).

2001-2003 : Membre élue au Conseil du Département de Physique de l'UM2 (représentant les chercheurs et enseignants-chercheurs du laboratoire des Verres).

Membre élue au Conseil de laboratoire du LDV (Laboratoire des Verres), représentant les chercheurs et enseignants-chercheurs.

ACTIVITES DE RECHERCHE

1992-1993 : Réalisation et caractérisation (par ellipsométrie) de couches minces de silice par voies thermique et sol-gel sur substrat de silicium - Stage de DEA (Laboratoire des Verres – UM2).

J'ai commencé à étudier le procédé sol-gel, durant mon DEA, en l'appliquant à l'obtention de couches minces de silice sur substrat de silicium. Ce travail m'a permis, dans un premier temps, de me familiariser avec le procédé sol-gel. Il m'a également conduit à m'intéresser à l'un des aspects les plus importants lors de l'élaboration de couches minces : l'interface substrat/couche et notamment ici l'interface Si/Silice.

1993-1997 :

Surface et porosité dans les Aérogels de Silice : étude structurale et texturale - Thèse de Doctorat (Laboratoire des Verres – UM2) - Codirection : R. SEMPÈRE (Laboratoire des Verres) et D. BOURRET (Laboratoire des Membranes et Procédés Membranaires) suivie d'un poste d'ATER au LDV.

Mon travail de thèse a été ensuite consacré à l'étude des matériaux monolithiques et principalement des aérogels de silice. Ce sont des matériaux extrêmement poreux mais de faible perméabilité et développant une surface très importante. Ces trois caractéristiques peuvent être contrôlées par un traitement de densification.

Outre l'obtention de verres très purs à plus faibles températures, les aérogels, par leurs propriétés physiques particulières, sont également utilisés dans divers domaines : optique, isolation thermique et acoustique, détection de particules, catalyse... Ce sont également d'excellentes matrices d'accueil pour la synthèse de verres nouveaux ou de matériaux de confinement (vitrocristallins, composite verre-céramique). Afin d'utiliser les aérogels de façon optimale dans ces différents domaines, il est nécessaire d'avoir une parfaite connaissance de leur organisation interne. L'acquisition de cette connaissance a donc été le but de mon travail de thèse.

Propriétés mécaniques et propriétés de surface des verres poreux

Parallèlement à mon travail de thèse, d'autres études ont été entreprises. Elles se situent dans deux domaines :

Au niveau des propriétés mécaniques, je me suis également intéressée à la résistance à la rupture (technique de flexion 3 points) des verres poreux. Le comportement mécanique a été corrélé, par l'intermédiaire de 2 modèles (sphères et cylindres) aux caractéristiques texturales de ces matériaux.

Au niveau de la surface, les interactions de la molécule de formamide avec les groupements silanols et les molécules d'eau situées à la surface ont été étudiées. L'analyse par spectroscopie IR et RMN ^1H a montré que le formamide se substitue à l'eau à la surface des pores. L'interaction entre l'eau moléculaire et les silanols de surface est donc perturbée.

1998 : Synthèse et caractérisation d'aérogels de carbone à base de polyacrylonitrile - Stage post-doctoral à l'INRS de Montréal (QUEBEC) - Laboratoire de Recherche sur les Matériaux Avancés.

Afin d'élargir mes compétences dans le domaine des matériaux poreux, je me suis intéressée aux aérogels de type organique (aérogels de carbone) dans le cadre d'un stage post-doctoral à l'INRS de Montréal (Québec).

Les matériaux étudiés appartiennent à la famille des LDMM (Low Density Microcellular Materials). Ce sont des "mousses" de polyacrylonitrile pyrolysées pour obtenir des mousses de carbone. Ces mousses microcellulaires sont utilisées pour différentes applications industrielles : électrodes poreuses, composites électriques, matériaux poreux pour capter les poussières cosmiques...

Le but du travail était de contrôler la surface développée par le matériau afin de lier cette texture aux propriétés électrochimiques. Les paramètres importants qui ont été mis en évidence pour le contrôle de cette surface sont la vitesse de refroidissement de la solution de polymères pour l'obtention du gel ainsi que les conditions de prétraitement et de carbonisation. Ces paramètres ont été optimisés, notamment afin d'améliorer la cyclisation du polymère (vérification par spectroscopie infrarouge) et donc de mieux conserver la morphologie du matériau après carbonisation.

1998-1999 : Dans le cadre de mon deuxième contrat d'ATER au Laboratoire des Verres (LDV), je me suis essentiellement consacrée à 2 sujets de recherche :

Particules de silice amorphes - Opales à propriétés photoniques

Le premier est lié à une collaboration avec le Groupe d'Etudes des Semi-conducteurs de l'Université Montpellier 2. Il concerne l'élaboration de matériaux présentant le phénomène de bandes

interdites photoniques (Photonic Band Gap). Dans de tels matériaux, la propagation des photons est inhibée par la création d'une périodicité artificielle. Pour obtenir une bande d'énergie interdite dans le domaine du visible, les structures doivent être submicroniques. A cette échelle, la fabrication de structures 3D est très difficile et les matériaux susceptibles de s'auto-organiser de façon périodique sont donc très prometteurs. C'est le cas des opales de silice qui sont constituées de particules amorphes sphériques homodisperses organisées en arrangement compact par sédimentation. De telles particules sont obtenues par précipitation contrôlée. Mon travail a consisté en la mise en place de l'étape d'élaboration de ces opales et particulièrement au contrôle des paramètres importants pour l'application dans le domaine des matériaux photoniques (tailles des particules, dispersion, qualité de l'arrangement...).

Etude par nanoindentation des propriétés mécaniques de surface - Application à la corrosion des verres

Parallèlement à cela, mon deuxième sujet d'étude a été l'initiation d'un travail d'un intérêt tout particulier pour le Commissariat à l'Energie Atomique. En effet, ce projet était relatif à l'étude des propriétés mécaniques des couches de corrosion des verres et particulièrement du verre de référence pour le confinement des déchets nucléaires français (R7T7). L'attaque du verre par des solutions aqueuses est, en effet, un problème majeur rencontré par le CEA. On sait maintenant que cette attaque conduit à la formation d'une pellicule poreuse appelée gel d'altération à la surface du verre. On sait également que cette couche présente une composition différente et donc des propriétés mécaniques différentes de celles du verre. De plus, ces gels d'altération peuvent développer des contraintes significatives modifiant leur comportement mécanique. Nous avons choisi d'étudier ces propriétés mécaniques par l'intermédiaire d'une technique encore peu utilisée à cette période pour la caractérisation des couches de surfaces d'épaisseurs submicroniques: la nanoindentation.

L'étude a été réalisée sur un verre R7T7 présentant une couche de corrosion d'une épaisseur d'environ 5µm. Trois domaines différents ont été mis en évidence sur la courbe d'indentation. Une explication a été proposée sur l'existence de ces trois régimes, correspondant chacun à une réponse particulière du matériau, liée à sa texture.

Depuis 2000 : Depuis mon recrutement, en septembre 2000, comme Maître de conférences de l'Université Montpellier 2, mes travaux de recherche concernent la synthèse et la caractérisation (structurale, texturale, optiques et mécanique) de deux grandes catégories de matériaux :

- Les matériaux ultraporeux élaborés par procédé sol-gel (aérogels, xérogels, couches ultraporeuses...)
- Les matériaux hybrides organiques inorganiques (couches)

Ces travaux ne sont pas détaillés ici puisqu'ils sont le sujet principal de ce manuscrit d'Habilitation à Diriger les Recherches.

ENCADREMENT

Post-docs

2011-2012 : Rémi Courson : Contrat ADEME : Projet Silica-Cell

2011-2012 : Salman NADAR : Projet μ GENE- π financé par le Conseil Scientifique de l'Université Montpellier 2.

Co- direction de thèses

Depuis Sept 2011: Lismarihen Larreal : Collaboration franco vénézuélienne (PCP) : *"Carbonatation du CO₂ dans les composites Silice-Aerosil-Wollastonite"*.

2010-2013 : Saly Yaacoub (Bourse Liban) : *"Etude de couches hybrides organiques-inorganiques photopolymérisables transparentes à une longueur d'onde de 1,55 μ m. Application à la fabrication de composants d'optique intégrés"*.

2008-2011 : Rémi Courson (Contrat CIFRE, Essilor International) *"Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Application à l'optique ophtalmique"*, soutenue le 22 avril 2011.

2006-2009 : Caroline Desfours (Bourse MESR) : *"Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel – Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage"*, soutenue le 17 décembre 2009.

2006-2009 : Liz Anez Borges : Projet de Coopération Post-gradués (PCP) franco vénézuélien - thèse en cotutelle entre l'Université del Zulia à Maracaïbo et l'Université Montpellier 2 : *"Relation structure-perméabilité de milieux poreux. Application à l'étude de la séquestration du carbone dans les sols allophaniques"*, soutenue le 9 novembre 2009.

2003-2007 : Abdelkarim Ferchichi (Bourse Tunisie) : *"Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de couches hybrides organiques inorganiques en fonction de leur structure"*, soutenue le 1^{er} octobre 2007.

2004-2007 : Jihane Jabbour (Bourse Liban) : *"Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique à base d'époxyxilane : application à la réalisation de circuits photoniques"* , soutenue le 12 Juillet 2007.

Stagiaires Elèves Ingénieurs et DEA

- Stagiaires de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier (ISIM, nouvellement Polytech) : 4 élèves ingénieurs de 2^{ème} et 3^{ème} années du département Matériaux, 1999 (projets de 3 mois).
- Luca Perin, 2002, élève de l'Institut Polytechnique de Turin
- Agnès DURI , 2002 : DEA Polymères, Interfaces et Etats Amorphes.
- Guilhem SIMON, 2003 : DEA Polymères, Interfaces et Etats Amorphes.
- Liz Anez, 2005 : Thèse de Maestria (équivalent du DEA au Vénézuéla) – Université Del Zulia à Maracaïbo : encadrement lors de 2 séjours de 2 mois à Montpellier dans le cadre d'une collaboration bilatérale franco-vénézuélienne *"Elaboration et caractérisation de matériaux poreux"*.
- Saly Yaacoub, 2010 : Stage Master 2 Physique de l'Université Libanaise à Beyrouth.

Stagiaires Niveaux Bac+2, Bac+3

Marianne Crépel, 2006 : CEGEP de Montréal (équivalent DUT)

Kenny Leflanche, 2009 : DUT Mesures Physiques .

CONTRATS

2012-2014 : **Contrat ANR Emergence : projet SIROCO :** *"Sonde pour Microscope de champ proche optique compact"*. Ce projet réunit l'Institut d'Electronique du Sud (IES – porteur du projet), l'Institut d'Electronique Fondamentale(IEF) et le Laboratoire Charles Coulomb (LEC).

2011-2013 : **Contrat ADEME : projet Silica-Cell :** *"Elaboration et étude de nouveaux superisolants thermiques à base de silice et de cellulose nanostructurés pour l'enveloppe du bâtiment"*. Ce projet réunit

3 partenaires : ARMINES (Ecoles des Mines Paris Sophia Antipolis – porteur du projet), PCAS (Groupe Français spécialisé dans la conception, le développement, la fabrication et la commercialisation de produits de chimie fine, Longjumeau) et le L2C (Université Montpellier 2).

2011-2013 : Contrat de Coopération bilatérale franco-vénézuélienne (PCP) : *"Matériaux Nanostructurés pour un développement Durable"*. Ce projet est une collaboration entre l'Université del Zulia (Maracaibo), l'IVIC (Instituto Venezolana de Investigaciones Cientificas – Caracas), l'Université Montpellier 2, l'Université de Provence (Marseille), et la société CVG VENALUM (Venezuela).

2010-2012 : Contrat ANR HABISOL : projet NANOCEL : *"Matrices cellulose nanostructurées pour superisolants thermiques"*. Ce projet réunit ARMINES/MINES ParisTech/CEP (porteur du projet) et CEMEF, le LCC (Université Montpellier 2), le CETHIL (INSA Lyon), le CEA (LFSM Marcoule), le CSTB (Grenoble), la société NEOTIM (Albi) et EDF (Moret sur Loing).

2008-2011 : Projet MOSAHYC (Maskless Optical Structuration in Advanced HYbrid Chemistry), Financement FUI (Fond Unique Interministériel). Ce projet réunit la société Kloé (Montpellier), le L2C-SMC (Université Montpellier 2), le pôle Optique Rhône Alpes (ORA - Saint-Etienne), l'ISEN (Toulon) et Essilor International (Paris). Projet labellisé par le pôle Systèmes Complexes d'Optique et d'Imagerie (POP SUD) couvrant le Languedoc-Roussillon.

2010-2011 : Projet μ GENE- π , financé par le Conseil Scientifique de l'Université Montpellier 2: *"Micro-générateurs pyroélectriques à base de substrats nanostructurés"*. Projet multidisciplinaire avec l'Institut d'Electronique du Sud (IES).

2008-2009 : Projet Aéro- π , financé par le Conseil Scientifique de l'Université Montpellier 2. Projet multidisciplinaire avec l'Institut d'Electronique du Sud (IES).

2006-2009 : Contrat ANR HEVEPOR: *"Système modèle pour les transitions de phase en milieu désordonné : Adsorption de l'hélium dans les aérogels"*, projet coordonné par E. Wolf (CRTBT Grenoble).

2004-2009 : Contrat de Coopération bilatérale franco-vénézuélienne (PCP) : *"Propriétés physiques de matériaux poreux à géométrie contrôlée"*. Ce projet est une collaboration entre l'Université del Zulia (Maracaibo), l'IVIC (Instituto Venezolana de Investigaciones Cientificas – Caracas), l'Université

Montpellier 2, l'Université de Provence (Marseille), l'Université Paul Sabatier (Toulouse), la société Primeverre (Montpellier) et l'INTEVEP (Investigaciones y Apoyo Tecnológico de Petróleos de Venezuela - Caracas).

2003-2006 : **Plan Pluri Formation (PPF)** "*Composants photoniques pour applications aux télécommunications*", projet qui réunissait le CEM2 (Centre d'Electronique et de Microélectronique de Montpellier), le GES (Groupe d'Etudes des Semi-conducteurs), le LDV (Laboratoire des Verres) et le LIRMM (Laboratoire d'Informatique, de Robotique et Microélectronique) de l'Université Montpellier 2.

EXPERTISE

OFTA (Observatoire Français des Technologies Avancées) "*Nanomatériaux*" : rédaction d'un chapitre "*Nanomatériaux hyperporeux : les aérogels*" dans ARAGO 27 "*Nanomatériaux*" édition Tech et Doc (2001).

Referee pour le Journal of Non-Crystalline Solids

Referee pour le Journal of Materials Science

Referee pour le Journal of Sol-Gel Science and Technology.

ORGANISATION DE CONFERENCES

Septembre 2007 : XIVth International Conference on Sol-gel, Montpellier.

Mars 2003 : Groupement Français des Céramiques (GFC) Montpellier.

Septembre 1997 : 5th International Symposium on Aerogels", Montpellier.

Juillet 1994 : Congrès *Physique en Herbe* (11^{ème} édition) Montpellier.

DIFFUSION DE L'INFORMATION SCIENTIFIQUE - VULGARISATION

2006 : participation à la journée de la Science (animation d'un atelier dédié à la science du verre).

2005 : Participation à l'Année Mondiale de la Physique par l'animation d'ateliers dédiés à la science du verre.

1999 : Participation à l'organisation d'une exposition sur le verre et le procédé sol-gel pour "la semaine de la science".

1996 : Participation à l'organisation d'une exposition sur le verre pour "Science en fête".

PUBLICATIONS

Brevet

S. Calas-Etienne, P. Etienne, R. courson, J.P Cano, C. Bivers
Référence Essilor : CAS 1336 – Référence CNRS : DI04407-01 – Référence UM2 : DV1135/FR1060614
 Déposant : Essilor International, Décembre 2010

Revues Internationales à Comité de Lecture

- [A1] S.Calas, T. Woignier, F. Despetis, J. Phalippou,
"Mechanical strength evolution from aerogels to silica glass"
 Journal of Porous Materials 3 (1997) 211-217.
- [A2] S. Calas, R. Sempere,
"Textural properties of densified aerogels"
 Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 215-219.
- [A3] G.W Scherer, S. Calas, R. Sempere
"Adsorption in Sparse Networks : II. Silica Aerogels"
 Journal of Colloid and Interface Science, 202 (2)(1998) 411-416.
- [A4] G.W Scherer, S. Calas, R. Sempere,
"Sintering Aerogels".
 Journal of Sol-gel Science and Technology, 13 (1-3) (1998) 937-943.
- [A5] G.W Scherer, S. Calas, R. Sempere
"Densification Kinetics and Structural Evolution during Sintering of Silica Aerogel"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 240 (1998) 118-130.
- [A6] S. Calas, C. Levelut, T. Woignier, J. Pelous,
"Brillouin scattering study of the sintered and compressed aerogels",
 Journal of Non-Crystalline Solids, 225 (1998) 244-247.
- [A7] Ph. Dieudonne, P. Delord, S.Calas, A. Hafidi-Alaoui, J. Phalippou
"Silica dissolution-redeposition in gels and aerogels"
 Journal of Sol-gel Science and Technology, 19 (2000) 657-660.
- [A8] Ph. Dieudonne, S. Calas, C. Fehr, J. Primera, T. Woignier, P. Delord, J. Phalippou
"Monolithic porous glasses with controled mesopore size"
 Journal de Physique IV France 10 (2000) 73-78.
- [A9] F. Despetis, S. Calas, P. Etienne, J. Phalippou
"Effect of oxidation treatment on the crack propagation rate of aerogels"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 285 (1-3) (2001) 251-255.
- [A10] P. Etienne, S. Calas, S. Portal
"Mechanical behavior of corroded surface layers on glass"
 Phys. Chem. Glasses, 42 (4/5) (2001) 320.
- [A11] T. Woignier, L. Duffours, A. Alaoui, A. Faivre, S. Calas-Etienne, J. Phalippou
"Mechanical behavior of highly porous glasses"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 316 (2003) 160-166.

- [A12] L. Perin, S. Calas-Etienne, A. Faivre, J. Phalippou
"Sintering of compressed aerogels"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 325 (2003) 224-229.
- [A13] L. Perin, A. Faivre, S. Calas-Etienne, T. Woignier
"Nanostructure damage associated to isostatic compression of silica aerogels"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 333 (2004) 68-73.
- [A14] J. Phalippou, F. Despetis, S. Calas, A. Faivre, P. Dieudonne, R. Sempere, T. Woignier, *"Comparison between sintered and compressed aerogels"*
 Optical Materials, 26 (2004) 167-172.
- [A15] S. Etienne-Calas, A. Duri, P. Etienne
"Fracture study of organic-inorganic coatings using nanoindentation technique"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 344 (2004) 60-65.
- [A16] F. Despetis, P. Etienne, S. Etienne-Calas
"Subcritical crack growth in silica aerogels"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 344 (2004) 22-25.
- [A17] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, P. Coudray, J.M. Nedelec, Y. Moreau
"Sol-gel derived organic and inorganic hybrid materials for photonic applications: contribution to the correlation between the material structure and the transmission in the near IR region"
 Journal of Sol-gel Science and Technology, 33 (2005) 241-248.
- [A18] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, R. Sempere, J.M Nedelec, Y. Moreau
"Spectroscopic characterization of sol-gel organo-siloxane materials synthesized from aliphatic and aromatic alcoxysilanes"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (2005) 2122-2128.
- [A19] D. Carole, N. Frety, S. Etienne-Calas, C. Merlet
"Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H.S."
 Materials Science and Engineering A419 (2006) 365-371.
- [A20] R. Kribich, S. Gatti, J. Jabbour, G. Pille, S. Calas, T. Mazingue, P. Etienne, R. Legros, Y. Moreau.
"Photonic circuits writing with UV pulsed laser"
 Phys. Stat. Sol. (c) 4, N°1 (2007) 104-107.
- [A21] J. Jabbour, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, S. Gatti, R. Kribich, G. Pille, Y. Moreau, P. Etienne,
"Organic-inorganic materials for fabrication of integrated optical circuits"
 Applied Surface Science 253 (19) (2007) 8032-8036.
- [A22] J. Jabbour, S. Calas, M. Smaïhi, S. Gatti, P. Etienne
"Study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by ²⁹Si-NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides fabrication"
 Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008) 1001-1009.
- [A23] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau
"Caractérisation by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication"
 Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 651-658

- [A24] A. Ferchichi, S. Calas-Etienne, M.Smaïhi, P. Etienne
"Study of mechanical properties evolution of hybrid coating as a function of their structures using nanoindentation"
 Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 712-716.
- [A25] C. Zamora-Ledezma, L. Anez, J. Primera, P. Silva, S. Etienne-Calas, E. Anglaret.
"Photoluminescent single wall carbon nanotube-silica composite gels"
 Carbon 46 (9) (2008) 1253.
- [A26] O. Romieu, B. Jacquot, S. Calas-Etienne, P.Y Collard-Dutilleul, B. Levallois, F. Cuisinier
"Gas permeability : a new quantitative method to assess endodontic leakage"
 Biomed. Tech. 53 (2008) 181.
- [A27] A. Ferchichi, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, G. Prévot, P. Solignac, P. Etienne
"Relation between structure and mechanical properties (elastoplastic and fracture behavior) of hybrid organic-inorganic coating"
 Journal of Materials Science 44 (11) (2009) 2752.
- [A28] N. Olivi-tran, S. Etienne-Calas, P. Etienne
"Connectivity of hybrid polymer by tight binding approximation : example of $(Si(CH_3)_2)_n(OSiO)_p(OH)_q$ "
 Journal of Polymers and the Environment 17 (3) (2009) 187.
- [A29] N. Olivi-Tran, A. Ferchichi, S. Calas, P. Etienne
"Total electronic energy by tight binding approximation and experimental toughness of three different hybrid polymers"
 Journal of Non-Crystalline Solids 356 (6-8) (2010) 287.
- [A30] T. Woignier, J. Primera, A. Hafidi-Alaoui, S. Calas-Etienne
"Mechanical behavior of nano composite aerogels"
 Journal of Sol-Gel Science and Technology, 58 (2011) 385.
- [A31] G. Calleja, A. Houdayer, S.Etienne-Calas, D. Bourgogne, V. Flaud, G. Silly, S. Shibahara, A. Takahara, A. Jourdan, A. Hamwi, B. Ameduri
"Conversion of Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) Copolymers into Polytetrafluoroethylene by Direct Fluorination: a Convenient Approach to Access New Properties at the ETFE Surface"
 Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry vol 49 (7) (2011) 1517.
- [A32] J.H. Torres, M. Mechali, O. Romieu, P. Tramini, S. Calas, F.J.G. Cuisinier, B. Levallois
"Development of a new quantitative gas permeability method for dental implant-abutment connection tightness assessment"
 Biomedical Engineering OnLine, (2011) 10:28.
- [A33] G T. Woignier, J. Reynes, S. Calas
"From nanocomposite to glass ceramics for nuclear wastes containment"
 Solid State Phenomena, vol 172-174 (2011) 791.

Articles de revue

- [AR1] J. Phalippou, T. Woignier, F. Despetis, S. Etienne-Calas, *"Aerogel processing"* in Handbook of Sol-Gel Science and Technology : Processing Characterization and Application edited by H. Kozuka, Kluwer, Boston (2005) 599-617.

Articles parus dans des actes de colloques internationaux

- [ACI1] D. Coquillat, R. Legros, S. Calas, J. Phalippou, M. Moret, J. Manzanares, D. Cassagne, C. Jouanin, *"Photonic crystal properties of GaN infilled artificial opals"*, Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Springer Verlag, Tokyo, January 2001.

Articles parus dans des actes de colloques nationaux

- [ACN1] J. Phalippou, F. Despetis, P. Dieudonne, S. Calas, T. Woignier, *"Les aérogels, solides ténus obtenus par des techniques hautes pressions"*, 2^{ème} FORUM de Technologies des Hautes Pressions – AUTRANS 7-11 juin 1999.
- [ACN2] T. Woignier, J. Phalippou, R. Sempere, S. Etienne-Calas, *"Nanomatériaux hyperporeux : les aérogels"*, ARAGO 27 "Nanomatériaux" Journée de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA) – PARIS octobre 2001.

Conférence invitée

- S. Calas-Etienne
"Development of nanostructured sol-gel materials : synthesis and characterization"
 Conférence invitée présentée au Congrès Franco-Vénézuélien de Nanotechnologie – Choron (Vénézuéla) – 2-6 Novembre 2009.

Communications dans des Conférences Internationales

- [CI1] S. Calas, R. Sempere
 5th International Symposium on Aerogels (ISA 5)
 Montpellier, Septembre 1997 - Communication par Poster.
- [CI2] S. Calas, C. Levelut, T. Woignier, J. Pelous
 5th International Symposium on Aerogels (ISA 5)
 Montpellier, Septembre 1997 - Communication par Poster.
- [CI3] D. Coquillat, R. Legros, S. Calas, J. Phalippou, M. Moret, J. Manzanares, D. Cassagne, C. Jouanin
 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Tokyo, January 2001
 Communication par Poster.
- [CI4] S. Calas-Etienne, A. Duri, P. Etienne
 International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (FFAG2)
 Trente (Italie) Septembre 2003 – Communication par Poster.
- [CI5] F. Despetis, P. Etienne, S. Calas-Etienne
 International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (FFAG2)
 Trente (Italie) Septembre 2003 – Communication par Poster.
- [CI6] F. Despetis, P. Etienne, S. Etienne-Calas, J. Phalippou
 International Conference on Fracture, TORINO, mars 2005 – Conférence invitée.
- [CI7] R. Kribich, S. Gatti, J. Jabbour, G. Pille, S. Calas, T. Mazingue, P. Etienne, R. Legros, Y. Moreau.
 6th International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes (ISBLLED)
 Montpellier, Mai 2006 – Communication orale.

- [CI18] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, G.Pille, P. Etienne, Y. Moreau
5^{ème} Conférence Internationale sur la Science des Matériaux, Beyrouth, Liban, Mai 2006
Prix du CNRS Libanais ("Prix Hafez Kobeissi") pour la meilleure communication orale.
- [CI19] J. Jabbour, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, S. Gatti, R. Kribich, G. Pille, Y. Moreau, P.Etienne
International Symposium of European Materials Society (EMRS), Nice, Juin 2006
– Communication par Poster (Prix du meilleur poster dans le symposium H de l'EMRS).
- [CI10] A. Ferchichi, S. Etienne-Calas, S. Etter, P.Etienne
International Symposium of European Materials Society (EMRS), Nice, Juin 2006
– Communication par Poster.
- [CI11] A. Ferchichi, P. Etienne, S. Etienne-Calas
5^{èmes} Journées scientifiques et techniques en mécanique et matériaux "Surface et Interface"
(JSTMM 2006) - Hammamet Tunisie 13-14 avril 2006 - Communication Orale.
- [CI12] A. Ferchichi, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, P. Etienne
XI International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Rhodes (Grèce),
Octobre 2006 – Communication par Poster.
- [CI13] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M.Myara^b, G.Pille, P. Etienne, Y. Moreau
XI International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Rhodes (Grèce),
Octobre 2006 – Communication par Poster.
- [CI14] A. Ferchichi, S. Calas, P. Etienne
Workshop Nanomaterials : Microstructural and Mechanical Characterizations, Simulations
Poitiers 12-13 Décembre 2006 – Communication Orale.
- [CI15] A. Ferchichi, S. Etienne-Calas, S. Etter, P. Etienne
"Evolution of the mechanical properties of organic-inorganic coatings as a function of their structure"
International Symposium of European Materials Research Society (EMRS), Nice, Juin 2006. -
Communication par Poster.
- [CI16] J. Jabbour, S. Etienne-Calas, S. Gatti, M. Smaïhi, R.K Kribich
"New generation of organic-inorganic material for integrated optics : organic part polymerize via cationic way."
XIVth International Conference on Sol-Gel, Montpellier, septembre 2007 – Communication par Poster.
- [CI17] C. Desfours, S. Etienne-Calas, C. Gergely, P. Etienne, F. Cuisinier, R. Horvath
"Optical waveguides for biomolecules detection"
Hybrid Materials, Tours, Mars 2009 – Communication par Poster.
- [CI18] L. Anez, T. Woignier, J. Primera, S.Calas, P. Dieudonné
"Permeabilidad en Aerogeles Compuestos como modelos para el estudio de la Secuestación de Carbono en Suelos Alofánicos" Ecole franco-Vénézuélienne de Nanotechnologie Enano, Choroni (Vénézuéla) Nov. 2009 - Communication par Poster.
- [CI19] T. Woignier, J. Reynes, S. Calas
From nanocomposite aerogels to glass ceramics for nuclear wastes containment
Solid-solid phase Transformations in Inorganic Materials (PTM 2010) – 6 au 11 juin 2010 –
Avignon - Communication orale

- [CI20] J. Jabbour, S. Calas, S. Yaacoub, M. Abdallah, A. Khoury, P. Etienne
"Study of the mechanical properties of two systems : GPTMS/colloidal silica and GPTMS/TEOS"
 Conference on Innovative Materials and Applications (CIMA) 15-17 mars 2011, Beyrouth.
 Communication orale.
- [CI21] S. Yaacoub, S. Calas, J. Jabbour, M. Abdallah, R. Tauk, P. Etienne, A. Khoury
"Mechanical properties of GPTMS/colloidal silica and GPTMS/TEOS systems"
 EMRS, Nice 9-13 mai 2011 – Communication par Poster.

Communications dans des Conférences Nationales

- [CN1] J. Primera, S. Calas, T. Woignier, R. Sempere
"Etude de la distribution en tailles de pores de gels mesurée par la méthode BJH"
 SFP – 8èmes journées de la Matière Condensée – Marseille Juin 2002.
- [CN2] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R. Kribich, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau
"Caractérisations spectroscopiques d'un matériau hybride organique-inorganique synthétisé par procédé sol-gel pour la fabrication de circuits photoniques"
 Proceeding CD ROM Dijon Matériaux 2006 – Communication orale
- [CN3] A. Ferchichi, S. Calas, P. Etienne, M. Smaïhi
"Evolution des propriétés mécaniques de couches hybrides organiques-inorganiques en fonction de leur structure"
 Proceeding CD ROM Dijon Matériaux 2006 (Communication orale)
- [CN4] J. Jabbour, S. Etienne-Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau
"Etude par spectroscopie ^{29}Si -RMN de l'hydrolyse et de la condensation d'un précurseur hybride organique-inorganique entrant dans la fabrication des couches pour l'optique guidée" - GDR Matériaux, La Grande Motte, Juin 2006.
- [CN5] R. Courson, S. Etienne-Calas, J. Jabbour, M. Smaïhi, P. Etienne
"Nouvelle génération de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour application en optique intégrée" Communication par affiche
 6ème journées Sol-Gel Rhône-Alpes, Clermont-Ferrand, 1^{er} décembre 2007
- [CN6] C. Desfours, S. Etienne-Calas, C. Gergely, P. Etienne,
"Capteurs optiques appliqués à la détection de biomolécules"
 7ème journée Sol-Gel Rhône-Alpes – Villeurbanne – Décembre 2008. Communication orale.

Synthèse des Travaux de Recherche

Chapitre 1

Etude des Aérogels de Silice

I. DU GEL A L'AEROGEL²

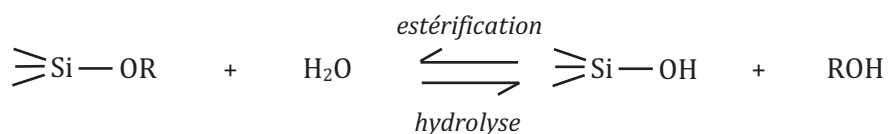
Les aérogels font partie des nanomatériaux connus et étudiés depuis plusieurs décennies. Leur caractéristique principale est d'être ultraporeux sans être pulvérulents. Ils possèdent donc une matrice solide aux propriétés d'accueil et d'échanges très importantes.

Comme son nom l'indique, l'aérogel provient initialement d'un gel constitué d'une phase solide baignant dans une phase liquide, la partie solide ne représentant qu'une faible partie du volume total du gel.

I.1. LE GEL

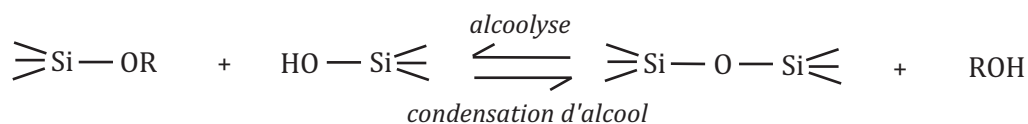
Le gel est défini comme : "un milieu biphasé obtenu par prise en masse isotrope et progressive d'une solution" [1]. Le procédé sol-gel permet de synthétiser des gels de silice par deux méthodes : la méthode *minérale* qui consiste à déstabiliser une solution colloïdale de silice par modification de la charge électrique autour des particules [2] et la méthode *organique*, utilisée au cours de ce travail, qui est basée sur les réactions d'hydrolyse et polycondensation de composés organométalliques du silicium $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ avec R, un groupement $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Les réactions ayant lieu sont les suivantes :

* HYDROLYSE : *Obtention des groupements hydroxydes OH*

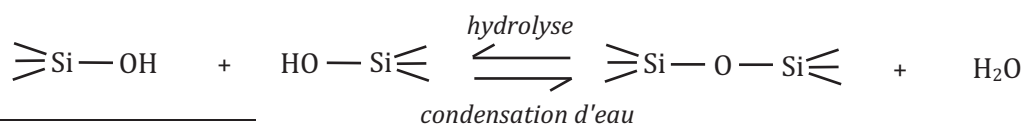


* POLYCONDENSATION : *Obtention des liaisons Si-O-Si*

Condensation d'alcool :



Condensation d'eau :



² "Aerogel processing" J. Phalippou, T. Woignier, F. Despetis, S. Etienne-Calas, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology : Processing Characterization and Application* edited by H. Kozuka, Kluwer, Boston (2005) 599-617.

C'est la formation des ponts siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ entre des Si tétracoordonnés qui construit le réseau tridimensionnel.

Les composés organométalliques du silicium n'étant pas miscibles dans l'eau, un solvant mutuel est donc nécessaire : c'est généralement un alcool. Globalement, les réactions de condensation commencent avant que les réactions d'hydrolyse ne soient finies. Leurs cinétiques dépendent des conditions de préparation des gels (pH, température, concentration en alcoxydes). Signalons toutefois que l'alcool ne joue pas uniquement le rôle d'un solvant mais peut participer à des réactions d'estérification et d'alcoolyse (réactions inverses de l'hydrolyse et la condensation d'alcool).

L'introduction d'additifs durant la synthèse peut également modifier les propriétés des gels. C'est le cas des gels composites dans lesquels sont ajoutées des particules de silice de diamètres variables, ce qui permet d'augmenter la taille des pores et d'améliorer les propriétés mécaniques [3].

Mais dans tous les cas, les gels de silice peuvent être considérés comme des assemblages désordonnés et interconnectés de microfibres ou de chapelets de nanoparticules, présentant plusieurs échelles d'organisation.

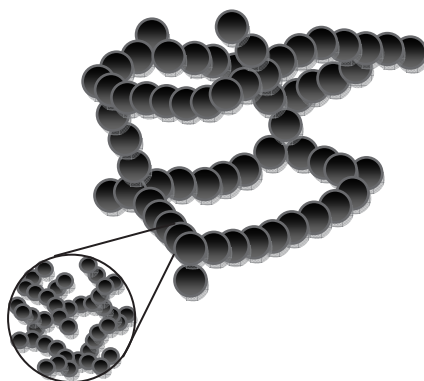


Figure 1 : Représentation schématique de la structure des gels

Le liquide occupe le volume laissé libre par le solide réticulé. Les cavités remplies de liquide ont des tailles variant de 1 à 100 nm. La porosité peut atteindre des valeurs considérables (supérieure à 95%). En raison de cette forte porosité, les gels présentent de faibles propriétés mécaniques.

Malgré cette forte porosité, ils sont très peu perméables et retiennent fortement le liquide car la tortuosité du réseau poreux est très grande.

1.2. LE SECHAGE

Il existe 2 façons principales de sécher les gels de silice, c'est-à-dire d'évacuer le solvant présent dans les pores.

- Le séchage classique : réalisé à température ambiante et à pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'interface liquide-vapeur vient au contact des parois des pores du gel. Un ménisque s'établit et entraîne l'apparition d'une pression capillaire de tension dans le liquide. Un gradient de contrainte existe alors dans le matériau : ce gradient est lié à la difficulté qu'éprouve le fluide localisé au cœur du matériau à s'écouler vers la surface, du fait de la faible perméabilité du système. Ces forces compriment le gel et peuvent provoquer sa destruction. Afin de conserver la monolithicité, on peut réduire ces contraintes capillaires en utilisant soit des tensioactifs ayant une tension superficielle plus faible [4], soit des agents de séchage (Drying Control Chemical Additives) qui renforcent le gel et réduisent la polydispersité de la taille des pores [5,6]. Un vieillissement plus long du gel, c'est-à-dire sa conservation plus longtemps avant le séchage, permet de prolonger les réactions de condensation (synérèse) et aussi d'augmenter la résistance du réseau à la fissuration [7].

Les matériaux secs ainsi obtenus sont appelés XEROGELS. Leur porosité peut atteindre 50% et ils possèdent une surface spécifique importante. Suivant les conditions de préparation des gels de départ, les variations des propriétés texturales peuvent être importantes [8].

- Le moyen le plus efficace d'éviter ces contraintes capillaires dues à l'interface liquide-vapeur consiste à supprimer cette interface. C'est le but du séchage hypercritique réalisé dans des conditions de température et de pression situées au delà du point critique du solvant. En effet, le diagramme schématique (P,T) d'un alcool pur (Figure 2) montre qu'au delà de ce point, les phases liquide et gazeuse ne se distinguent plus, l'énergie interfaciale s'annule et plus aucun phénomène de tensions capillaires ne perturbent le séchage [9,10].

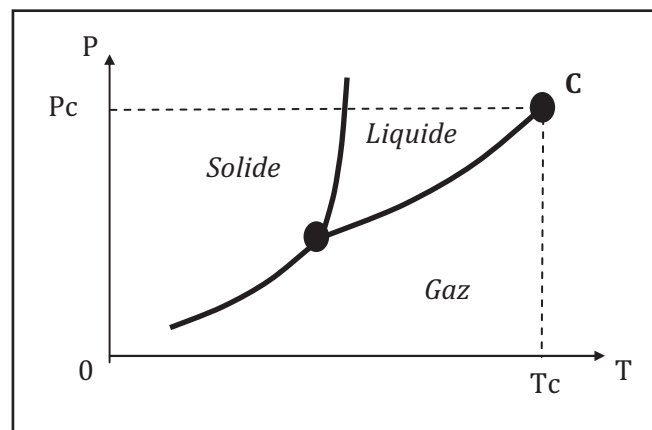


Figure 2 : diagramme de phase simplifié d'un alcool pur

Il existe deux voies pour dépasser le point critique du liquide (Figure 3):

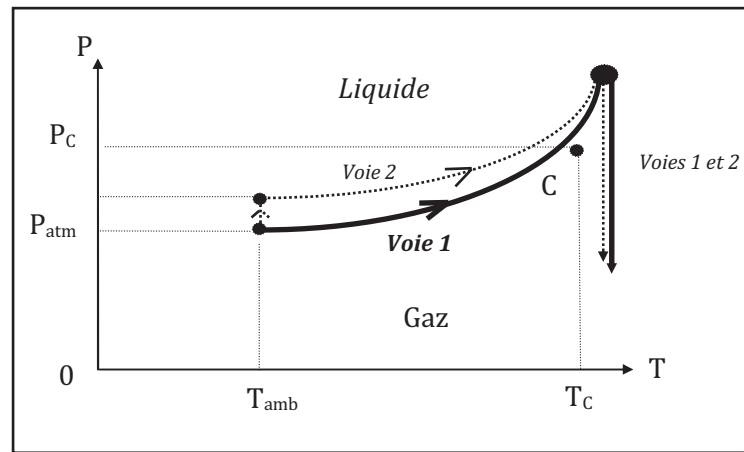


Figure 3 : 2 voies possibles pour dépasser le point critique du solvant

1^{ère} voie : la température de l'autoclave dans lequel sont enfermés les gels est augmentée au delà de la température critique T_c du solvant et cette augmentation provoque un accroissement de la pression. Les conditions hypercritiques de pression ne sont obtenues que par addition d'un volume supplémentaire d'alcool dans l'autoclave [10].

2^{ème} voie : avant l'augmentation de la température, une surpression est créée à température ambiante dans l'autoclave grâce à un gaz inerte. Aucun volume supplémentaire de solvant n'est ici nécessaire.

Dans les deux cas, après avoir dépassé le point critique, le solvant (alors hyperfluide) est évacué de façon isotherme par dépressurisation lente de l'autoclave jusqu'à la pression atmosphérique. L'ensemble est ensuite ramené à température ambiante.

L'aérogel est le nom donné au gel séché par cette technique. C'est un solide de très faible densité, dont la porosité peut dépasser 99%, quelquefois transparent et qui présente la propriété d'être hydrophobe lorsque le solvant évacué est de l'alcool. Cette hydrophobie est le résultat du tapissage en surface des particules constituant le gel, par des espèces chimiques provenant de l'alcool. Ces espèces chimiques qui recouvrent le solide sont facilement éliminées par un traitement thermique réalisé en atmosphère oxydante, les rendant ainsi hydrophiles. Hormis la modification de surface, l'aérogel peut être considéré comme étant le même matériau que le gel, mais pour lequel seule subsisterait la partie solide.

C'est KISTLER [11] qui a initialement développé la technique du séchage hypercritique que d'autres auteurs [12] ont ensuite approfondie en étudiant l'influence de paramètres tels que le type d'oxyde utilisé [13] ou la nature du solvant [14]. Le but initial de l'étude des aérogels de silice était l'obtention, par traitement thermique, de verres de silice qui présentent une très grande pureté et sont, en outre obtenus à des températures inférieures à celles de la fusion classique [15]. Les travaux concernant les aérogels ont ensuite rapidement progressé du fait de leurs propriétés physiques particulières.

La texture d'un aérogel peut être schématisée par une organisation hiérarchique d'agrégats d'échelles différentes (Figure 4) :

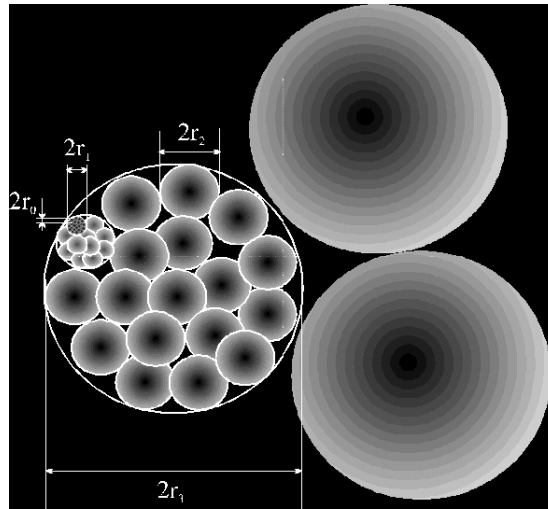


Figure 4 : Organisation hiérarchique du réseau d'un aérogel

Outre leur grande surface spécifique, cette organisation texturale leur confère une très faible conductivité thermique ainsi qu'une faible vitesse du son qui en font d'excellents isolants thermiques [16] et acoustiques [17,18]. Leur transparence leur ouvre également le domaine de l'optique [19,20]. De plus, l'importante porosité ouverte de ces matériaux permet leur utilisation en tant que catalyseurs ou filtres [21]. Ces propriétés sont ajustables selon les conditions de synthèse.

Même si les aérogels de silice possèdent un important volume poreux, la tortuosité du réseau fait qu'ils sont également très peu perméables [22]. Le passage d'un gaz vecteur peut, cependant, s'effectuer dans ces matériaux du fait de leur porosité ouverte. Ainsi la capacité de leur structure à accueillir différentes espèces chimiques est d'un intérêt majeur. On peut également synthétiser des verres dopés, par imprégnation de fluides et des composites oxyde-oxyde par séchage hypercritique de gels à l'intérieur des pores [23,24]. Mais l'imprégnation par un liquide provoque souvent la destruction de l'aérogel à cause de sa faible résistance aux forces capillaires qui apparaissent à l'interface liquide/gaz [23]. Une façon d'éviter la fissuration, consiste à densifier partiellement l'aérogel afin d'améliorer sa tenue mécanique.

1.3. DENSIFICATION

La densification est généralement effectuée par un frittage à haute température. A partir de 500°C, on observe par thermogravimétrie, une perte en poids continue correspondant à l'évaporation de l'eau durant la formation de liaisons siloxanes :



Au delà de 1000°C se produit le frittage par écoulement visqueux, c'est-à-dire le transfert de matière dans les cols entre les particules. Il en résulte des variations texturales du matériau. On observe alors un important retrait et une augmentation rapide de la densité apparente des échantillons [25]. Le frittage conduit au PSA (pour Partially Syntered Aerogel) dont la densité apparente dépend de la durée et de la température du traitement thermique.

La densification peut également être réalisée, par l'application, à température ambiante, d'une pression de mercure de manière isostatique sur l'aérogel [26-28]. Le mercure ne pénètre pas les pores de l'aérogel et le réseau se comprime. La compression conduit au PCA (pour Partially Compressed Aerogel) dont la densité dépend de la pression appliquée.

Les courbes de variations du volume en fonction de la pression présentent un phénomène d'hystérésis qui traduit une déformation irréversible du matériau (Figure 5). Celle-ci est due à une restructuration du réseau solide [26].

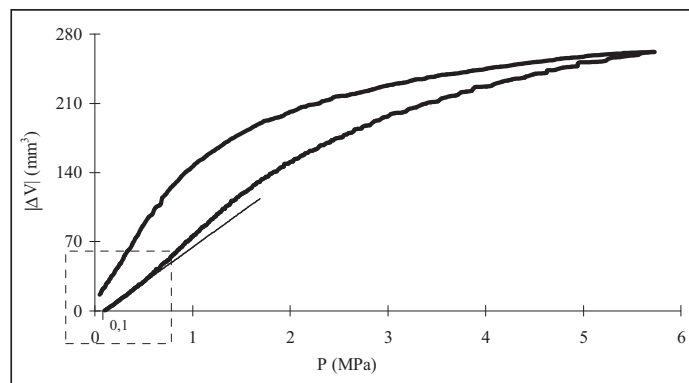


Figure 5 : Compression isostatique d'un aérogel : ΔV en fonction de la pression appliquée

L'accroissement de la densité dépend de l'état chimique de la surface du matériau [29]. En effet, les groupements silanols présents à la surface des pores réagissent pour former des liaisons siloxanes qui sont responsables du retrait irréversible du matériau. Le traitement thermique d'oxydation qui remplace les groupes organiques par des OH amplifie ce phénomène de retrait plastique. Le paramètre qui rend compte de la compressibilité des aérogels est le module de compression volumique K calculé à partir des variations du volume avec la pression appliquée. Il représente en fait l'inverse de la compressibilité.

On obtient la valeur de K grâce à la pente de la courbe $[V=f(P)]$ calculée pour des valeurs de pressions faibles afin de ne prendre en compte que la déformation élastique du matériau. La relation permettant de calculer le module K est :

$$K(P) = -V(P) \frac{dP}{dV}$$

$V(P)$ est le volume de l'échantillon à la pression P .

Lors de l'application de différentes pressions, le retrait volumique $\left| \frac{\Delta V}{V_0} \right|$ change (Figure 6).

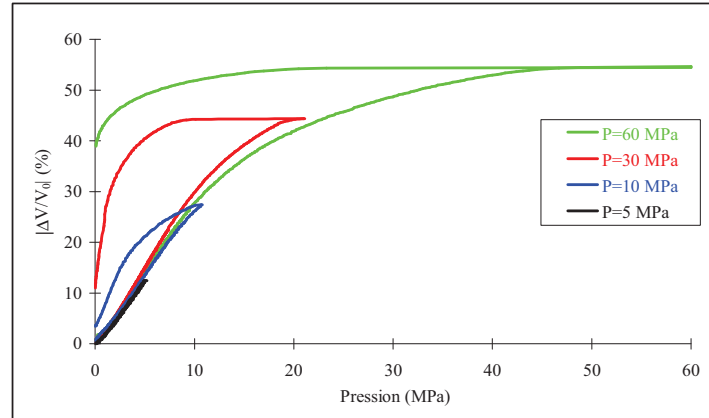


Figure 6: Retrait volumique d'un aérogel non oxydé pour différentes pressions. V_0 est le volume initial.

Pour une pression appliquée de 5 MPa, le retrait observé est pratiquement réversible. En effet, après relâchement de la pression, on n'obtient pas de volume irréversible. Lorsque la pression appliquée est successivement de 10, 30 et 60 MPa, le retrait permanent augmente progressivement. Les travaux antérieurs [27] effectués sur des échantillons préparés en conditions de pH basique ont établi que ce retrait est dû à la reformation de liaisons siloxanes. En effet, la compression de l'aérogel engendre une rupture et une interpénétration des liens entre agrégats. Les groupements OH présents se trouvent alors en contact et provoquent, par condensation, la formation de nouveaux ponts. Ces ponts reformés seront d'autant plus nombreux que la quantité de groupements silanols sera importante. Pour une même pression appliquée, un matériau dont les groupements organiques ont été remplacés par des OH, présentera donc un retrait irréversible nettement supérieur. Cet effet est clairement visible sur les figures 7 et 8 :

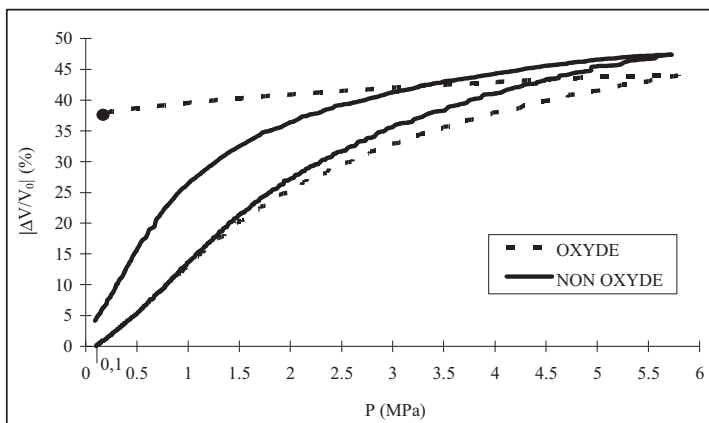


Figure 7: Effet de l'oxydation sur la compression

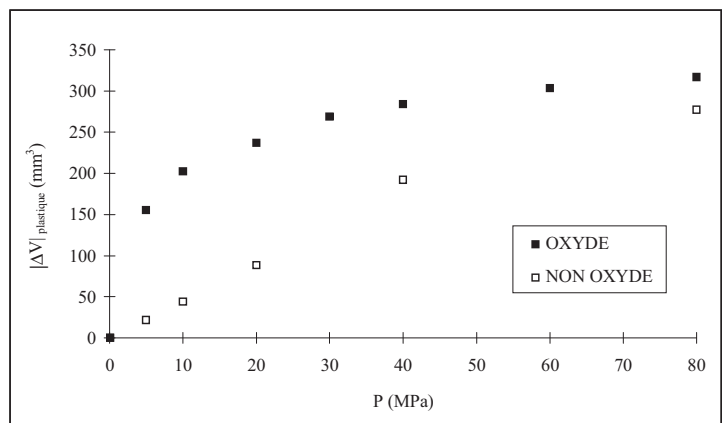


Figure 8: Effet de l'oxydation sur le retrait irréversible

Le retrait irréversible est toujours beaucoup moins important pour le matériau non oxydé.

L'application de la pression ainsi que le traitement d'oxydation influencent le module de compression volumique K des aérogels. Les figures 9 et 10 représentent l'évolution de ce paramètre, avec et sans oxydation, en fonction d'une part de la pression appliquée et d'autre part de la densité atteinte par le matériau.

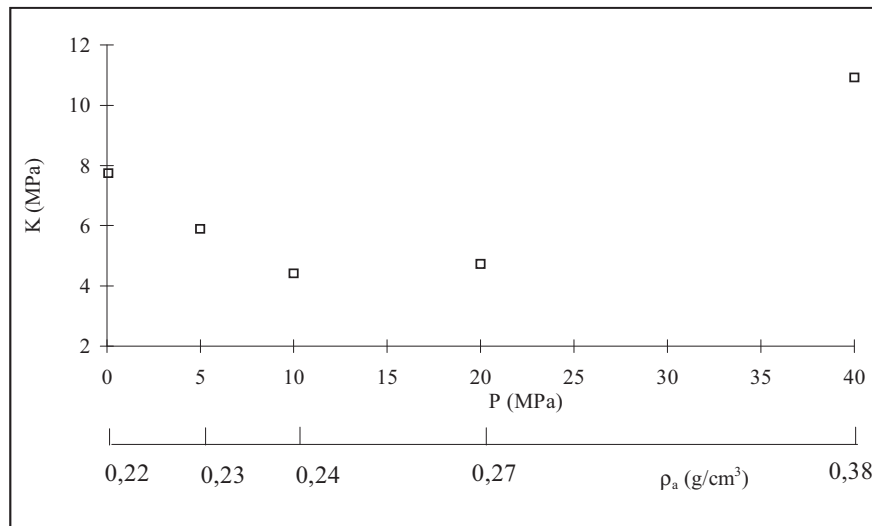


Figure 9: Module K d'un aérogel non oxydé

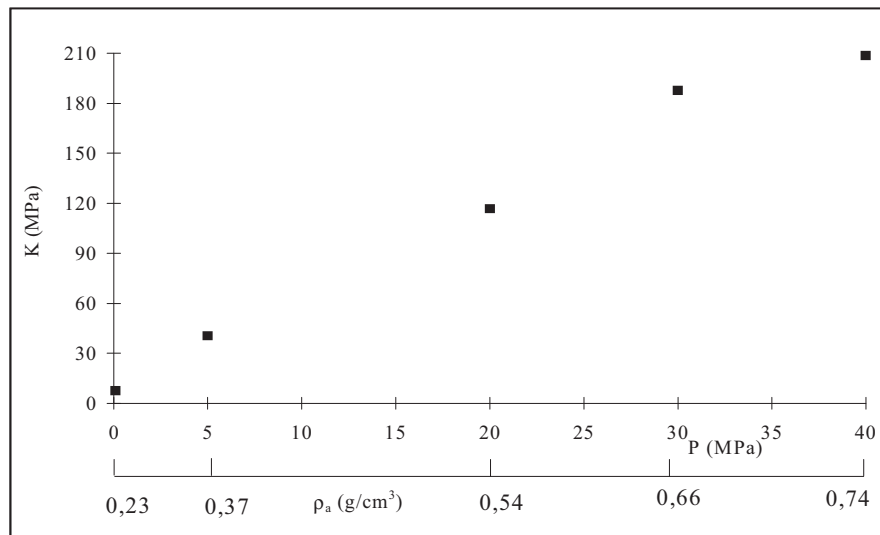


Figure 10: Module K d'un aérogel oxydé

Le module de compression volumique des aérogels non oxydés est beaucoup plus faible que celui des oxydés. En effet, du fait de la plus grande proportion de groupements OH, le retrait plastique du matériau oxydé est beaucoup plus important que celui du non oxydé. Ceci implique l'obtention d'une densité plus forte et donc d'un K plus important pour les matériaux oxydés lors de l'application d'une même pression. Les aérogels oxydés sont donc plus rigides mais subissent aussi un retrait irréversible plus important. Ces deux comportements peuvent sembler contradictoires mais sont en fait expliqués

par un domaine élastique plus court pour les échantillons oxydés. Ces derniers, du fait de la réactivité de leurs groupements silanols, atteindront plus vite leur domaine plastique et leur structure sera donc plus rapidement rigidifiée. Nécessairement, le retrait plastique sera plus important pour ces matériaux.

Enfin, ces résultats mettent en évidence l'existence d'un minimum de K pour l'aérogel non oxydé (Figure 9). Cette diminution de la rigidité du matériau dans les premières étapes de la compression provient de la rupture de liens qui ne sont pas compensés par la formation de nouvelles liaisons. Les groupements OH responsables de cette reformation de ponts siloxanes sont, en effet, moins nombreux. A partir de 15 à 20 MPa, les liens se reforment et la rigidité augmente.

Les échantillons oxydés ne présentent pas de minimum de K . La perte des liens cassés lorsqu'on endommage le matériau est immédiatement compensée par les liaisons entre groupements OH.

De plus, nous avons pu mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse sur la position du minimum. La figure 11 présente le module K de deux types d'aérogels non oxydés (40% TMOS) préparés en conditions de pH différentes.³

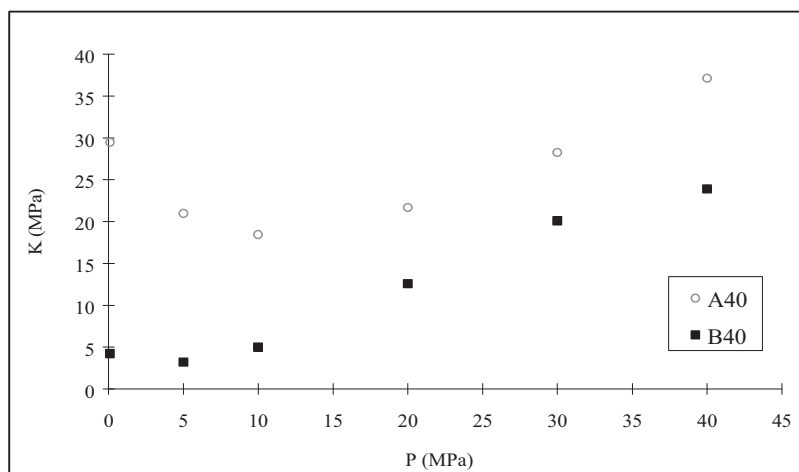


Figure 11: Module K des aérogels A40 et B40 non oxydés.

Le minimum de K apparaît pour une pression d'environ 5 MPa dans le cas de l'échantillon basique B40. Le matériau possède alors une masse volumique de 0,26 g/cm³. Ce minimum est plus prononcé et se situe plutôt entre 10 et 15 MPa pour l'aérogel acide A40, ce qui correspond à une masse volumique de 0,42 g/cm³. De plus, les valeurs du module sont beaucoup plus importantes pour ce dernier. L'échantillon acide est moins compressible. Cette évolution de K traduit une compétition entre les liens cassés et ceux qui sont reformés. Au début de la compression, le bilan est en faveur de la rupture des liens et ceci de façon plus marquée pour l'échantillon acide. Il résistera davantage mais sera

³ Nomenclature : les différents types de PSA et PCA obtenus sont notés AX, BX et NX. Les lettres A, B et N sont utilisées pour représenter les aérogels obtenus en conditions respectivement acides, basiques et neutres. X donne le pourcentage volumique de précurseur dans le mélange précurseur/alcool/solution d'hydrolyse.

plus fortement endommagé. Au delà d'une certaine pression, la création de nouveaux liens devient l'effet prépondérant, le bilan s'inverse et la rigidité augmente. L'aérogel basique, de plus faible densité résiste moins à la compression et cette inversion se fait plus rapidement en fonction de la pression. La compressibilité de celui-ci diminuera donc plus vite.

Afin de confirmer les hypothèses précédentes, une analyse plus approfondie nous a conduits à étudier, en plus du module K , le module élastique M' ainsi que le frottement interne ($\tan \delta$) en effectuant des mesures par spectrométrie mécanique⁴. Les figures 12 et 13 représentent ces paramètres en fonction de la pression appliquée.

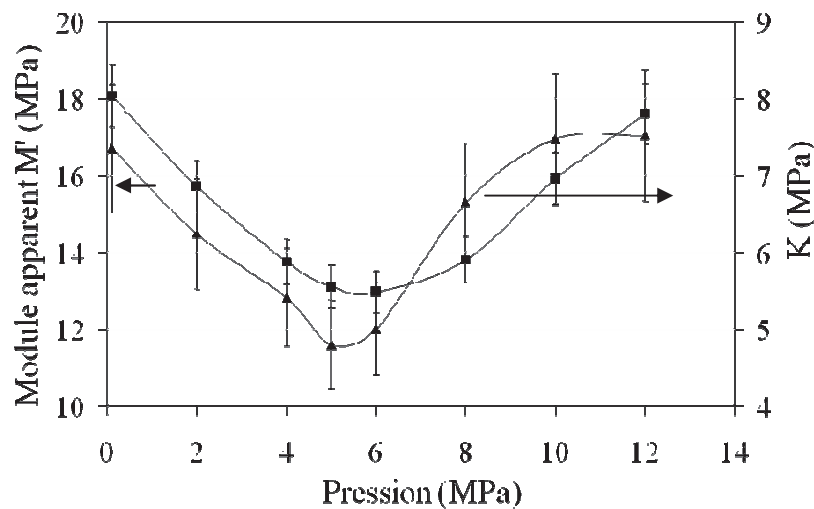


Figure 12 : Evolutions de M' (module de Young) et K (module de compression) en fonction de P

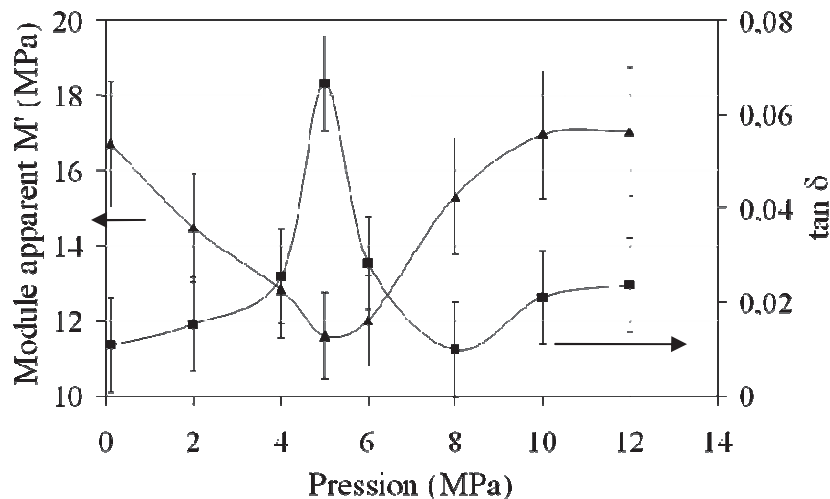


Figure 13 : Evolutions de M' (module de Young) et $\tan \delta$ (frottements internes) en fonction de P

⁴ Nanostructural damage associated with isostatic compression of silica aerogels, L. Perin, A. Faivre, S. Calas-Etienne, T. Woignier, J. Non Cryst. Solids 333 (2004) 68.

Les résultats résumés sur les figures 12 et 13 confirment et renforcent les conclusions énoncées en mettant en évidence un maximum de frottements internes lorsque les modules M' et K sont au minimum. Des résultats similaires ont également été observés en utilisant la spectroscopie Brillouin qui permet, elle, de mettre en évidence un maximum de l'atténuation du son lors de la compression.⁵

La figure 14 montre une représentation schématique du phénomène : lorsque la pression augmente, les chaînes sont rompues et la reconnexion se fait alors à un niveau de plus en plus local.

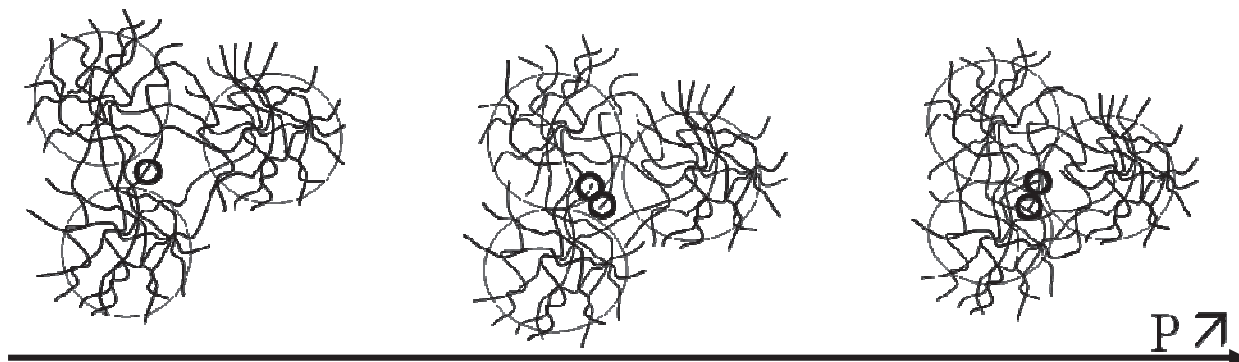


Figure 14 : Représentation schématique de l'évolution de l'aérogel durant la compression

L'utilisation des aérogels comme structures hôtes pour la synthèse de matériaux nouveaux implique une parfaite connaissance de leur organisation interne. Ces études montrent que, selon les conditions de synthèse, les aérogels de silice peuvent avoir des propriétés très différentes. Il est donc possible de les adapter à la fonction que l'on veut leur donner (ce travail a constitué et constitue toujours un de mes axes de recherche).

II. ETUDE STRUCTURALE DES AEROGELS DE SILICE

Les caractéristiques principales de la texture des aérogels de silice sont : leur forte porosité, une faible perméabilité, et surtout une surface spécifique très importante. Celle-ci peut en effet dépasser 1000 m²/g. Il semble donc évident que cette surface joue un rôle essentiel dans l'évolution des propriétés des aérogels. Elle sera à la base de toutes les modifications subies par le matériau.

Après avoir éliminé les groupements organiques résiduels, la surface n'est constituée que de groupements OH et de molécules d'eau adsorbées. C'est la déshydratation progressive, les réactions entre les groupements hydroxyles et ainsi la création de liaisons siloxanes qui vont permettre la

⁵ Brillouin scattering study of sintered and compressed aerogels, S. Calas, C. Levelut, T. Woignier, J. Pelous, J. Non Cryst. Solids 225 (1998) 244.

densification des aérogels et ainsi conduire par exemple au verre. La présence d'eau a une influence très importante sur le frittage. En effet, celui-ci commence avant que la déshydratation ne soit complète, ce qui peut parfois conduire au phénomène de moussage dans les PSA. Il est donc nécessaire de bien maîtriser le processus de déshydratation des aérogels.

De plus, la présence d'eau à la surface joue également un rôle très important lors de l'introduction de molécules dans le réseau du PSA. Certains composés peuvent, en effet réagir, d'une part avec l'eau adsorbée et d'autre part avec les OH de surface. Afin de conférer aux PSA les propriétés voulues, il est nécessaire de contrôler parfaitement l'évolution de cette surface.

II. 1. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA SURFACE DES PORES AU COURS DU FRITTAGE

Cette étude a été réalisée par spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge et particulièrement du proche infrarouge. Ce dernier est, en effet, mieux adapté pour distinguer les différents types de groupements OH et d'eau présents à la surface des aérogels et PSA de silice tout au long de la densification. Des traitements de mise sous-vide des échantillons et d'échange isotopique hydrogène-deutérium permettent de confirmer l'attribution des différentes bandes d'absorption. Une comparaison d'échantillons, préparés en conditions d'hydrolyse différentes permet d'évaluer le degré d'influence de ces conditions sur la structure des PSA.

Les matériaux utilisés dans ce travail sont obtenus à partir d'aérogels préparés avec 40% vol de TMOS en conditions de pH neutre (N40), acide (A40) et basique (B40). Ils sont traités entre 1000°C et 1050°C pendant des temps variables. Les PSA ainsi obtenus ont des densités variant de 0,19 à 2,2 g/cm³.

On peut schématiser assez simplement la surface des aérogels et PSA de silice de la façon suivante :

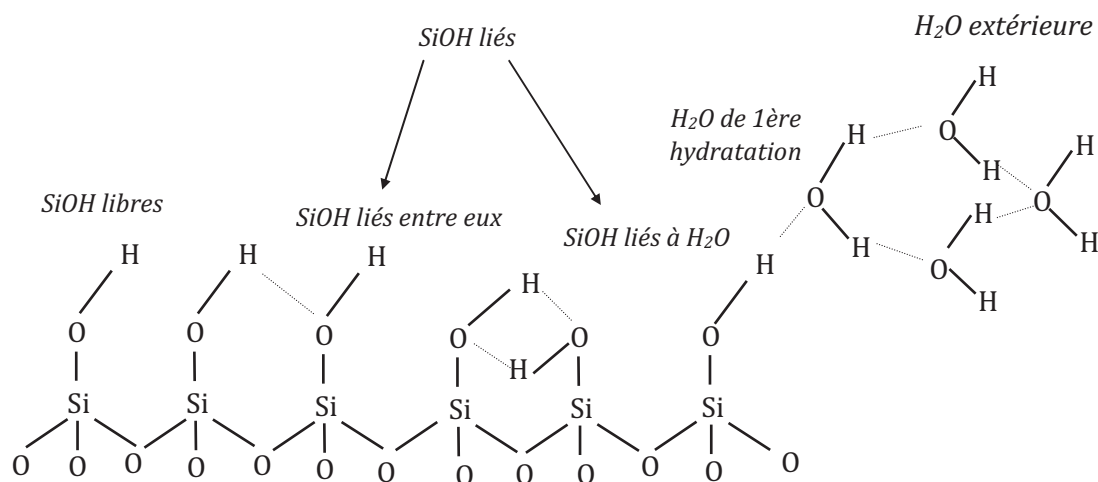


Figure 15 : Représentation simplifiée de la surface poreuse des aérogels de silice.

Les figures 16 à 18 représentent les spectres d'aérogels neutres dans les domaines infrarouge (entre 400 et 4000 cm^{-1}) et proche infrarouge (entre 4000 et 8000 cm^{-1}).

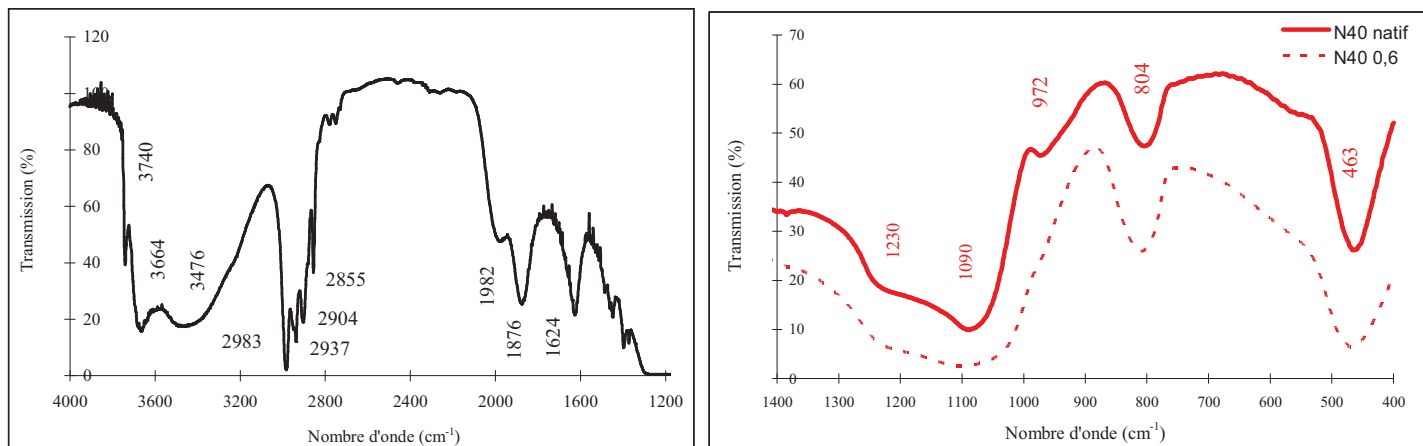


Figure 16 et 17 : Transmission IR d'un aérogel N40 et d'un PSA N40 0,6 g/cm^3 .

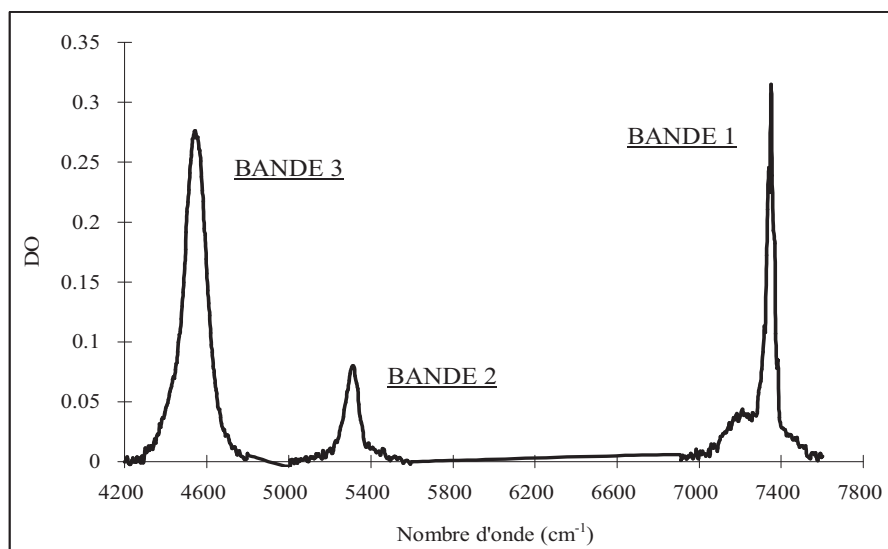


Figure 18 : Spectre proche infrarouge d'un PSA N40 0,65 g/cm^3 .

Les vibrations caractéristiques de la silice vitreuse apparaissent sous la forme de bandes à 463 cm^{-1} , à environ 800 cm^{-1} et entre 1050 et 1250 cm^{-1} . Le maximum d'absorption dans ce domaine se situe à environ 1090 cm^{-1} (vibration d'allongement de Si-O dans les tétramères).

Dans cette zone située entre 400 à 1400 cm^{-1} , se trouvent également des bandes caractéristiques des SiOR ainsi que des SiOH. On note la présence, dans le massif centré à 804 cm^{-1} , de la vibration de valence des SiOR et de la vibration de déformation des SiOH à environ 850 cm^{-1} . Les groupements SiOCH₃ et SiOC₂H₅ existant dans nos matériaux présentent des vibrations entre 1090 et 1050 cm^{-1} (allongement Si-O dans CH₃-O-Si et C₂H₅-O-Si) ainsi qu'à environ 850 cm^{-1} (vibration de valence de Si-O dans Si-OR). Les groupements Si-OH montrent une bande d'absorption à environ 950 cm^{-1} due à l'allongement Si-O des Si-OH. Toutes ces dernières bandes (SiOR et SiOH) sont en partie masquées par les vibrations du réseau (Si-O-Si).

Entre 1300 et 4000 cm^{-1} , apparaissent à 1982 et 1876 cm^{-1} , les bandes combinaisons des vibrations Si-O-Si. De plus, deux zones se dessinent plus précisément entre 1300 et 1550 cm^{-1} et entre 2850 et 3000 cm^{-1} . Ce sont les domaines affichant les vibrations des groupements organiques. Deux types d'entités comportant de tels groupements sont présents dans ces matériaux: OCH_3 et OC_2H_5 . On distingue :

- 1371-1396 cm^{-1} et 1448-1486 cm^{-1} : déformations symétriques et antisymétriques de la liaison C-H respectivement pour CH_3OSi et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}$.

- 2855-2937 cm^{-1} et 2904-2983 cm^{-1} : allongements symétriques et antisymétriques de la liaison C-H respectivement dans CH_3OSi et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi}$.

Dans ce domaine, on peut aussi noter les vibrations caractéristiques de l'eau et des SiOH. Ce sont les pics nets à 1624 et 3740 cm^{-1} , le pic plus large à environ 3664 cm^{-1} et le massif centré à environ 3475 cm^{-1} . Ces raies sont caractéristiques respectivement de la vibration de déformation de l'eau et des vibrations de valence des SiOH libres, faiblement et fortement liés.

Afin d'observer de façon beaucoup plus précise la zone comprise entre 3000 et 3900 cm^{-1} , présentant donc les vibrations caractéristiques des SiOH, une décomposition est nécessaire. La décomposition est effectuée sur la base de fonctions de type gaussiennes (Figure 19).

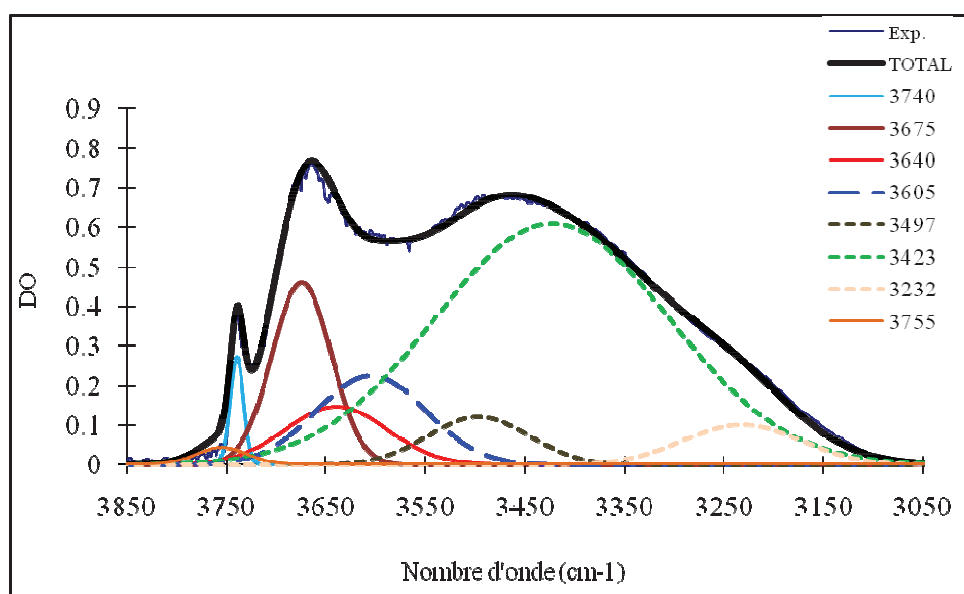


Figure 19 : Décomposition du spectre IR d'un aérogel N40.

L'attribution des huit raies obtenues est la suivante:

3232, 3423 et 3497 cm^{-1} : H_2O extérieure, plus éloignée de la surface.

3605 cm^{-1} : H_2O de première hydratation, liée directement à la surface.

3640, 3675 et 3740 cm^{-1} : SiOH liés et libres.

3755 cm^{-1} : H_2O très peu accessible. Cette vibration a été attribuée à l'allongement OH de molécules d'eau car sa raie combinaison avec la déformation de l'eau apparaît dans la bande 2 du spectre proche infrarouge. De plus, son comportement lors des traitements d'évacuation et d'échange isotopique nous permet d'affirmer que cette raie n'est pas due à un effet de la décomposition en gaussiennes.

Le tableau suivant récapitule les raies recensées entre 400 et 4000 cm^{-1} .

ν (cm^{-1})	ATTRIBUTIONS
463	Déformation Si-O-Si ou O-Si-O
804	Allongement symétrique Si-O-Si ou déformation Si-O-Si
1050-1250	vibrations antisymétriques de Si-O-Si
1050-1090	Allongement Si-O dans $\text{CH}_3\text{-O-Si}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-Si}$.
~800	Vibration de valence des SiO-R
850	Déformation des SiO-H
~950	Allongement des Si-O dans Si-OH
1371 / 1396	Déformations symétrique et antisymétrique de C-H dans $\text{CH}_3\text{-O-Si}$
1448 / 1486	Déformations symétrique et antisymétrique de C-H dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-Si}$
1461	Combinaison allongement et déformation de Si-O
1624	Déformation H-OH
1876 / 1978	Combinaison des vibrations Si-O-Si
2855 et 2937	Allongements symétrique et antisymétrique de C-H dans $\text{CH}_3\text{-O-Si}$
2904 et 2983	Allongements symétrique et antisymétrique de C-H dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-Si}$
3232, 3423 et	Allongement O-H dans H_2O extérieures
3605	Allongement O-H de l' H_2O de première couche
3640	Allongement O-H des Si-OH liés.
3675	Allongement O-H des Si-OH verre
3740	Allongement O-H des Si-OH libres
3755	Allongement O-H d'une H_2O très peu accessible.

Tableau 1 : Récapitulatif des bandes entre 400 et 4000 cm^{-1}

Bien que la décomposition permette de voir les différentes contributions, une étude plus détaillée dans le domaine du proche infrarouge permet de distinguer de façon plus précise l'eau adsorbée physiquement et les divers types de silanols liés par liaison hydrogène à la surface des pores. On détermine ainsi de façon plus précise l'évolution de ces groupements durant le traitement thermique de densification qui conduit de l'aérogel au verre. Des expériences de saturation en eau et en eau lourde des PSA fournissent des renseignements précieux permettant de confirmer les divers comportements.

Dans le domaine spectral du proche infrarouge, les bandes d'absorption sont bien définies et n'interfèrent pas avec celles du réseau de silice. Les mesures en transmission sont moins gênées par le phénomène d'absorption et ne nécessitent donc pas des épaisseurs faibles d'échantillons. Ce domaine contient les bandes harmoniques et combinaisons des vibrations associées aux groupements silanols et

à l'eau adsorbée (recensées dans le domaine 1400-4000 cm^{-1}). Comme nous l'avons vu précédemment, ces groupements OH peuvent apparaître sous une forme non associée ou liés par liaison hydrogène, donnant chacune des bandes d'absorption différentes.

On observe trois zones distinctes pouvant être chacune décomposée en somme de fonctions gaussiennes.

6500 < λ < 7500 cm^{-1} : BANDE 1

4900 < λ < 5600 cm^{-1} : BANDE 2

4100 < λ < 4700 cm^{-1} : BANDE 3

Chacune de ces bandes est décomposée en raies dont les positions moyennes sont recensées dans le tableau suivant:

BANDE 1 : Harmoniques des vibrations d'allongement de la liaison OH		
<i>Raie</i>	<i>Position (cm^{-1})</i>	<i>Attribution</i>
1	6920	OH de l'eau extérieure
2	7150	OH de l'eau de première hydratation
3	7225	OH des SiOH liés ⁶
4	7298	OH des SiOH apparaissant dans le verre
5	7345	OH des SiOH libres
6	7400	OH de l'eau peu accessible
BANDE 2 : Combinaisons des vibrations de déformation de H-OH (1620 cm^{-1}) et d'allongement de la liaison OH		
<i>Raie</i>	<i>Position (cm^{-1})</i>	<i>Attribution</i>
1	5220	H ₂ O extérieure
2	5310	H ₂ O de première hydratation
3	5410	H ₂ O peu accessible
BANDE 3 : Combinaisons de la vibration de déformation des SiOH (850 cm^{-1}) et de l'allongement de la liaison OH		
<i>Raie</i>	<i>Position (cm^{-1})</i>	<i>Attribution</i>
1	4330	H ₂ O extérieure
2	4405	H ₂ O de première hydratation
3	4440	SiOH liés ⁶
4	4490	SiOH de type verre
5	4550	SiOH libres
6	4660	H ₂ O peu accessible

Tableau 2 : Recensement des bandes proche infrarouge

L'intérêt de ce travail a été de compléter l'étude de ces groupements existant dans la littérature [30-34]. On note ainsi la présence, dès le début de la densification de deux raies à environ 7225 et

⁶ On ne peut distinguer séparément les SiOH liés entre eux et les SiOH liés à l'eau. Ils sont nommés généralement "SiOH liés".

7298 cm^{-1} alors qu'une seule est donnée, pour les plus fortes densités, dans la littérature à 7270 cm^{-1} [33]. De même, dans la bande 2, deux raies sont distinguées à 5220 et 5300 cm^{-1} . La bande 3 est, elle aussi, précisée par la distinction des raies de combinaisons correspondant aux fondamentales et harmoniques. Enfin, sont mises en évidence ici trois raies à 7400, 5410 et 4660 cm^{-1} , caractéristiques de la vibration d'une eau considérée comme peu accessible.

II. 2. EVOLUTION DES DIFFERENTS TYPES DE GROUPEMENTS EN FONCTION DES PARAMETRES TEXTURAUX

Afin de mieux décrire l'évolution de la surface des aérogels de silice, les différentes raies de chaque bande ont été étudiées en fonction de la densité des matériaux. Le paramètre étudié est la surface (hauteur x Largeur à mi-hauteur : h.L) des raies (proportionnelle aux populations de vibreurs) rapportée à l'épaisseur du matériau.

Après les traitements thermiques de densification, toutes les raies subissent des modifications traduisant l'évolution des différents types d'eau et de groupements SiOH. Ces évolutions peuvent être représentées en fonction d'une grandeur macroscopique caractéristique des aérogels : leur densité apparente mais il semble plus judicieux de les lier aux caractéristiques texturales dont elles dépendent directement (fraction volumique de pores, surface volumique, fraction solide...).

II.2.a) H₂O extérieure

L'eau extérieure a été définie comme l'eau la plus éloignée de la surface. Elle est directement liée à la quantité de pores présents dans le matériau. Si l'on représente l'intensité relative à cette eau en fonction de la fraction de pores (Figure 20), on peut distinguer trois domaines.

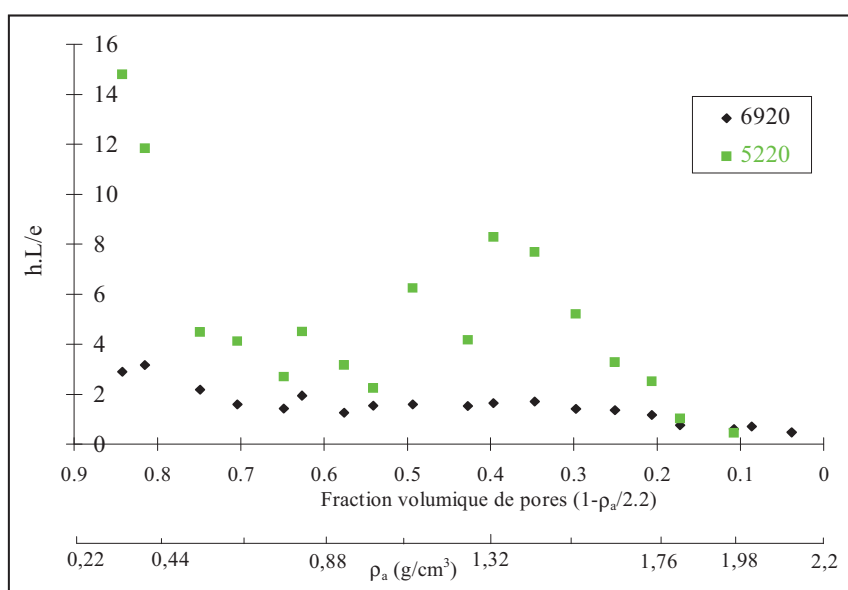


Figure 20 : Evolution de l'eau extérieure en fonction de la quantité de pores.

Jusqu'à une fraction volumique de pores d'environ 0,6-0,7, elle diminue fortement. Puis, on observe une augmentation entre 0,6 et 0,35 et enfin une diminution pour les faibles fractions de pores. Cette évolution peut être liée à celle des distributions poreuses de ces matériaux (présentées plus loin sur la figure 30).

Si l'on fait l'hypothèse que la quantité d'eau extérieure est directement liée à la quantité de petits pores, on constate que lorsque la part de petits pores diminue (entre les densités de 0,44 et 1g/cm³), la quantité d'eau extérieure décroît. A partir de 1,44 g/cm³, cette quantité de petits pores est plus forte, ce qui explique l'augmentation de l'intensité sur la figure 20.

II.2.b) H₂O de première hydratation

L'eau de première hydratation, est, elle, directement liée à la surface. On la représente donc en fonction de la surface volumique du matériau (Figure 21).

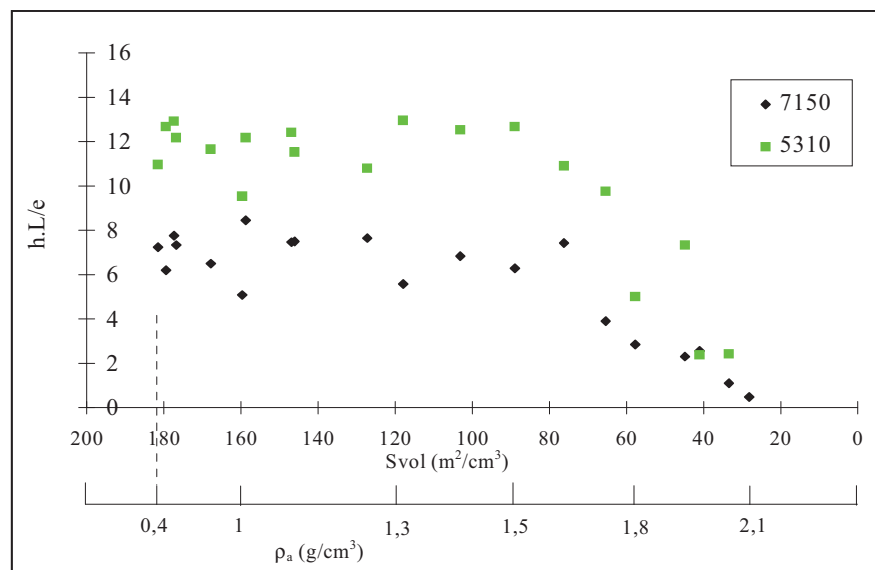


Figure 21 : Evolution de l'eau de première hydratation en fonction de la surface volumique.

Cette représentation montre que la teneur en H₂O de première hydratation est constante sur un large domaine de surface volumique (200 à 80 m²/cm³). Dans les dernières étapes de la densification, elle décroît et se décale en fréquences.

II.2.c) SiOH liés et libres

La disparition progressive de l'eau extérieure et de l'eau de 1^{ère} hydratation ainsi que la diminution de la taille des pores entraînent la formation de liaisons entre les SiOH. Ce phénomène est clairement mis

en évidence en suivant les évolutions des bandes d'absorption respectivement des SiOH liés (Figure 22) et libres (Figure 23).

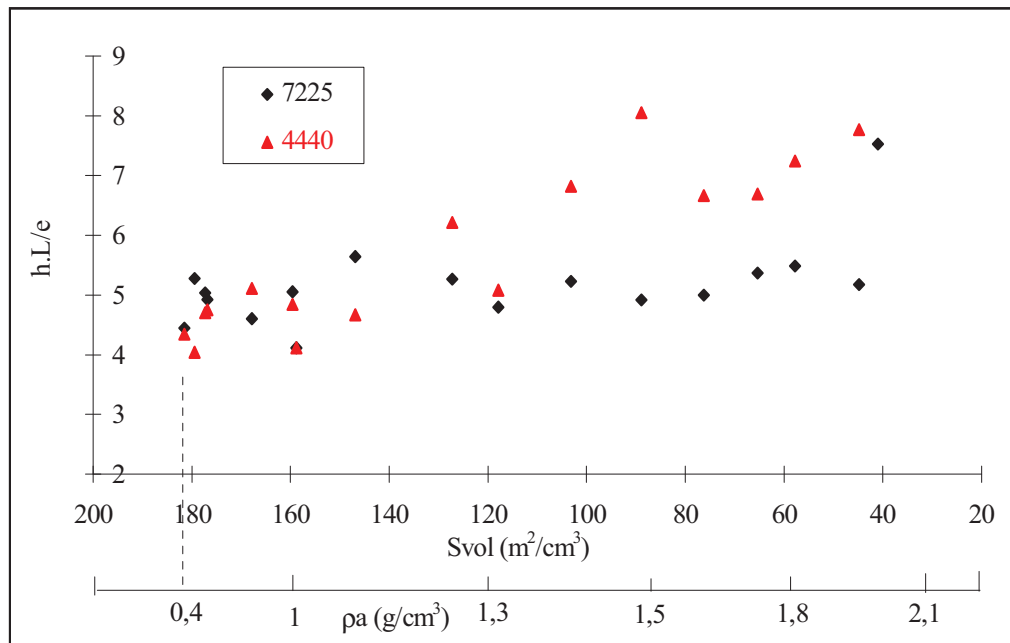


Figure 22 : Evolution des SiOH liés en fonction de la surface volumique.

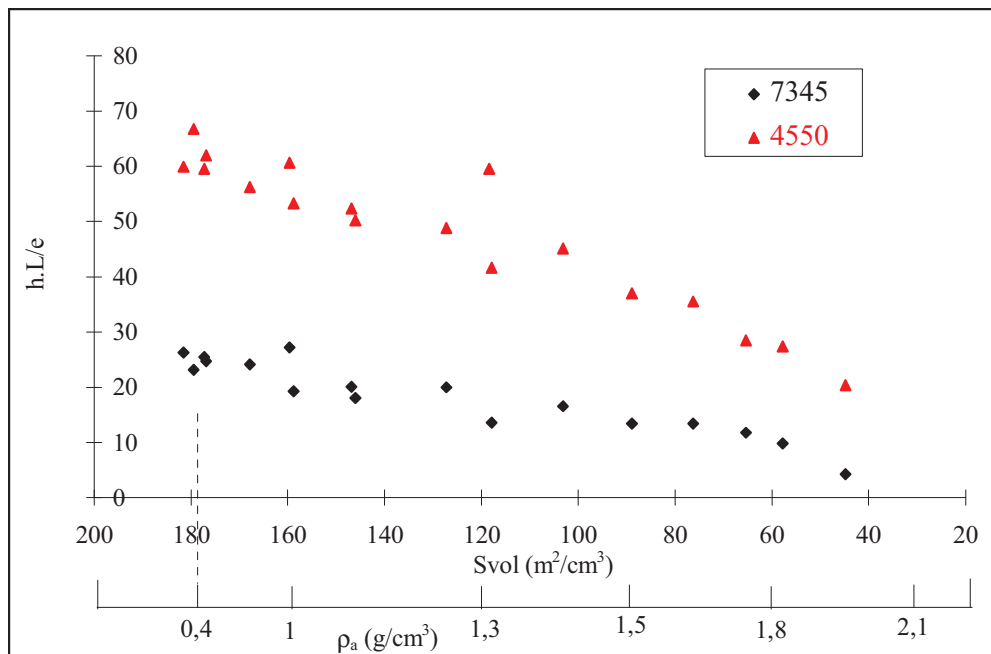


Figure 23 : Evolution des SiOH libres en fonction de la surface volumique

La condensation des silanols se traduit par une diminution des SiOH libres et une augmentation des SiOH liés.

II.2.d) SiOH de type Verre et l'eau peu accessible

Les deux figures 24 et 25 représentent l'évolution de l'intensité des raies que nous avons attribuées respectivement à des SiOH de type verre et à de l'eau peu accessible. Ces deux types de groupements étant piégés dans la structure, nous les avons étudiés en fonction de la fraction solide du matériau.

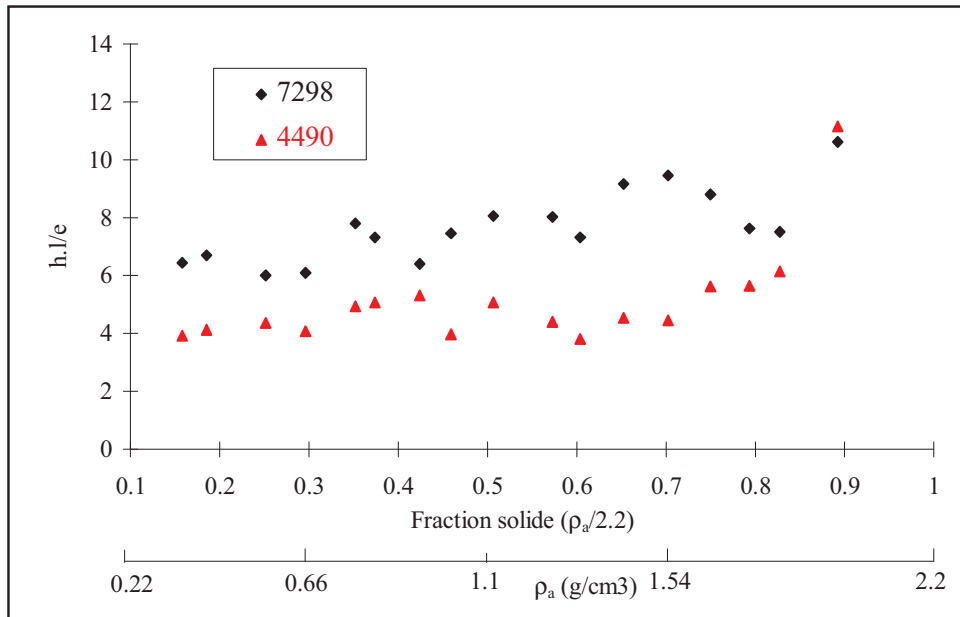


Figure 24 : Evolution des SiOH de type verre en fonction de la fraction solide.

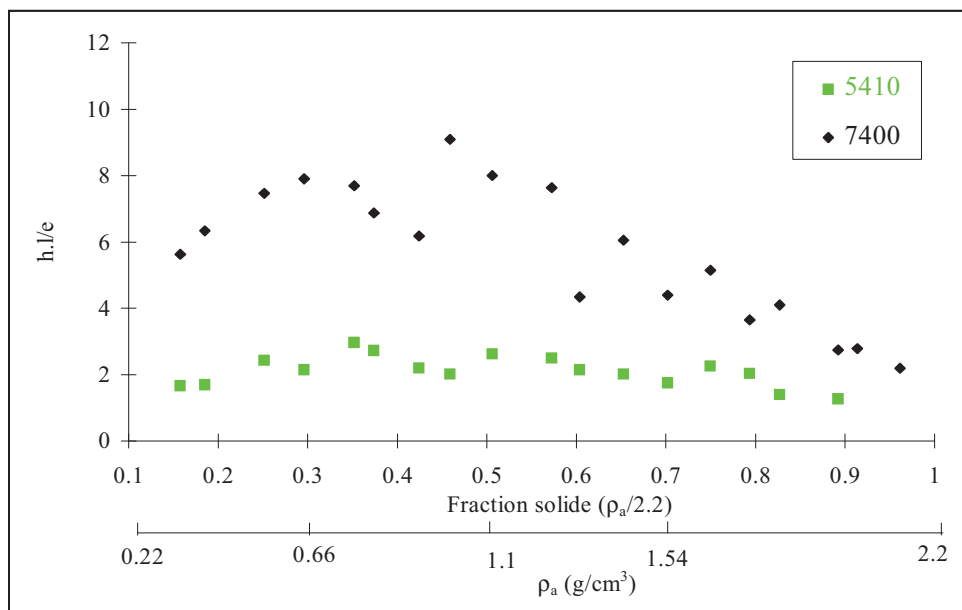


Figure 25 : Evolution de l'eau peu accessible en fonction de la fraction solide

Les SiOH de type verre, piégés dans la structure, sont liés à la fraction solide du matériau (Figure 24). Ils augmentent légèrement tout au long de la densification et peuvent, en partie, expliquer la diminution des SiOH libres. Les SiOH libres évoluent, en effet vers des groupements liés puis des siloxanes par condensation mais certains peuvent être piégés lors de l'évolution de la texture du matériau. Ils évoluent alors vers des SiOH de type verre.

En fin de densification, on constate une importante augmentation de l'intensité des raies caractéristiques de ces groupements. On note également un déplacement des fréquences. Elles évoluent de 7298 et 4490 cm^{-1} vers 7240 et 4435 cm^{-1} . La forte croissance de l'intensité peut donc être la conséquence de deux phénomènes : l'apparition des SiOH piégés dans la structure et la modification du coefficient d'extinction. Cette dernière est due à une importante évolution de l'environnement du vibreur.

La modification de l'eau peu accessible est difficile à interpréter. La figure 25 montre une légère augmentation de l'intensité des raies caractéristiques de cette eau dans la première partie du frittage. Il est possible que, dans un premier temps, de l'eau soit progressivement enfermée dans la texture de l'aérogel. La diminution de l'intensité de cette raie pour les plus fortes densités traduit une évolution de cette eau dans les dernières étapes du frittage. La transformation de texture du matériau finit par provoquer l'interaction de cette eau avec le solide. Elle évolue alors vers des SiOH liés ou SiOH de type verre. Il est possible également que cette eau diffuse à travers la texture.

Bien que la fréquence de cette raie diminue légèrement à fortes densités, il est difficile de donner une position précise. Dans ce domaine, elle est en effet large et peu intense.

II.2.e) Traitement sous-vide et échange isotopique

Afin de confirmer les différents types de groupements et leurs évolutions au cours du frittage, deux types d'expériences supplémentaires ont été réalisés : une mise sous vide primaire suivie d'une réhydratation et une mise en atmosphère D_2O (échange isotopique H-D) suivie d'un retour en atmosphère H_2O . Les spectres ont été enregistrés lors de la réhydratation.

Le traitement sous-vide affecte beaucoup les raies attribuées à l'eau extérieure et de première hydratation mais peu celles des groupements silanols liés et verre. Lors de l'évacuation, le départ de l'eau provoque l'augmentation du nombre de SiOH libres. Celui-ci diminue à la réhydratation. Progressivement toutes les raies dues à l'eau réapparaissent.

L'échange isotopique déplace la raie de l'eau extérieure dont l'harmonique apparaît alors à 5060 cm^{-1} . L'intensité de l'eau de première hydratation diminue. Cependant, cette eau n'est pas

complètement échangée (on note encore la présence de la raie encore présente à 5310 cm^{-1}). La raie harmonique à 5445 cm^{-1} témoigne de la transformation des SiOH en SiOD. Après la sortie de l'atmosphère deutériée, l'intensité des SiOD et de D_2O extérieure diminuent. D'autre part, il y a réapparition de la raie de l'eau de première hydratation à 5310 cm^{-1} .

Au cours de ces deux traitements, l'évolution de la surface s'effectuera d'abord par les molécules d'eau extérieures puis progressivement, par l'eau de première hydratation et les groupements SiOH.

II. 3. EFFET DU PH DE PREPARATION DES MATERIAUX

Les allures des spectres des matériaux préparés en conditions de pH différentes (A40, B40 et N40) sont très semblables. En effet, les fréquences d'absorption des bandes précédemment citées demeurent inchangées et l'évolution des différentes bandes de vibrations en fonction de la texture se fait de façon similaire. On peut, toutefois, constater une différence dans l'intensité des bandes caractéristiques des groupements silanols. C'est le rapport existant entre les deux types de SiOH qui est modifié par les conditions de synthèse (Figure 26).

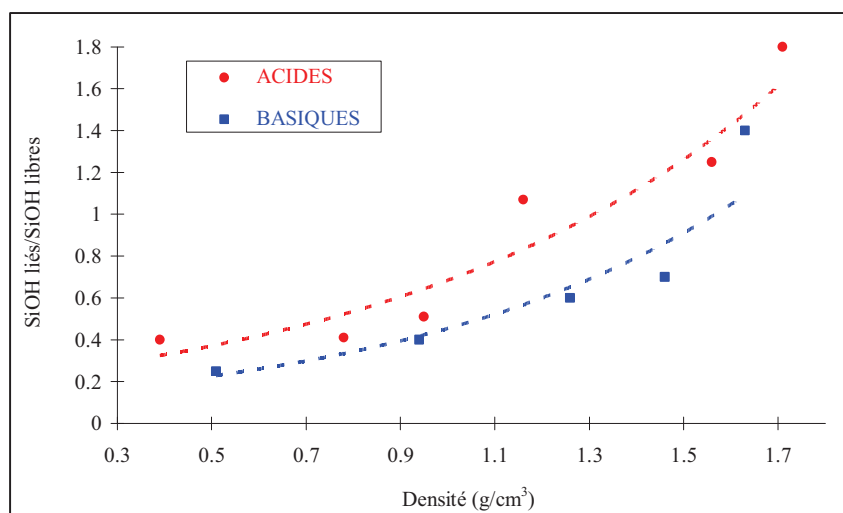


Figure 26 : Proportion des SiOH liés par rapport aux SiOH libres pour des aérogels acides et basiques.

La part des SiOH libres sur la totalité des groupements silanols est plus importante dans les aérogels élaborés en conditions de pH basiques (25%) que dans les aérogels neutres (22%) ou acides (20%). La taille moyenne des pores est, en effet, plus grande et les silanols de surface, libres de toute interaction sont plus nombreux. La proportion des SiOH liés entre eux varie logiquement à l'inverse. Ceux-ci sont en effet plus nombreux lorsque la taille moyenne des pores est plus faible ce qui est le cas des aérogels préparés en milieu acide (15%) par rapport aux milieux basique (9%) et neutre (12%) (Figure 26). L'interprétation est confirmée dans le domaine proche infrarouge.

III. ETUDE TEXTURALE DES AEROGELS DE SILICE : DE L'AEROGEL AU VERRE⁷

Les modifications qui se produisent à l'échelle de l'atome à la surface des aérogels ont pour conséquence leur évolution à l'échelle texturale. Afin d'avoir une vision la plus complète possible de l'ensemble des propriétés des aérogels de silice, une étude texturale a été effectuée. Le principe de base de l'étude est l'introduction de molécules gazeuses sondes dans le matériau. Deux techniques sont utilisées.

La première technique est l'adsorption/désorption d'azote. Elle nous permet d'étudier la texture par l'obtention de paramètres tels que la surface spécifique obtenue par la théorie B.E.T. [35], le volume poreux et la distribution en tailles de pores. Ces deux dernières caractéristiques sont obtenues par la méthode de calcul B.J.H. [36]. L'utilisation de la théorie B.J.H. qui fait l'hypothèse de pores cylindriques, nécessite quelques précautions notamment pour les aérogels qui n'ont subi aucun ou très peu de traitement de densification.

La deuxième technique d'étude des aérogels est la mesure de la perméabilité aux gaz, notamment l'argon et le CO₂. L'utilisation du CO₂, gaz qui présente des interactions plus importantes avec la surface des pores, permet de confirmer l'importance de cette surface lors du passage d'un gaz dans de tels matériaux.

III. 1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE

III.1.a) Adsorption/Désorption d'Azote

Cette technique de mesure est fondée sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption c'est-à-dire du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre P , le solide étant maintenu à température constante. La mesure se fait par admission d'une certaine quantité de gaz dans la cellule contenant l'échantillon d'analyse puis par la détermination de la quantité de gaz adsorbée par cet échantillon pour chaque pression relative ($P_{rel} = \frac{P}{P_0}$). P_0 est la pression de saturation de l'azote à la température de l'azote liquide.

Cette technique d'adsorption de gaz nous donne accès aux paramètres suivants :

- la surface spécifique $S_{spé}$ (en m²/g) obtenue par la méthode B.E.T [35].

La zone de validité de la méthode BET correspond à des valeurs de P_{rel} comprises entre 0,03 et 0,3.

⁷"Textural properties of densified aerogels", S. Calas, R. Sempere, J. Non Cryst. Solids 225 (1998) 215.

- le diamètre moyen des pores accessibles à l'azote (en Å) : ce diamètre est calculé en considérant une forme de pores cylindrique
- le volume poreux différentiel (pour chaque taille de pores) ou le volume poreux cumulé accessible à l'azote (en cm³/g). Ils sont obtenus par la méthode B.J.H [36].

Cette méthode impose une limite en tailles de pores. Lors de l'adsorption d'azote, on ne peut avoir accès qu'aux pores dont le diamètre est compris entre 17 et 3000 Å. Elle permet d'obtenir ces informations sur un domaine large de densités apparentes. Pour les plus faibles densités, il faut toutefois être vigilant car le volume poreux peut être considérablement sous-estimé. Trois effets peuvent être responsables de cette sous estimation :

- les aérogels sont généralement considérés comme dépourvus de très gros pores. Toutefois quelques uns peuvent être présents dans la texture. Si de tels pores existent, ils ne sont pas pris en compte par la méthode BJH et il en résulte une sous-estimation du volume poreux. Ces gros pores n'interviennent que très peu au niveau de la surface mais participent au volume poreux. La faible perméabilité des aérogels nous indique que si ces pores sont présents, ils ne percolent pas. Ils sont probablement séparés par des pores plus petits qui gênent la diffusion des gaz.

- Durant l'adsorption/désorption d'azote, des forces capillaires apparaissent dans le matériau. En raison de sa très faible rigidité, le matériau se contracte. Le volume mesuré peut donc être sous-estimé. Cette contraction peut être évaluée à partir du calcul de la pression capillaire P_c . On en déduit la contrainte de compression exercée sur le réseau : $\sigma_x = \phi P_c$ [37] où ϕ est la fraction volumique de liquide. Connaissant le module d'Young E du matériau, on obtient la déformation linéaire $\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}$ dont on déduit la variation de densité $\frac{\Delta\rho}{\rho} = -3\epsilon_x$. Celle-ci nous permet de connaître la variation de volume correspondant à la contraction du matériau durant la mesure. Si on applique ce type de calcul à des aérogels de silice de différentes densités, on remarque que l'écart de volume dû à la contraction du matériau est plus important pour l'échantillon possédant un faible teneur en précurseur et qui possède donc un module de compression volumique plus faible.

- La sous estimation du volume poreux est en grande partie liée à la forme de l'interface entre l'adsorbat et sa vapeur. Dans le modèle des cylindres reliés par des nœuds, l'adsorption dépend en fait, du rapport entre la distance ℓ séparant les nœuds et le rayon a des cylindres. Si ℓ/a dépasse la valeur critique (environ 8 pour le modèle de maille cubique), la courbure de l'interface atteindra 0 alors que l'adsorbat n'occupe qu'une faible partie du volume poreux. Dans le cas contraire ($\ell/a < \text{valeur critique}$), la condensation se produira et les pores seront remplis.

Si on applique cette théorie à un aérogel de silice de densité de squelette $\rho_s = 2 \text{ g/cm}^3$ et de surface spécifique $S_{\text{spé}} = 300 \text{ m}^2/\text{g}$. En considérant que pour $P/P_0 \sim 0,99$, l'épaisseur de la couche d'azote est d'environ $3,3 \text{ nm}$ [38] et que pour un réseau cubique, $S_{\text{spé}} = \frac{2}{a \rho_s}$ [39], on obtient $a \sim 3,3 \text{ nm}$. L'adsorbat aura donc une courbure nulle avant que la condensation ne se produise si $\ell > 26 \text{ nm}$. Les cellules possédant une largeur de fenêtre $\ell - 2a$ supérieure à $19,8 \text{ nm}$ resteront partiellement vides⁸.

III.1.b) Porosimétrie au Mercure

Cette technique de mesure est basée sur le fait que, grâce à sa tension superficielle élevée, le mercure ne pénètre pas spontanément dans le réseau de pores. L'intrusion du mercure est obtenue par l'application de pressions de plus en plus grandes. Le phénomène est régi par l'équation de Kelvin qui exprime que la taille des pores est inversement proportionnelle à la pression appliquée.

Cependant, dans le cas de matériaux ultraporeux comme les aérogels, le volume se réduit sous l'effet de la pression sans que le mercure ne pénètre les pores. C'est seulement au delà d'une certaine pression et donc d'une certaine taille de pores que le mercure finit par pénétrer la structure. L'application de l'équation de Kelvin n'est alors plus valide car il en résulte une sous-estimation de la taille des pores.

Pirard a démontré que l'on peut toutefois exprimer la taille des plus grands pores L_{max} subsistant dans le matériau soumis à la pression P par une loi de puissance : $L_{\text{max}} = k_f / P^{0.25}$ où k_f représente la constante de flambement des matériaux. En effet, une étude mécanique montre que le mécanisme le plus probable de réduction du volume est le flambement des barreaux constituant les arêtes des pores. Une détermination expérimentale de la constante de flambement est possible et permet, par la relation précédente, d'analyser les courbes de porosimétrie au mercure sous la forme d'une distribution en tailles de pores lorsque l'échantillon se densifie sous l'effet du mercure [40-41].

III.1.c) Perméabilité au gaz

Les aérogels sont des matériaux extrêmement poreux mais présentant une faible perméabilité. C'est donc un paramètre important à connaître pour décrire la texture de ces matériaux.

A partir de la loi générale de FICK décrivant le transport de matière par diffusion et de la loi de

⁸"Adsorption in Sparse Networks II Silica Aerogels", G.W. Scherer, S. Calas, R. Sempéré, J. of Colloid and interface Science, 202 (2) (1998) 411

DARCY pour les milieux poreux [42], la perméabilité au gaz se définit par :

$$K_{\text{gaz}} = \frac{K}{\eta} = \frac{J}{P_1} \frac{L}{\Delta P} \frac{C}{P_1} \frac{L}{A}$$

K est la perméabilité, homogène à une surface, η est la viscosité du fluide, C la conductance définie par $C = \frac{J}{\Delta P}$, A et L sont respectivement la section et la longueur du matériau.

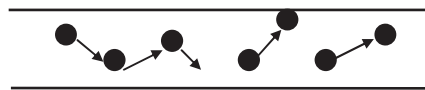
On constate donc que la perméabilité dépend fortement de la taille des pores du milieu et sera limitée par les cols les plus étroits.

On utilisera ici la diffusivité ou coefficient de diffusion (m^2/s) donnée par :

$$D_a = C \frac{L}{A} = K_{\text{gaz}} P_1$$

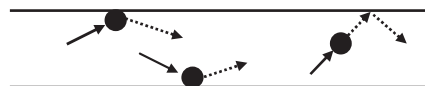
Le diamètre des pores d, la nature et la pression du gaz vont imposer différents types de flux :

• Le flux visqueux, $\lambda \ll d$



λ , libre parcours moyen de la molécule de gaz, est faible devant la taille des pores. Ce sont les chocs entre molécules et donc la viscosité qui vont régir ce flux.

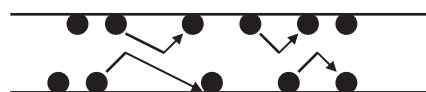
• Le flux de KNUDSEN, $\lambda > d$



Lorsque la taille des pores est inférieure au libre parcours moyen, seuls demeurent les chocs des molécules avec les parois. Le flux est moléculaire. La perméabilité ne dépend alors plus de la pression moyenne mais seulement de la masse molaire du gaz.

Entre ces deux limites, il y a coexistence des deux types de flux.

• Le flux de surface



Dès que les interactions avec les parois deviennent importantes, apparaît donc un flux entre les sites d'adsorption à la surface. S'il existe un gradient de pression, il y aura une différence d'occupation de la surface et donc un gradient de composition qui implique un transport de surface si les molécules

sont mobiles. La concentration de la phase adsorbée dépend de trois paramètres : la pression, la température et la nature de la surface.

Signalons dès à présent la contradiction qui rend l'évaluation du flux de surface difficile : la quantité adsorbée et la mobilité de surface, qui sont des facteurs importants pour la diffusion de surface, ont des effets contraires. Une adsorption plus forte rendra, en effet, les molécules moins mobiles et donc diminuera le transport. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire le flux de surface. On peut les diviser en deux catégories.

① **Le modèle hydrodynamique** qui considère le gaz adsorbé comme un film liquide glissant le long des parois solides [43].

② Quand l'énergie d'adsorption devient supérieure à l'énergie de translation, on utilise pour décrire le transport de surface, **un modèle de sauts**.

A fort recouvrement, les interactions entre molécules voisines impliquent un processus toujours par sauts, mais proche de la diffusion. Le flux de surface J_s est proportionnel au gradient de concentration C_s et exprimé par une loi de FICK :

$$J_s = -b D_s \frac{dC_s}{dx} \quad \text{où } D_s \text{ est le coefficient de diffusion de surface et } b \text{ une constante.}$$

A faible recouvrement, on étudie le transport de surface en termes de sauts de molécules d'un site à l'autre.

Que le recouvrement soit fort ou faible, la distance de saut est sensiblement la même.

Expérimentalement, en utilisant un gaz inerte, on détermine la contribution de la phase non adsorbée sur la perméabilité totale en fonction de la pression moyenne. La constance de la quantité D_a en fonction de P_{moyenne} confirmera le cas d'un flux de KNUDSEN et l'absence de flux de surface pour ce type de gaz. Le passage ensuite, d'un gaz tel que le CO_2 ayant la possibilité de se fixer à la surface permet, par différence entre le flux total D_{total} et le flux non adsorbé précédent D_a , d'obtenir la contribution de la partie adsorbée : $D_s = D_{\text{total}} - D_a$.

III. 2. EFFETS DU PH DE PREPARATION ET DE LA DENSIFICATION (FRITTAGE ET COMPRESSION) SUR LES CARACTERISTIQUES POREUSES DES AEROGELS

III.2.a) Effet du pH sur la surface développée lors de la densification

La caractérisation de trois séries d'échantillons préparés en conditions d'hydrolyse acide, neutre

et basique avec une teneur volumique en TMOS de 40% montre que la surface spécifique diminue logiquement lorsque la densité apparente augmente et tend vers zéro lorsqu'on s'approche de la silice vitreuse. L'évolution se fait de la même façon pour les trois types de PSA (Figure 27).

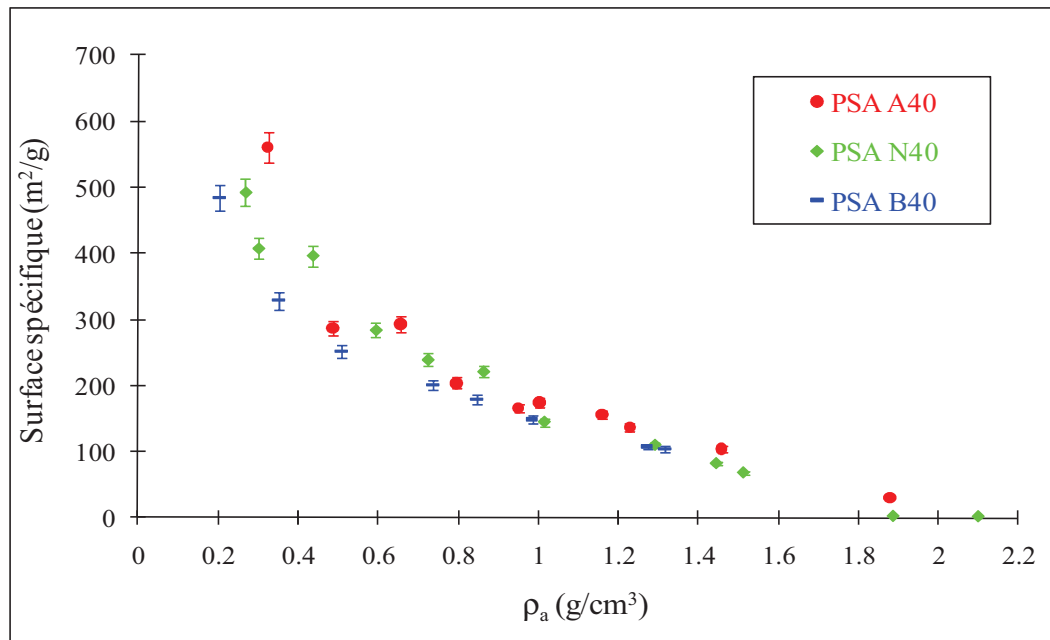


Figure 27 : Evolution de la surface spécifique des PSA A, N et B40.

Les valeurs obtenues pour les PSA basiques sont systématiquement en dessous de celles des acides et neutres. Ceci peut être lié au fait que la taille moyenne des particules et des pores est systématiquement plus importante dans le cas des matériaux basiques.

III.2.b) Effet du mode de densification sur la surface développée

Les figures suivantes comparent l'évolution des surfaces développées par unité de masse (Figure 28) et par unité de volume (Figure 29) pour un échantillon N33.

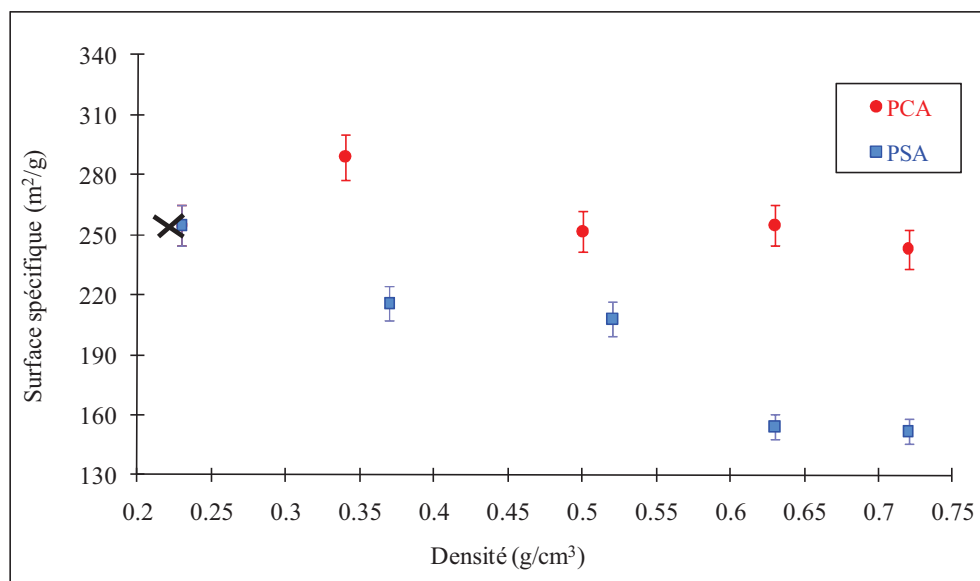


Figure 28: Surface spécifique des PCA et PSA N33

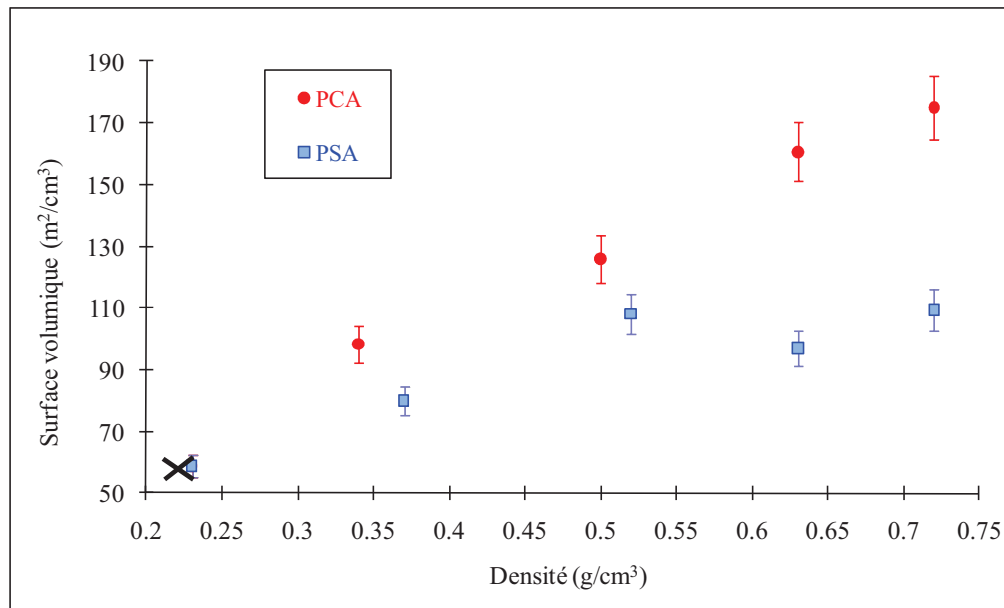


Figure 29: Surface volumique des PCA et PDA N33

Les deux points marqués d'une croix correspondent à l'aérogel de départ, commun aux deux séries et qui n'a subi qu'un traitement thermique d'oxydation. Afin de réaliser une comparaison sur des matériaux dont la surface est contrôlée, tous les échantillons soumis à la compression ont subi préalablement ce traitement d'oxydation.

La densification par frittage provoque une diminution nette de la surface spécifique. Parallèlement, la surface volumique augmente légèrement en début de densification puis reste constante jusqu'à une densité d'environ 0,7 g/cm³. Lors du frittage, il y a grossissement des particules et donc perte de surface durant la diminution de volume. Au tout début du frittage, ces deux effets ne se compensent pas, ce qui entraîne une augmentation de la surface volumique. Puis, il y a compensation et la surface volumique demeure constante. Si le frittage se poursuit, c'est la diminution de surface qui devient prépondérante et la surface volumique diminue (effet non montré ici).

Lors de la compression, l'évolution est complètement différente. La surface volumique s'accroît fortement au cours de la densification alors que la surface spécifique, après une valeur légèrement plus importante pour le premier échantillon comprimé, demeure sensiblement constante. L'interpénétration des agrégats entraîne une diminution importante de volume sans changement de la taille des particules et donc sans modification de la surface. Entre 0,2 et 0,8 g/cm³, la surface développée par cm³ de PCA N33 a triplé.

III.2.c) Effet du pH sur la Distribution en Tailles de Pores (DTP) au cours de la densification

L'évolution des distributions en tailles de pores des trois types de matériaux au cours de la densification par frittage est donnée sur la figure 30 :

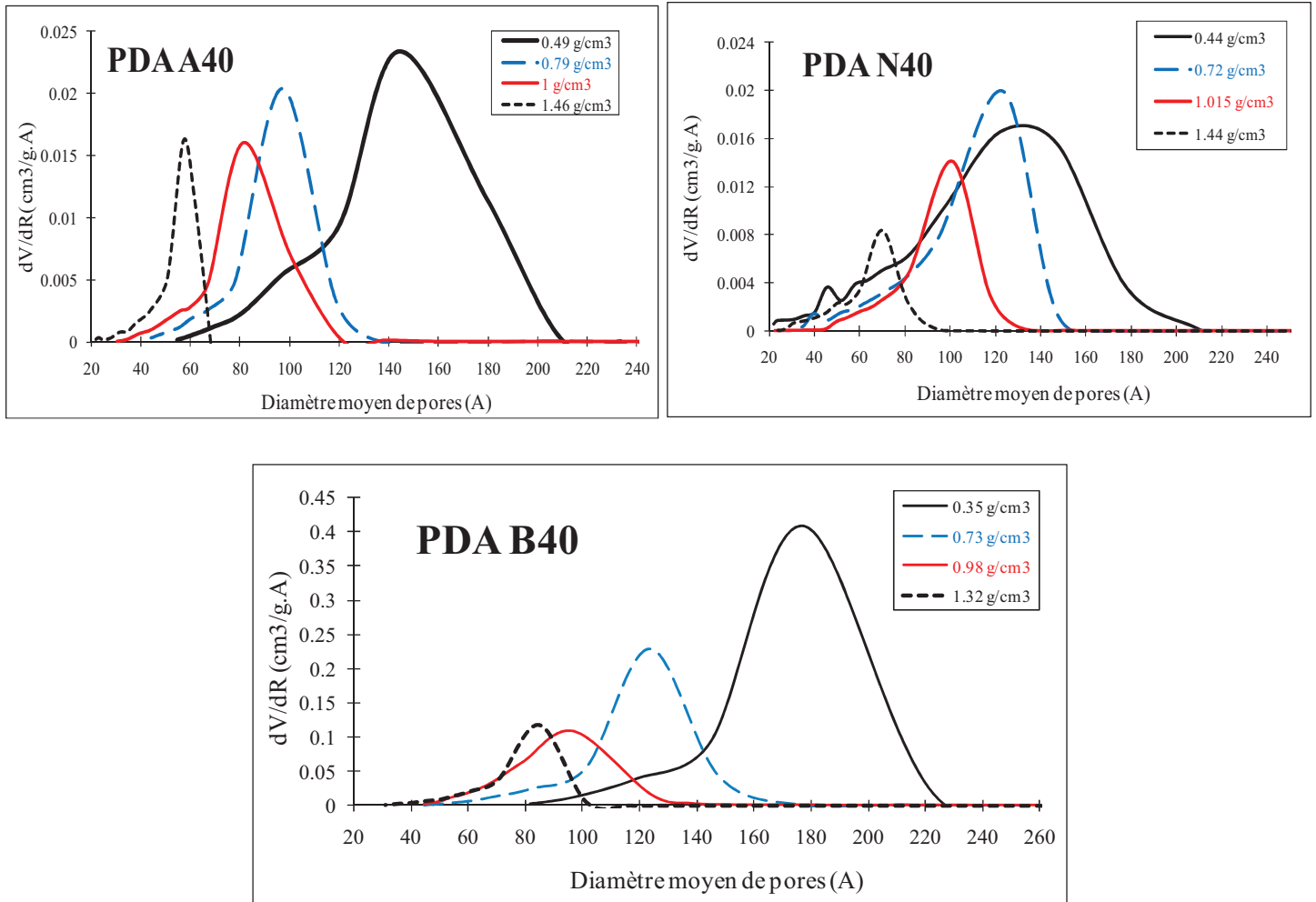


Figure 30 : Evolution des DTPs de PSA N40 au cours du frittage

Il est important de préciser que les courbes correspondant aux échantillons basique ($\rho_a=0,35$ g/cm³) et neutre ($\rho_a=0,44$ g/cm³) de plus faibles densités, sont sous estimées : 20% du volume poreux manquent pour le PSA neutre et plus de 40% dans le cas du PSA basique. Ces deux distributions sont donc, en réalité, probablement centrées sur des valeurs plus fortes.

Lors d'un frittage, les petits pores entre les particules disparaissent et la taille des plus gros pores entre les agrégats diminue. Le décalage des distributions vers les plus faibles tailles de pores indique que le deuxième effet est prépondérant pour les aérogels.

Le PSA acide se distingue toujours par une distribution centrée sur de plus faibles valeurs. Par contre, les matériaux basiques et neutres ont une évolution relativement semblable jusqu'à une densité d'environ 1 g/cm³. A partir de cette densité, la taille des pores de l'échantillon neutre diminue plus vite que celle du basique. Ces constatations peuvent être liées à l'évolution de la surface volumique. En effet, on a constaté que la surface des échantillons acides demeurait constante plus longtemps, ce qui peut s'expliquer par la persistance des pores plus petits qui développent une surface plus grande.

Pour les échantillons neutre et basique, la diminution de la surface volumique apparaît respectivement aux environs de 1,4 et 1,3 g/cm³ mais celle des basiques est plus marquée que celle des

neutres. Les distributions poreuses montrent que c'est près de cette valeur de densité apparente que les échantillons neutres commencent à se décaler par rapport aux basiques.

III.2.d) Effet du mode de densification sur les Distributions en Tailles de Pores

La figure 31 représente l'évolution de ces distributions en fonction de la densification.

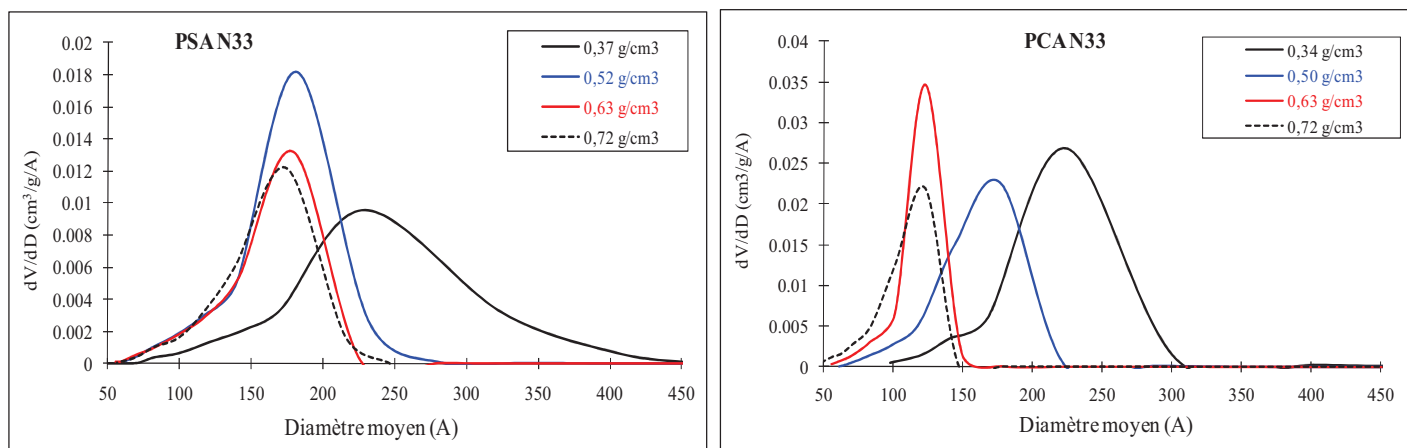


Figure 31: Evolution des DTPs des PSA et PCA N33.

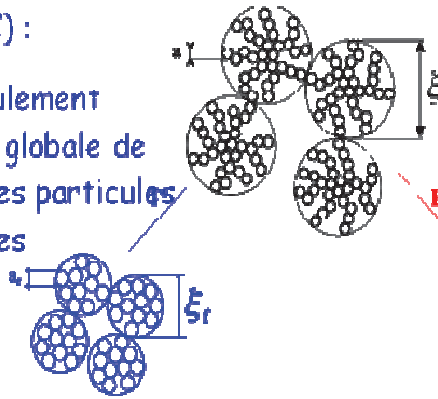
Dès le début de la densification, apparaît une différence entre les distributions : celle de l'échantillon fritté est plus large que celle du comprimé. La compression a éliminé en premier les plus gros pores. Par la suite, au fur et à mesure de la densification, la distribution évolue vers une taille moyenne de pores plus petite. Cette évolution se fait de façon beaucoup plus rapide pour les échantillons comprimés. Pour une densité apparente d'environ 0,5 g/cm³, le diamètre moyen de pores est peu différent mais la distribution de l'aérogel fritté rend compte de l'existence de pores de diamètre plus important que ceux du comprimé. La différence de comportement apparaît de façon beaucoup plus nette à partir d'une densité de 0,63 g/cm³. La taille moyenne des pores du comprimé est beaucoup plus faible et sa distribution plus étroite. De même, à 0,72g/cm³, le diamètre moyen des pores du PSA est supérieur d'environ 50nm à celui du PCA.

Cette différence d'évolution entre PSA et PCA se confirme pour les aérogels en catalyse basiques et acides.

Une analyse de l'évolution texturale de l'aérogel lors des deux types de densification peut être schématisée par la figure 32:

Densification par traitement thermique ($\sim 1000^\circ\text{C}$) :

FRITTAGE par écoulement visqueux : Evolution globale de la porosité : taille des particules augmente, micropores disparaissent ...



Densification par compression isostatique (~ 5 à 120 MPa) :

Taille des particules non modifiée, réarrangement des agrégats sans modification de leur structure interne, macropores disparaissent d'abord...

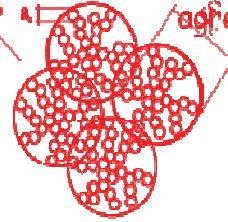


Figure 32 : Schéma de l'évolution texturale des aérogels au cours des deux types de densification.

La texture des aérogels de silice peut être considérée comme un assemblage de particules élémentaires formant des agrégats. La description peut se faire à trois niveaux : les particules s'associent en agrégats qui forment eux-mêmes des agrégats de plus grandes tailles et l'assemblage de ces agrégats constitue le réseau solide du matériau (Figure 4). La porosité apparaît ainsi à trois échelles différentes. Les micropores se trouvent entre les particules primaires, les mésopores sont situés entre les bras des agrégats et les macropores entre les agrégats [25].

Les modifications de texture lors des deux types de densification se font ainsi à des niveaux complètement différents.

Le frittage fait évoluer la taille des particules primaires par transport de matière dans les cols. Il y a donc élimination des micropores et diminution progressive des mésopores. Celle-ci entraîne logiquement une décroissance de la taille des plus gros pores. Les plus petits pores développant une surface très importante, tout ceci se traduit par une diminution immédiate de la surface spécifique des matériaux frittés.

Lors de **la compression** au contraire, les agrégats s'interpénètrent sans que leur densité interne ne soit modifiée. Des études par diffusion centrale des rayons X ont montré que, lors de la compression isostatique, la compacité des agrégats ne change pas (la dimension fractale D_f est quasi constante). On constate, de plus, que leur densité $\rho(\xi)$ augmente de façon beaucoup plus lente, en fonction de la densité apparente, que pour les matériaux frittés [25]. Lors de ces modifications, la taille des particules ne varie pas. Il n'y a donc pas de diminution de surface alors que le volume de l'échantillon diminue. La surface volumique subit donc une augmentation très importante (elle est multipliée par un facteur 3 entre les densités de $0,23$ et $0,78\text{ g/cm}^3$ pour le PCA N33). La surface développée par unité de masse reste constante dans ce domaine.

III.2.e) Action combinée des deux types de densification

Une analyse a été faite sur l'action combinée de ces deux types de densification⁹.

Cette étude montre qu'une compression isostatique suivie par un traitement thermique de frittage réduit considérablement le temps nécessaire pour atteindre une densité donnée (Figure 33).

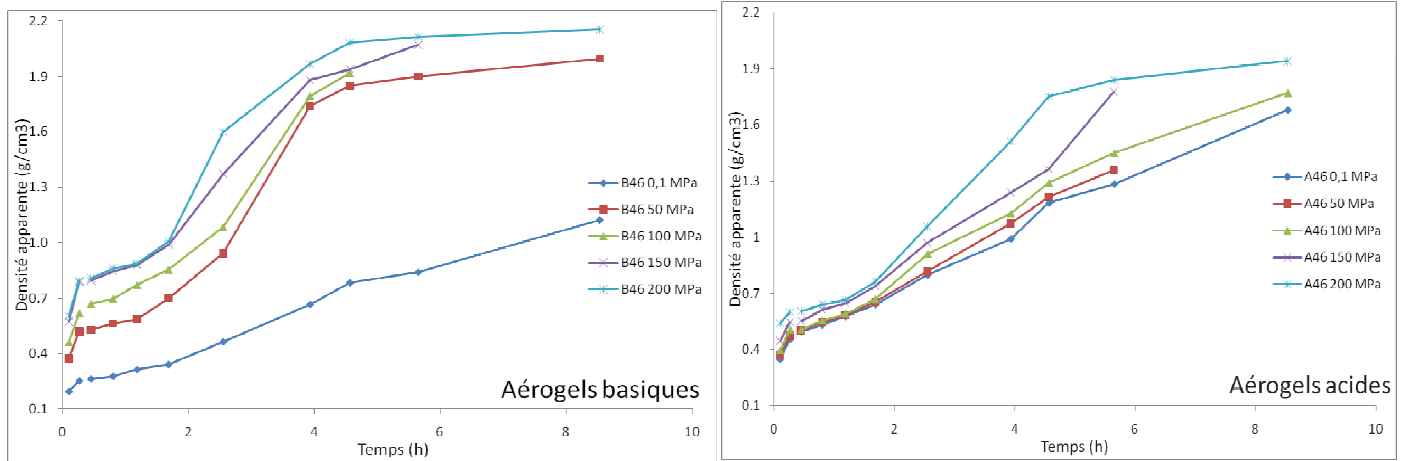


Figure 33 : Densité apparente en fonction du temps de frittage pour des aérogels basiques et acides

Le temps nécessaire pour atteindre une densité donnée est d'autant moins grand que la compression initiale a été forte. La compression agit sur les pores les plus gros, les transformant en pores de tailles plus petites, permettant un frittage plus rapide. La plus grande quantité de gros pores affectés par la compression en premier dans les échantillons basiques conduit à un effet plus marqué pour ces derniers.

III.3 ETUDE DE LA PERMEABILITE AU GAZ DES AEROGELS DE SILICE

III.3.a) Effet du type de gaz

La figure 34 représentent la variation du coefficient de diffusion D_a dans le cas de l'Argon (a) et du CO_2 (b) en fonction de la pression moyenne P_m pour les PSA N40 de masses volumiques 0,54 et 0,98 g/cm³.

⁹ "Sintering of compressed aerogels", L. Perin, S. Calas-Etienne, A. Faivre, J. Phalippou, J. Non Cryst. Solids 325 (2003) 224).

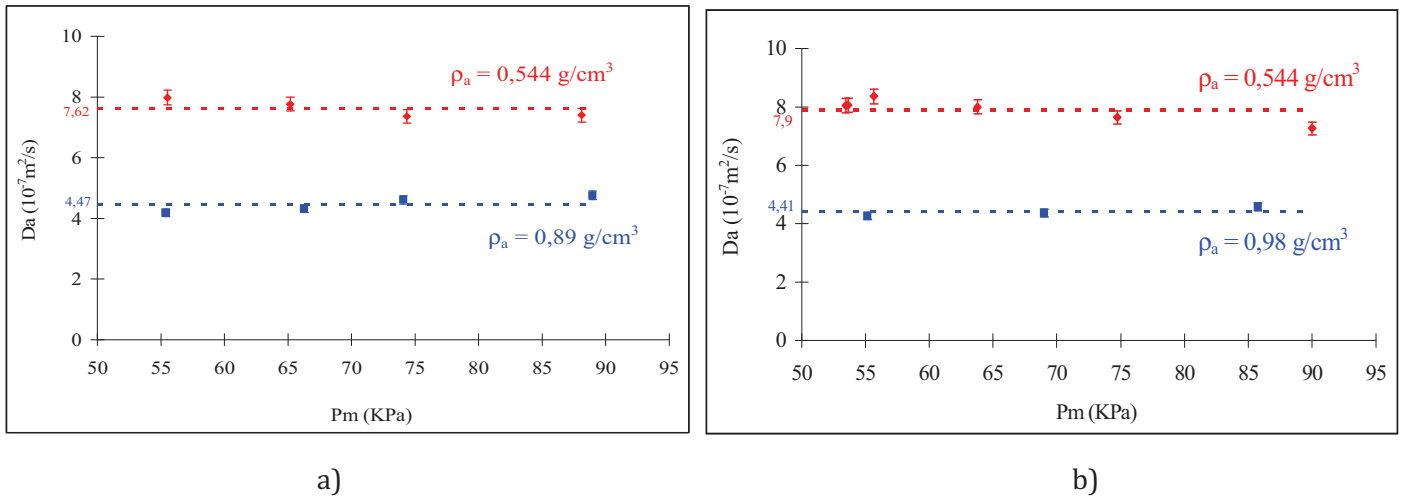


Figure 34 : Evolution de D_a en fonction de la Pression des PSA N40 pour a) l'Argon et b) le CO_2

Il apparaît de façon évidente que la densification provoque la diminution du coefficient de diffusion du gaz. De plus, pour les deux gaz, ce coefficient ne dépend pas de P_m . Ce résultat confirme celui déjà obtenu dans la littérature [25] qui permet de conclure que le flux gazeux est de type KNUDSEN. La variation du coefficient de diffusion dans le cas du CO_2 est comparable à celle de l'argon.

En comparant les 2 échantillons de densité $0,544 \text{ g/cm}^3$, il apparaît une différence non négligeable entre les valeurs obtenues pour les deux gaz : la contribution est plus importante dans le cas du CO_2 (Figure 35)¹⁰.

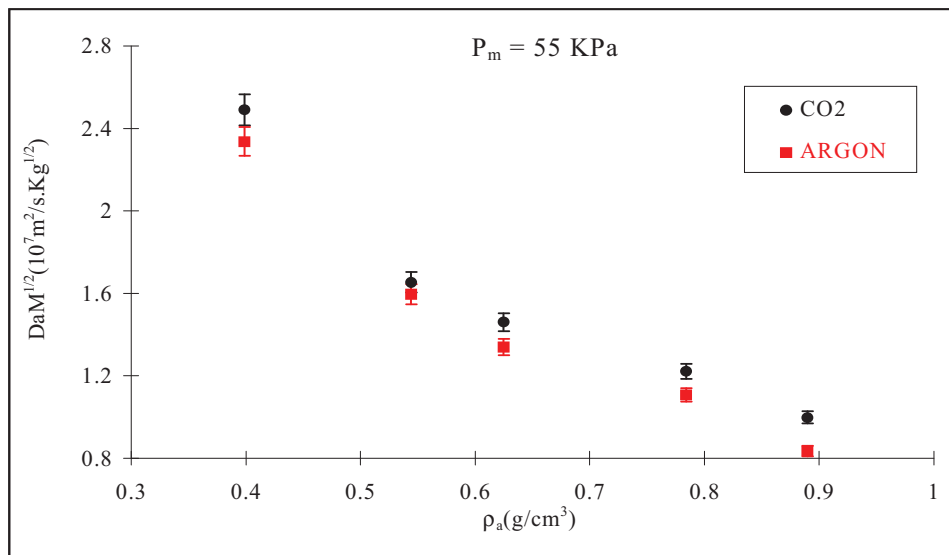


Figure 35 : Perméabilité des PSA N40 : comparaison Argon/ CO_2

Ce flux plus important a été mis en évidence de façon beaucoup plus marquée lors du passage du CO_2 dans des membranes en verre VYCOR [44].

¹⁰ Sur cette figure, l'évolution représentée est celle de $DaM^{1/2}$ afin de tenir compte de la masse molaire du gaz.

La différence entre les valeurs obtenues pour l'argon et le CO₂ nous permet de conclure qu'il existe, en plus du flux de KNUDSEN, une contribution supplémentaire que l'on attribue à un flux lié aux sauts des molécules de gaz entre sites d'adsorption à la surface des pores. Ces sites d'adsorption peuvent être des SiOH. Toutefois, nous avons vu lors de l'étude infrarouge que, même après un traitement de vide primaire, de l'eau de première hydratation reste présente à la surface du PSA. Il est donc possible que ces sauts se fassent entre sites constitués de molécules d'eau adsorbées. Pour les deux types de sites (SiOH et H₂O), le transport supplémentaire doit naturellement dépendre de la surface.

III.3.b) Effet du pH et du mode de densification

Sur la figure 36 est représentée l'évolution de $D_a M^{1/2}$ en fonction de la densité apparente des PSA préparés en conditions d'hydrolyse acide, basique et neutre. Le pourcentage volumique de TMOS est constant (40%).

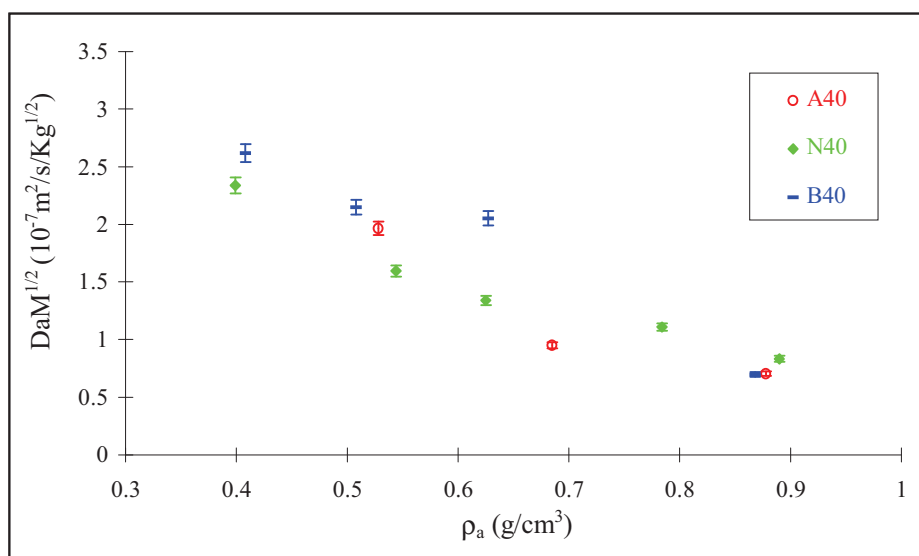


Figure 36 : Evolution de perméabilité en fonction de la densité apparente des PSA – Effet du pH

Les différences de perméabilité constatées sur les matériaux préparés en conditions d'hydrolyse différentes trouvent une explication en considérant les distributions poreuses de ces PSA. A faibles densités, la distribution poreuse du B40 est centrée sur une taille de pores qui, bien que sous-estimée d'environ 15%, est plus importante que les autres. On observe donc logiquement des valeurs de D_a situées systématiquement au dessus de celles des PSA acides et neutres.

Les échantillons acides ont une taille de pores plus faible, ce qui explique l'évolution plus rapide de leur perméabilité à partir de 0,6 g/cm³.

A partir de 0,9 g/cm³, les valeurs de surfaces spécifiques des PSA A40, B40 et N40 se

superposent. Il en est de même pour la surface volumique. La perméabilité étant fonction de la surface volumique, on ne distingue plus de variation entre les différents types de PSA à partir de cette densité. Seule l'analyse des distributions poreuses met en évidence des différences texturales.

Remarque : L'utilisation du CO₂ à la place de l'argon ne permet pas de différencier les différents pH de synthèse : le flux de surface reste le même pour les A40, N40 et B40.

L'évolution texturale différente des aérogels suivant le mode de densification s'observe également lors de l'étude de leur perméabilité au gaz. La figure 37 représente l'évolution du coefficient de diffusion D_a de l'argon pour les PSA et PCA N40.

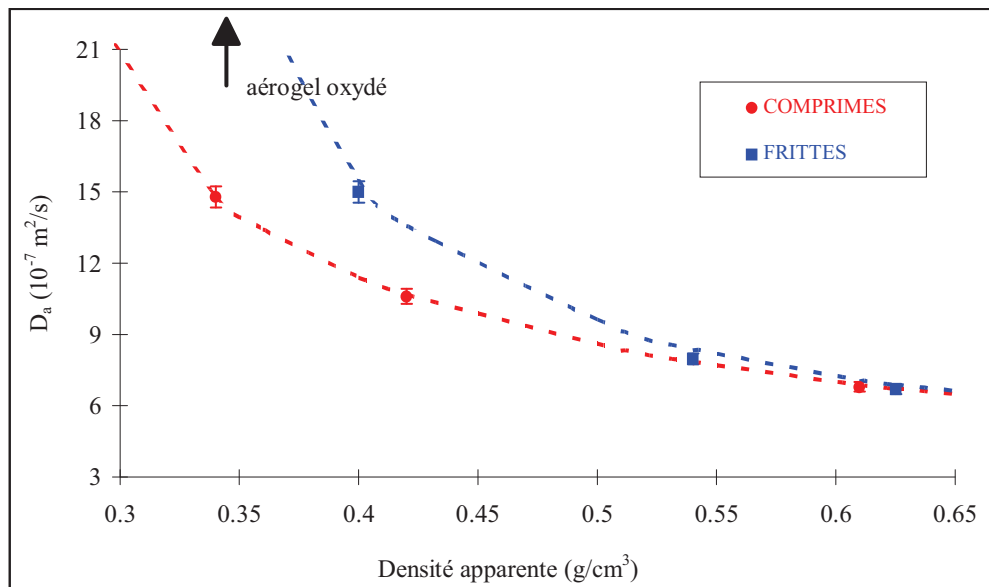


Figure 37: Perméabilité à l'argon des PSA et PCA N40.

Au début de la densification et jusqu'à environ 0,5 g/cm^3 , le coefficient de diffusion des PCA diminue plus rapidement que celui des PSA. La compression provoque une augmentation brutale de la surface volumique. A même densité, le PCA aura donc une surface volumique beaucoup plus forte que celle du PSA. Ceci entraîne une plus faible perméabilité. A partir d'environ 0,6 g/cm^3 , il demeure des différences dans les distributions poreuses mais les valeurs de la perméabilité sont pratiquement confondues. La distribution poreuse ne semble plus être le bon paramètre à prendre en compte pour étudier la perméabilité.

IV. CAS PARTICULIER DES AEROGELS COMPOSITES SILICE-SILICE

APPLICATION A L'ETUDE DE LA SEQUESTRATION DU CARBONE DANS LES SOLS ALLOPHANQUES¹¹

Nous avons vu que la densification (par frittage ou par compression) permettait d'augmenter la résistance mécanique des aérogels de silice et de contrôler leurs distributions en tailles de pores. Il est possible de réaliser des aérogels de silice plus résistants sans avoir besoin de densifier la texture, et susceptibles donc d'être utilisés comme matrices d'accueil. De tels réseaux poreux nécessitent l'augmentation de la résistance mécanique en introduisant un renfort et une augmentation de la taille des pores pour compenser et/ou diminuer les effets des forces capillaires. De précédents travaux ont montré que de tels matériaux composites sont obtenus par gélification polymérique d'une solution d'alcoxyde de silicium en présence de particules de silice pyrogénée (aérosil) [45,46]. L'ajout d'aérosil permet d'obtenir des aérogels ayant une taille moyenne de pores et un module d'Young plus importants.

Dans le cadre du travail de thèse de Liz Anez, en cotutelle entre l'Université Del Zulia à Maracaibo (Vénézuéla) et l'Université Montpellier 2, nous avons étudié ce type de matériaux, principalement leurs caractéristiques texturales et leurs propriétés mécaniques. Parallèlement à la caractérisation texturale, venue compléter de précédents travaux, s'est ajoutée une étude originale : l'utilisation de ces matériaux comme modèles des sols allophaniques pour expliquer leur capacité de séquestration du carbone.

Les sols dérivés de matériaux volcaniques (andosols ou sols allophaniques) montrent une concentration en carbone environ quatre fois plus importante que les autres types de sols et sont donc considérés comme des réservoirs de carbone [47]. Ces sols se rencontrent principalement au Japon, Cameroun, Chili, Costa Rica et aux Antilles.

Le climat humide entraîne un processus de lixiviation du Ca, Mg, Na et K qui transforme rapidement le verre et les cendres volcaniques en allophanes, minéraux riches en Silice et Fer. Ces particules d'allophanes peuvent former des agrégats [48].

De récentes études ont montré que la teneur en carbone et azote des andosols dépend de la teneur en agrégats d'allophanes présents dans ces sols. On peut donc en conclure que l'exceptionnelle propriété de ces sols à emmagasiner le carbone est liée à leur structure poreuse particulière [49]. On sait que les agrégats d'allophanes sont des alumino-silicates amorphes présentant une géométrie fractale, formés

¹¹ "Relation structure-perméabilité des milieux poreux : application à l'étude de la séquestration du Carbone dans les sols allophaniques", Liz Anez, Thèse de Doctorat (cotutelle France-Vénézuéla), Maracaibo, 9 Novembre 2009.

par agrégation limitée par la diffusion [50], ayant une faible densité (environ 0,5 g/cm³) [51] et une grande surface spécifique (environ 700 m²/g) [52].

L'hypothèse pour expliquer la capacité de séquestration du carbone est que la structure fractale, la tortuosité et la faible perméabilité due à la présence de pores à toutes les échelles, empêchent les microorganismes et/ou les espèces chimiques d'accéder au carbone stocké dans les pores.

L'étude des sols directement est très difficile notamment parce qu'il est impossible de séparer les allophanes des autres constituants. Nous avons toutefois effectuée une caractérisation de la texture des sols.

Les gels synthétiques poreux obtenus par voie sol-gel sont constitués de 2 phases (solide et liquide), possèdent de faibles densités et développent de fortes surfaces spécifiques. Ils ont des propriétés physiques très proches de celles des agrégats d'allophanes. L'analogie observée entre les deux permet d'utiliser ces gels synthétiques comme modèles pour l'étude de l'influence des propriétés structurales sur la perméabilité des sols agrégats d'allophanes.

Nous avons donc synthétisé des gels composites avec des charges variables en particules de silice (aérosil) comme modèles des sols allophaniques. Dans ces gels coexistent une phase colloïdale de particules d'aérosil et une autre phase, polymérique, produite par polycondensation du précurseur de silice TEOS, phase comparable à l'allophane. Nous avons étudié la texture, la perméabilité et les propriétés mécaniques de ces matériaux.

IV.1. CARACTERISATION DES SOLS ALLOPHANQUES

Ce travail a été réalisé par collaboration entre Thierry Woignier et Tiphaine Chevallier de l'IRD, UMR Eco sols de Montpellier.

Les échantillons de sols ont été prélevés à la Martinique, autour de la montagne Pelée (volcan de Carbet). Ils proviennent des horizons A et B, c'est à dire d'une profondeur d'environ 50 cm (0 à 30 cm de profondeur pour les horizons A et 30 à 60 cm de profondeur pour les horizons B). C'est cette portion des sols qui contient la matière décomposée et qui renferme donc la majeure partie du carbone et des allophanes. Le contenu en allophane a été mesuré par la méthode de Mizota et Van Reewijk [53]. Il varie entre 0 et 26% en masse.

L'évolution de la teneur en carbone en fonction du pourcentage d'allophane est représentée sur la figure 38 :

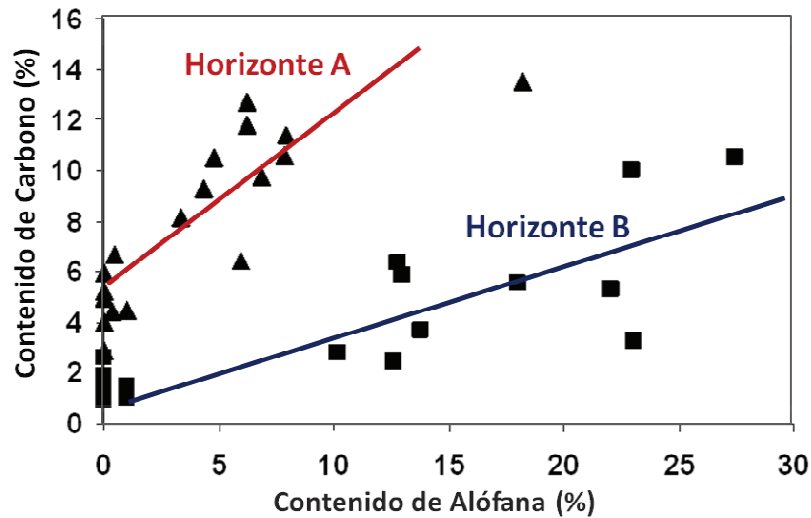


Figure 38 : Evolution de la teneur en Carbone en fonction de la teneur en allophane dans les andosols

La concentration en carbone augmente avec la teneur en allophanes, ce qui permet de supposer que la structure particulière des allophanes présents dans le sol joue un rôle important dans la capacité exceptionnelle de ces sols à capter le carbone. On peut également noter que les horizons A, riches en humus, contiennent plus de carbone que les horizons B [48,49].

Comme le montre la figure 39, la proportion de carbone transformé en CO_2 (exprimée en $\mu\text{gC-CO}_2/\text{gC}$) diminue avec la teneur en allophanes.

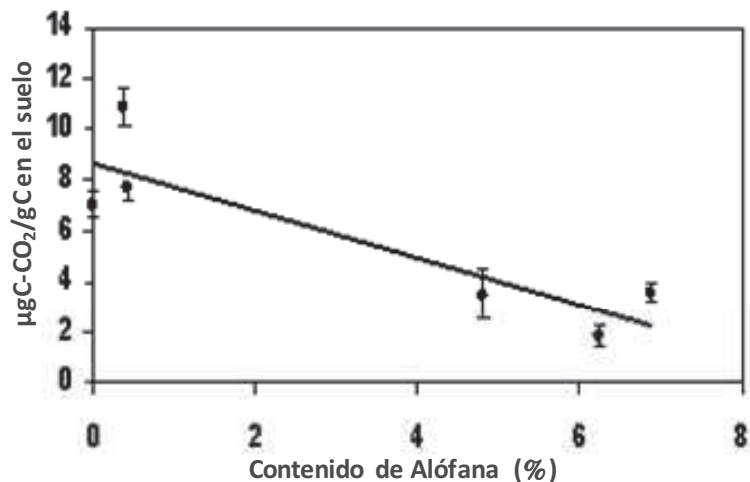


Figure 39 : Evolution de la teneur en Carbone transformé en CO_2 en fonction de la teneur en allophanes

La faible capacité des sols allophaniques à émettre du CO_2 est la conséquence de la structure fractale et tortueuse des allophanes. Afin de préserver la texture poreuse ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des sols, la caractérisation texturale est faite après séchage supercritique.

La figure 40 (a,b,c,d) représente les évolutions de la teneur en carbone en fonction de la surface spécifique (a) ainsi que les évolutions de la surface spécifique (b), du volume poreux (c) et du diamètre hydraulique (d) en fonction de la teneur en allophane.

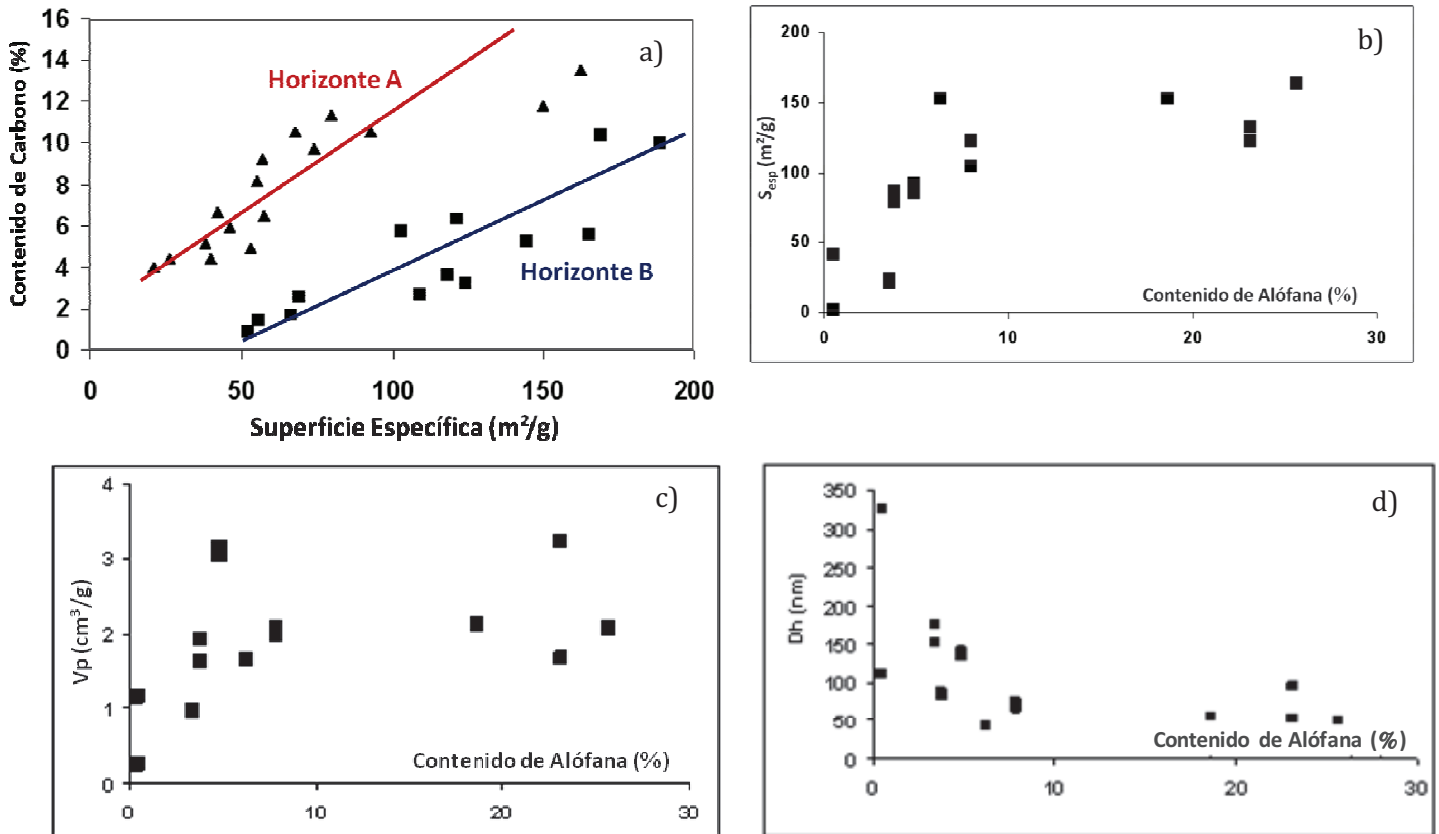


Figure 40 : Evolution de la teneur en carbone en fonction de S_{sp} (a) – Evolution de S_{sp} (b), V_p (c) et D_h (d) en fonction de la teneur en allophanes

Elles mettent en évidence que les allophanes modifient la texture des sols en contribuant à l'augmentation de la surface interne. L'importante surface développée est synonyme de petits pores, confirmés par la diminution du diamètre hydraulique.

L'analyse des sols par microscopie électronique en transmission (MET) et diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS) permet de décrire cette texture comme constituée d'agrégats (8-10 nm) de petites particules (~5nm) qui peuvent former des amas d'environ 50 à 100 nm [47,48, 50,51].

Cette caractérisation des sols met clairement en évidence une analogie avec les gels et aérogels synthétiques. Les deux peuvent être considérés comme des matériaux de faible densité, de grande surface spécifique et constitués d'un assemblage fractal d'agrégats d'échelles différentes. Le tableau 3 montre une comparaison des propriétés mettant en évidence ces similitudes :

Agrégats d'allophanes		Gels Synthétiques	
Alumino-silicates amorphes	[47]	Silice, amorphe	[84]
Particules 3-5 nm	[52]	Particules 1-2 nm	[1]
Porosité $\geq 70\%$	[49]	Porosité 70 – 99,5 %	[1]
Surface spécifique : 700 m ² /g	[52]	Surface spécifique 100-800 m ² /g	[84] et ¹²
Structure fractale, agrégats	[50]	Structure fractale, agrégats	[1]
Dimension fractale : $D_f = 2,2-3$	[49]	Dimension fractale $D_f = 1,8-2,4$	[10]
$D_f = 1,8$	[50]	Densité Aérogel 0,2-0,4 g/cm ³	[3]
Densité $\sim 0,5$ g/cm ³	[51]	Xérogel 0,7-0,8 g/cm ³	
Contraction irréversible durant le séchage.	[49]	Contraction irréversible durant le séchage	[11]

Tableau 3 : Comparaison Agrégats d'allophanes – Gels composites

La principale difficulté d'étude des sols allophaniques réside dans le fait qu'il est très difficile de séparer les allophanes des autres éléments. C'est pour cette raison que les gels composites synthétiques dont les caractéristiques physiques sont mieux contrôlées, ont été choisis comme modèles pour une étude systématique afin de vérifier les hypothèses avancées.

IV.2. CARACTERISATION TEXTURALE ET STRUCTURALE DES GELS COMPOSITES

Les gels sont obtenus par gélification polymérique d'une solution d'alcoxydes de silicium en présence de particules de silice pyrogénée (Aérosil) de deux diamètres moyens différents : 40nm (Aérosil 50) et 12 nm (Aérosil 200).

Le protocole utilisé est donné ci-dessous sur la figure 41 [3] :

¹² "Monolithic porous glasses with controlled mesopore size", P. Dieudonne, S. Calas, C. Fehr, J. Primera, T. Woignier, P. Delord, J. Phalippou, Journal Phys. IV 10 (2000) 73.

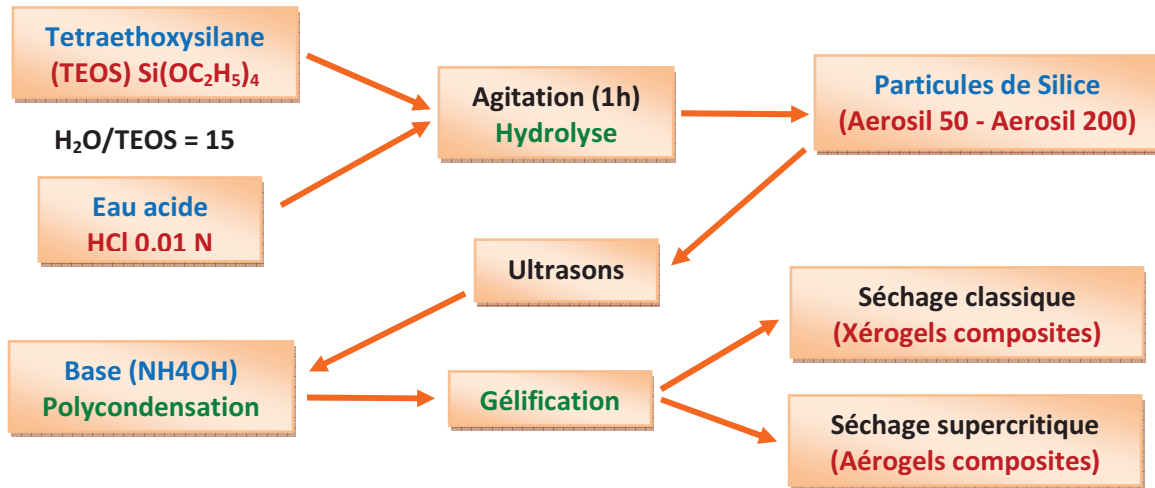


Figure 41 : Protocole d'obtention des Gels, Aérogels et Xérogels composites

IV.2.a) Caractérisation texturale

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la charge d'aérosil est donnée sur la figure 42 :

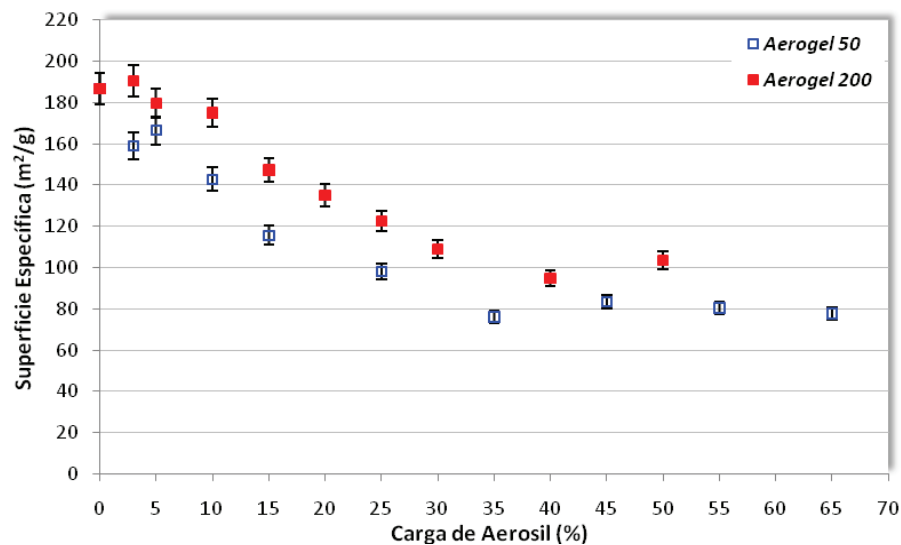


Figure 42 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la charge d'aérosil

La diminution observée s'explique tout d'abord par le fait que les particules d'aérosil agissent comme des noyaux de condensation pour les monomères, perturbant ainsi le mécanisme d'agrégation. Les particules consomment les monomères au détriment de la formation du gel polymérique, ce qui réduit la surface spécifique. L'inclusion de particules génère deux effets opposés : l'ajout de noyaux de condensation et l'ajout de surface. Ces deux effets semblent se compenser pour les fortes concentrations de particules puisque la surface spécifique se stabilise.

Une deuxième explication de la perte de surface est le phénomène de dissolution/reprécipitation de petites particules durant le séchage supercritique, qui élimine la microporosité et donc diminue la surface spécifique¹³.

L'étude de la distribution en tailles de pores (DTP) par adsorption/désorption d'azote pour les aérogels composites ne permet pas de conclusions pertinentes pour les mêmes raisons que celles énoncées dans les chapitres précédents. En effet, les aérogels s'écrasent sous l'effet des contraintes capillaires et le volume poreux mesuré est considérablement sous-estimé. Nous avons donc étudié cette évolution de la DTP pour des gels séchés en conditions classiques (xérogels) (figure 43). En effet, on peut raisonnablement penser que la tendance est la même que pour les aérogels puisque les mécanismes d'agrégation sont les mêmes, simplement décalés vers les plus grandes tailles de pores.

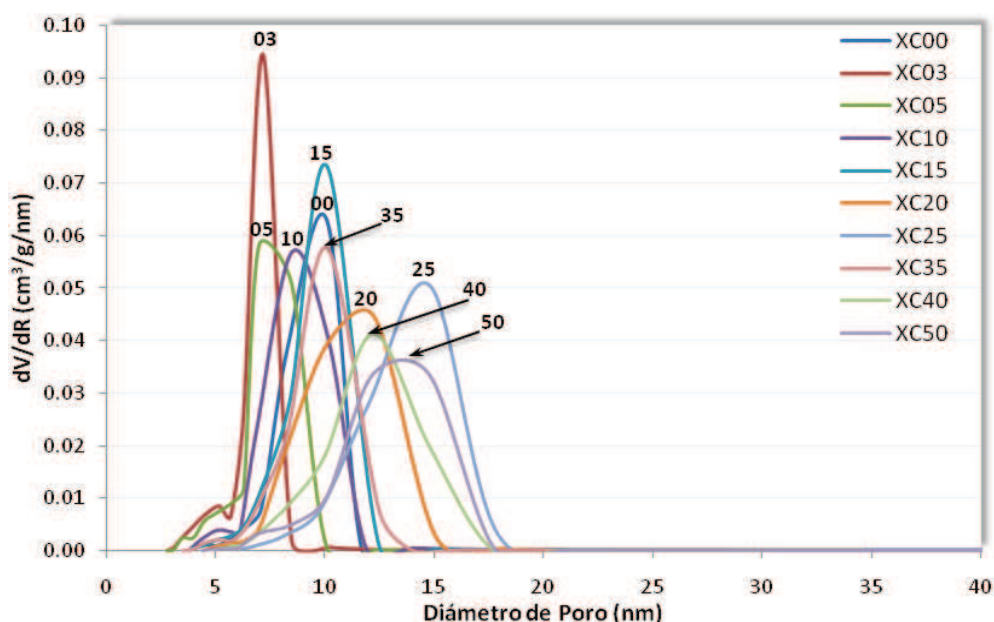


Figure 43 : DTP des xérogels composites pour une charge d'aérosil 200

(Légende : XC pour Xerogel Composite et le chiffre qui suit correspond à la charge d'aérosil)

On peut observer que pour de fortes concentrations en aérosil, le diamètre de pores augmente ainsi que la largeur de la distribution. Cette tendance confirme l'hypothèse de la perturbation du mécanisme d'agrégation. Les particules sont des noyaux qui empêchent la formation du gel polymérique, principal formateur de petits pores.

¹³ "Silica dissolution-redeposition in gels and aerogels", P. Dieudonne, P. Delord, S. Calas, A. Hafidi-Alaoui, J. Phalippou, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19 (2000) 657.

IV.2.b) Caractérisation structurale

La diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS) nous permet d'observer l'évolution du diamètre de la phase solide (Figure 44).

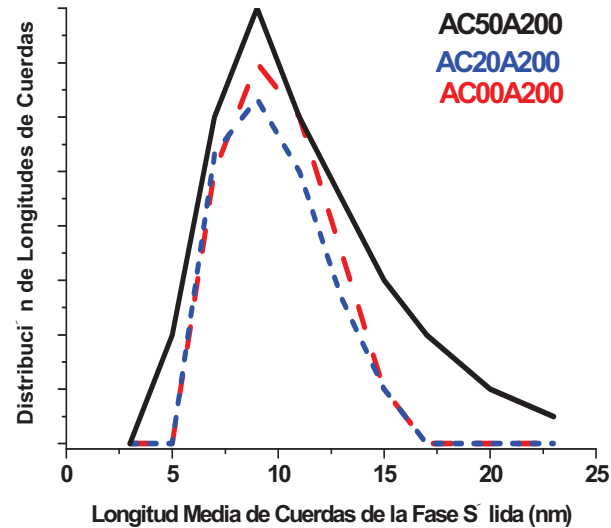


Figure 44 : Distribution de longueurs de la phase solide pour des aérogels composites (aérosil 200)

On constate, pour de fortes concentrations (supérieures à 35%), une augmentation de la taille des particules en bon accord avec l'hypothèse selon laquelle les monomères se condensent plus facilement sur les particules et augmentent ainsi leur diamètre.

IV.3. CARACTERISATION MECANIQUE

La caractérisation mécanique des matériaux a été réalisée par la technique de nanoindentation. Cette technique sera détaillée dans le chapitre 2 de ce mémoire, consacrée aux couches hybrides. Je me limiterai donc à dire ici qu'elle conduit, entre autres, à l'obtention du module élastique. La figure 45 montre donc l'évolution de ce module élastique pour les aérogels composites étudiés :

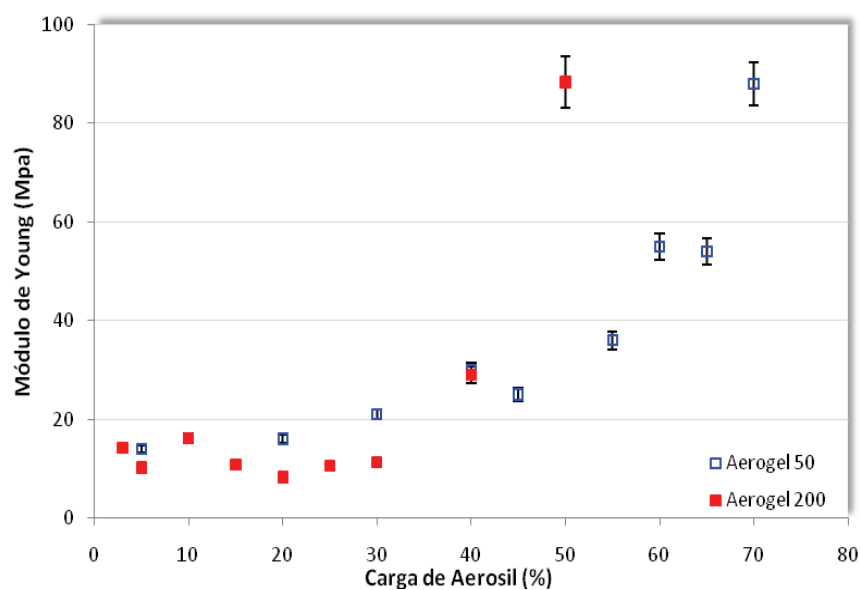


Figure 45 : Module élastique des aérogels composites

Pour des concentrations inférieures à 35%, l'inclusion des particules ne modifie pas le module élastique. La charge d'aérosil n'augmente pas la connexité du réseau et joue le rôle d'une pseudo-porosité. La rigidité est celle du réseau polymérique qui percole.

Au delà de 35% de charge d'aérosil, le module E augmente rapidement, ce qui s'explique par un changement de texture : l'apparition d'un réseau colloïdal et l'augmentation progressive de la taille des particules. Le réseau de particules percole. Le matériau se renforce et le module de Young augmente. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas de particules de plus faibles diamètres (aérosil 200 - $\Phi \sim 12$ nm). Pour une même concentration, les particules sont plus nombreuses et entraine donc une meilleure connexité du réseau colloïdal et donc un renforcement plus important du matériau.

IV.4. PERMEABILITE

Compte tenu de la texture poreuse des matériaux étudiés, la perméabilité est un paramètre très important pour expliquer leur capacité à diffuser ou séquestre certains composés comme le carbone.

Nous avons donc étudié ce paramètre pour les aérogels composites modèles.

La figure 46 représente l'évolution de la perméabilité au gaz (azote) en fonction de la charge d'aérosil:

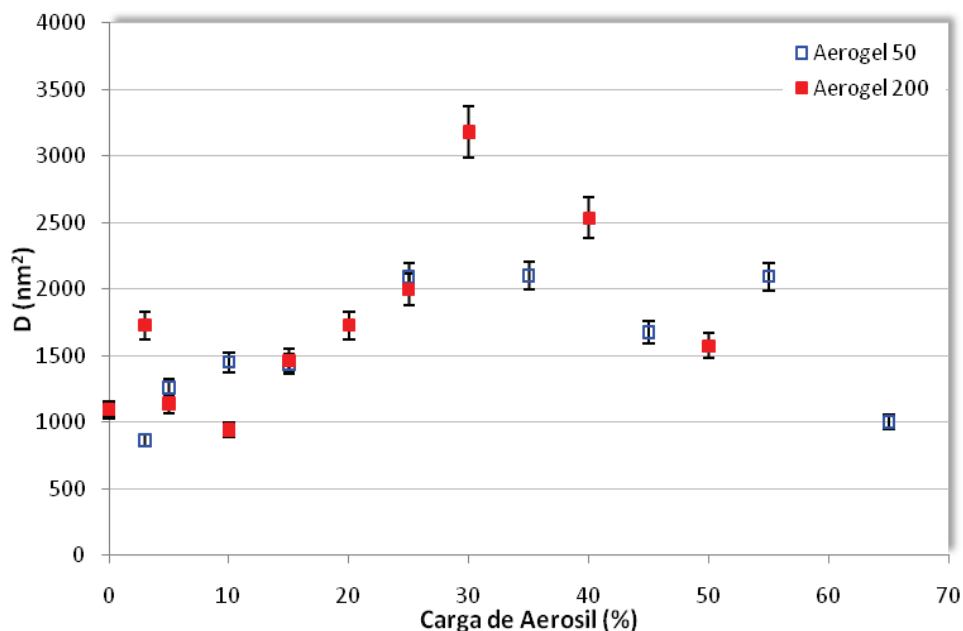


Figure 46 : Perméabilité à l'Azote des aérogels composites en fonction de la charge d'aérosil

L'augmentation de la perméabilité jusqu'à une concentration en particules de silice d'environ 35% s'explique par la disparition progressive de la phase polymérique due à l'introduction des particules. La diminution du réseau polymérique conduit à la diminution de la microporosité, de la surface spécifique et   un déplacement de la DTP vers les tailles de pores plus importantes. Tout ceci se traduit par une

augmentation du diamètre hydraulique donc du diamètre des canaux permettant le passage du flux, augmentant la perméabilité.

L'apparente diminution pour des concentrations supérieures à 35% s'explique par la stabilisation des valeurs de surfaces spécifiques associées à la diminution du volume poreux et donc la diminution du diamètre hydraulique.

IV. 5. CONCLUSION

Ces études montrent que les gels composites sont de très bons modèles des sols allophaniques car dans les deux cas coexistent 2 phases : un gel polymérique qui représente les agrégats d'allophanes, présents en différentes concentrations en milieu naturel et une phase formée de particules de diamètres plus grands qui représentent les autres éléments présents dans les sols.

La disparition progressive de la phase polymérique (fractale et microporeuse) se traduit par une augmentation de la perméabilité de la structure. L'analogie peut être faite facilement avec les sols allophaniques : tant que les agrégats d'allophanes sont présents, leur structure fractale et tortueuse rend le sol moins perméable et favorise donc la séquestration du carbone. La faible perméabilité à l'échelle des agrégats empêche les espèces chimiques ou microbiennes d'accéder au carbone dans les pores.

Chapitre 2

Les matériaux en couches

L'intérêt que je porte à l'étude des matériaux en couches date de mes débuts dans le domaine de la recherche puisque les couches de silice sur substrat de silicium ont constitué le sujet de recherche de mon stage de DEA en 1993. Mes travaux de recherche se sont ensuite principalement orientés vers les matériaux ultraporeux que sont les aérogels de silice. J'ai donc laissé de côté pour un temps les matériaux en couches.

C'est au cours de mon deuxième contrat d'ATER (1998-1999) qu'une jonction s'est faite entre les matériaux poreux et les matériaux en couches. En effet, le projet de recherche était relatif à l'étude des propriétés mécaniques de couches de corrosion des verres et particulièrement du verre de référence R7T7, utilisé pour le confinement des déchets nucléaires français. On sait que cette corrosion conduit à la formation d'une pellicule poreuse appelée gel d'altération à la surface du verre. On sait également que cette couche présente une composition différente et donc des propriétés mécaniques différentes de celles du verre sain. Le travail consistait donc à étudier les propriétés mécaniques de cette couche de gel poreux. Pour ce faire, nous avons mis en œuvre une technique encore peu utilisée à cette période pour la caractérisation des couches de surfaces d'épaisseurs submicroniques : la nanoindentation (elle sera décrite de façon plus détaillée dans le prochain paragraphe). Dans cette étude, trois régimes différents ont été mis en évidence sur la courbe d'indentation, chacun correspondant à une réponse particulière du matériau, liée à sa texture ¹⁴.

À la suite de l'étude des couches d'altération, j'ai été amenée à utiliser à nouveau cette technique pour caractériser d'autres types de couches, non plus dues à l'altération d'un substrat mais ayant la fonction de revêtement. Sur la base de mes connaissances du procédé sol-gel, j'ai été assez logiquement conduite à m'intéresser aux dépôts effectués par ce type de procédé. De plus, compte tenu des travaux déjà réalisés dans l'équipe [54-56], c'est vers un type de matériaux particulier que se sont orientées mes recherches : les matériaux hybrides organiques-inorganiques.

En effet, depuis quelques années, cette classe particulière de matériaux est intensivement étudiée. Ils permettent des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Ils couvrent un éventail allant des matériaux à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique, à ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence proches des polymères. Ils sont donc très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part parce qu'ils combinent les propriétés des matériaux inorganiques et organiques qui les constituent, d'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés en conditions de "chimie douce" (procédé sol-gel) et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de matériaux.

¹⁴ "Mechanical behavior of corroded surface layers on glass", P. Etienne, S. Calas, S. Portal, *Phys. Chem. Glasses* 42 (4/5) (2001) 320.

Les systèmes hybrides permettent, par un choix judicieux des précurseurs utilisés, d'obtenir des couches ayant des propriétés mécaniques variées. Les couches hybrides présentent un compromis intéressant entre les systèmes purement organiques, ayant généralement une fonction de protection, et les couches purement inorganiques destinées à la guérison de défauts de surface. Ce compromis de propriétés est également valable dans le domaine de l'optique pour lequel ces matériaux sont également bien adaptés.

Dans ce deuxième chapitre, je développerai donc les différents travaux consacrés aux matériaux déposés en couches, que je mène depuis maintenant plus de dix ans. Les deux premiers paragraphes sont consacrés aux matériaux hybrides. Ils ont fait l'objet de deux thèses dont j'ai assuré le co-encadrement : la thèse d'Abdelkarim Ferchichi (soutenue le 1^{er} octobre 2007), plus particulièrement dédiée à l'étude fondamentale des propriétés mécaniques de couches hybrides en fonction de leur structure et la thèse de Jihane Jabbour (soutenue le 12 juillet 2007), qui a permis l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau hybride dédié à la réalisation de circuits photoniques.

Enfin dans le troisième et dernier paragraphe de ce chapitre, je parlerai toujours de couches déposées par voie sol-gel mais en revenant sur la thématique des matériaux ultraporeux puisque le travail décrit dans ce paragraphe et qui a fait l'objet de la thèse de Caroline Desfours (soutenue le 17 décembre 2009) est consacré à l'élaboration de films ultraporeux dans le but de réaliser des systèmes de biodétection.

I. PROPRIETES MECANQUES DE COUCHES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES EN FONCTION DE LEUR STRUCTURE^{15,16}

La très bonne adhésion des hybrides sur divers substrats (verres, métaux et polymères) explique le grand intérêt de ces matériaux pour leur utilisation sous forme de couches [57-59]. Cette adhésion s'explique par un couplage covalent possible entre le matériau hybride et la surface du substrat.

Une meilleure optimisation des nombreuses propriétés de ces matériaux nécessite obligatoirement une bonne compréhension de leurs processus de formation, de leur structure et des relations structure-propriétés. Parmi toutes, les propriétés mécaniques des couches jouent un rôle crucial dans la fiabilité des produits pour lesquels elles sont utilisées. C'est particulièrement évident pour les couches qui sont appliquées avec pour fonction d'offrir une amélioration de la tenue mécanique [60-61].

¹⁵ "Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de couches hybrides organiques-inorganiques en fonction de leur structure", Abdelkarim Ferchichi, Thèse de Doctorat, Montpellier, 1^{er} octobre 2007.

¹⁶ "Relation between structure and mechanical properties (elastoplastic and fracture behavior) of hybrid organic-inorganic coating", A. Ferchichi, S. Calas, M. Smaïhi, G. Prévot, P. Solignac, P. Etienne, J. Mater. Sci. 44 (2009) 2752.

La différence essentielle entre un matériau à l'état massif et le même matériau à l'état de couche est liée au fait qu'à l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés ; tandis que dans une couche, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont souvent prépondérants. Plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet sera exacerbé. Inversement, à partir d'un certain seuil, l'épaisseur sera telle que le matériau en couche retrouvera les propriétés du matériau massif. La mesure des propriétés d'une couche n'est donc pas triviale.

Dans le cas de couches épaisses (de l'ordre de la centaine de μm), il est parfois possible de détacher la couche du substrat et ainsi de mesurer les propriétés mécaniques telles que le module élastique et la dureté en effectuant les essais mécaniques sur cette couche dite "non supportée" [61,62]. Mais il est généralement impossible de détacher la couche et on a donc besoin de savoir mesurer ses propriétés à même le substrat. La technique de nanoindentation est devenue une technique de choix pour effectuer ce type de mesures.

1.1. MATERIAUX ETUDIES ET CARACTERISATIONS STRUCTURALES

Dans le but d'établir des relations entre le comportement mécanique et la structure des matériaux hybrides, nous avons utilisé des compositions simples et dont les changements structuraux sont faciles à mettre en œuvre. C'est la raison pour laquelle, nous avons choisi un mélange de silice colloïdale et d'un organosiloxane $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ dont le groupement R' n'est pas polymérisable. Ainsi, le réseau, s'il existe, ne peut être que minéral. Les modifications structurales ont été apportées avec la silice colloïdale (taille, quantité), avec la nature du groupement organique R' (longueur, encombrement) et avec la fonctionnalité de l'organosiloxane (n).

1.1.a) Les organosiloxanes

Le tableau 4 rassemble tous les précurseurs que nous avons utilisés, du type $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-n}$. Leur point commun est d'avoir toujours le même groupement alcoxyde $-\text{OC}_2\text{H}_5$ (OEt). L'étude de l'effet de la fonctionnalité n , se fait en modifiant la quantité de groupements $-\text{CH}_3$ attachés au silicium. La nature du groupement R' est modifiée de telle sorte que l'on puisse mettre en évidence des effets de longueur de chaîne ($-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{C}_5\text{H}_{11}$), d'encombrement stérique ($-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{C}_6\text{H}_5$) et de charge ($-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{C}_6\text{H}_5$).

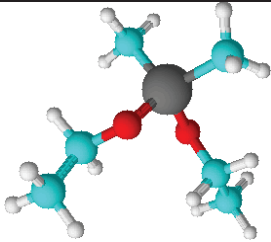
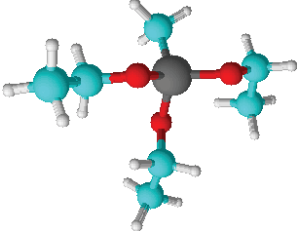
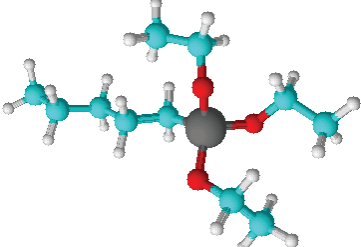
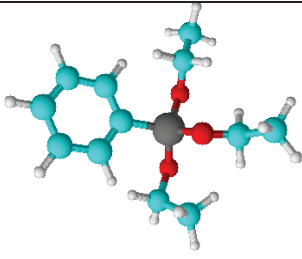
	Nom	Formule chimique	Formule développée	
Effet de la fonctionnalité	Diméthyl-diéthoxysilane DMDES	$(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$		Effet de longueur de chaîne et d'encombrement stérique
	Méthyltriéthoxysilane MTES	$\text{CH}_3\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$		
	Amyltriéthoxysilane AMTES	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$		
Effet de charge	Phényltriéthoxysilane PHTES	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$		

Tableau 4 : Précurseurs hybrides utilisés

I.1.b) La silice colloïdale

Afin de perturber le moins possible les réactions d'hydrolyse et de condensation des organosiloxanes, nous avons fait le choix de n'utiliser que des sols colloïdaux de silice stabilisés dans un solvant alcoolique : l'isopropanol.

Le diamètre des particules est de 13 nm et pour mettre en évidence un éventuel changement de comportement mécanique en fonction de la taille des particules, pour une expérience, nous avons utilisé un diamètre de 50 nm.

I.1.c) Composition et synthèse des sols

Les systèmes hybrides sont composés d'un mélange de x SiO_2 colloïdale et de $(100-x)$ $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}$ où x est le pourcentage massique. Afin de mettre plus facilement en évidence les changements structuraux, nous avons utilisé des compositions à forte concentration en particules de silice : 70%. L'objectif était de favoriser le lien entre particules de silice dans la fabrication du réseau, avec pour hypothèse que tout changement dans la nature de l'organosiloxane devrait se répercuter de façon significative sur les propriétés mécaniques du réseau. De plus, la technique de nanoindentation utilisée pour la caractérisation mécanique, impose l'utilisation de matériaux ayant une ténacité suffisamment faible pour que la fissuration se fasse dans la gamme de force existante, condition remplie pour une forte quantité de silice colloïdale.

L'alcoxyde est hydrolysé, en stœchiométrie d'eau, par une solution acide (HCl 0,1N). La silice colloïdale et l'organosiloxane sont ensuite mélangés. La solution est conservée, avant dépôt, 24 heures à température ambiante, temps durant lequel les cinétiques d'hydrolyse et condensation sont étudiées.

I.1.d) Caractérisation des sols par RMN liquide du ^{29}Si

La figure 47 représente les spectres RMN Liquide du ^{29}Si pour les quatre différents systèmes :

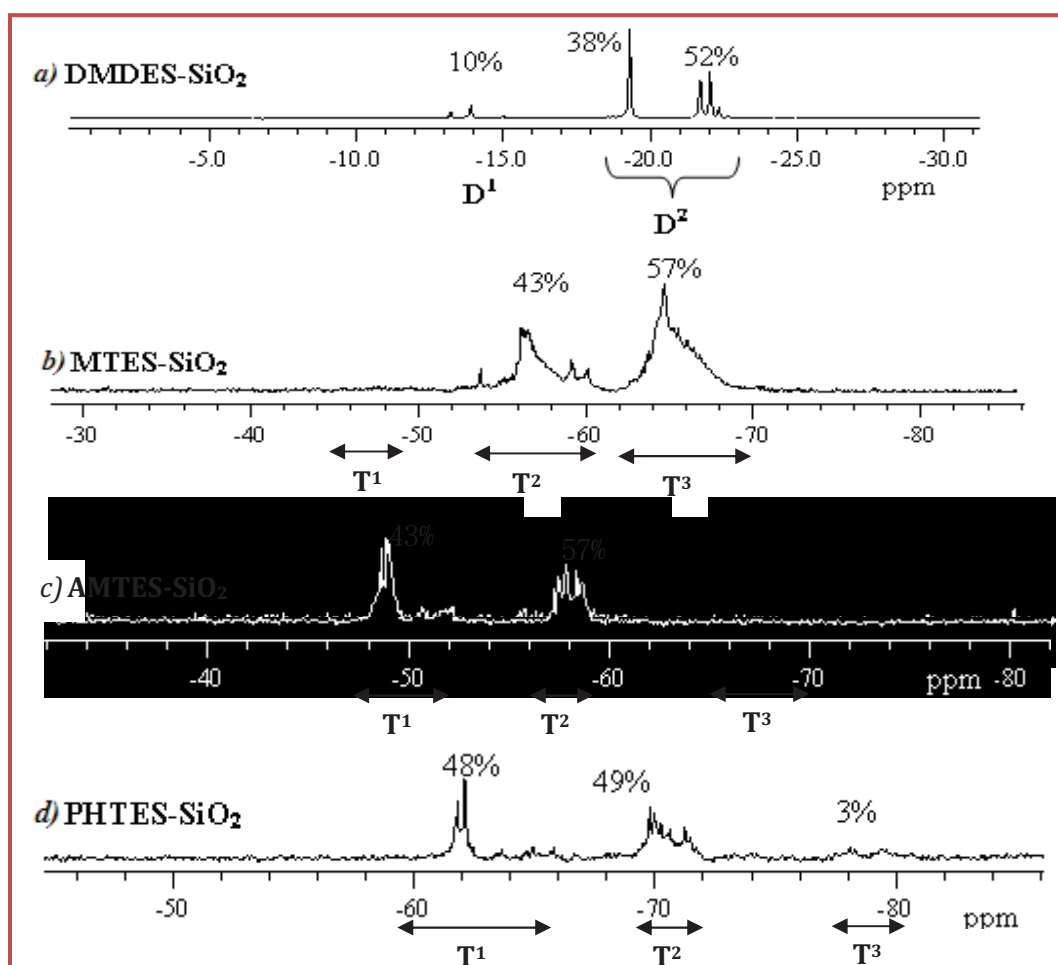


Figure 47 : RMN liquide du ^{29}Si pour a) DMES-SiO₂ b) MTES-SiO₂ c) AMTES-SiO₂ et d) PHTES-SiO₂

Sur ces spectres apparaissent plusieurs types de liaisons siloxanes Si-O-Si notés différemment (D^1 , D^2 , T^1 , T^2 et T^3) selon les groupements liés au silicium concerné et au silicium adjacent. Pour plus de clarté, sont représentés schématiquement, sur les figures 48 à 50, ces différents groupements :

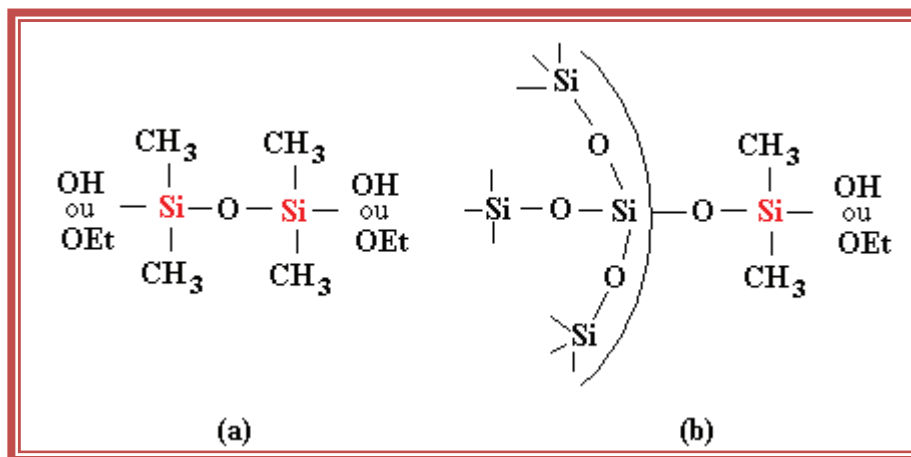


Figure 48 : Espèces difonctionnelles D^1 présentes dans le sol

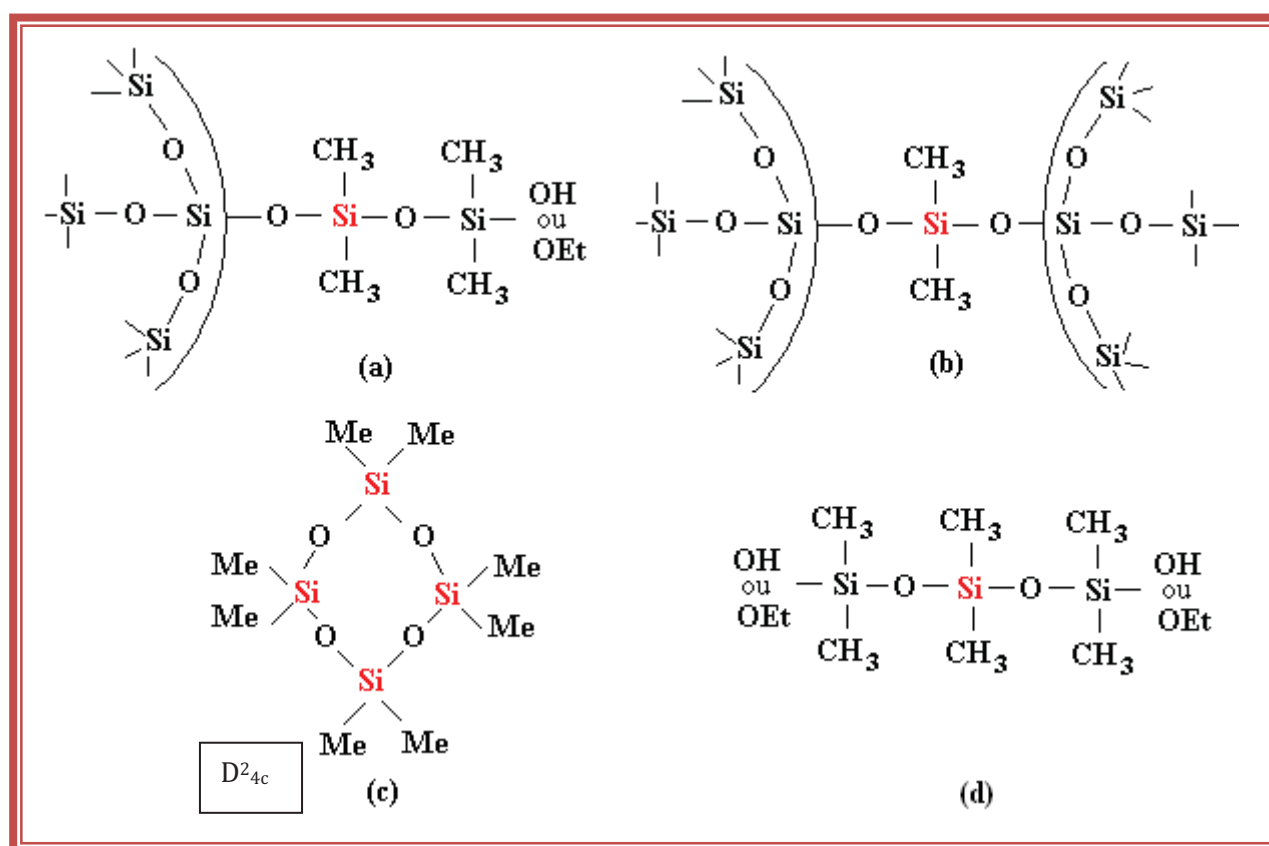


Figure 49 : Espèces difonctionnelles D^2 présentes dans le sol

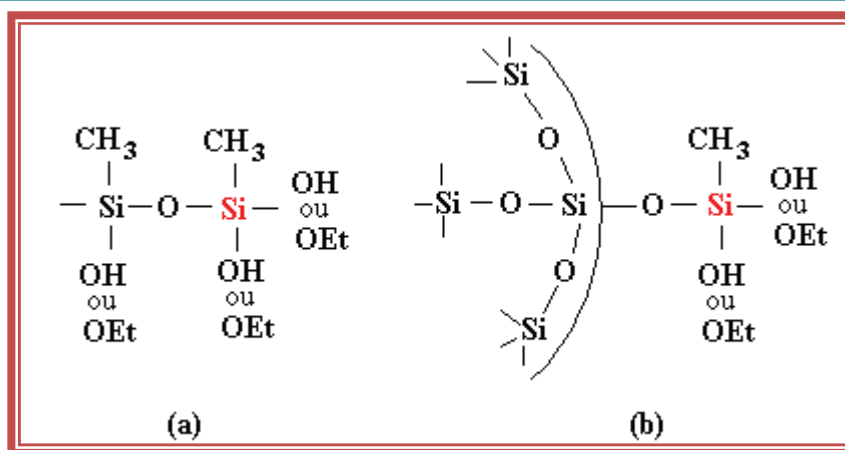


Figure 50 : Espèces trifonctionnelles T^1 : (a) issues du pontage du MTES avec lui-même et (b) liées aux particules de SiO_2

Les espèces T^2 et T^3 sont des oligomères contenant respectivement 2 et 3 ponts siloxanes. Pour les T^2 , il n'existe plus qu'une seule substitution $\text{OH} \leftrightarrow \text{OR}$ possible et plus aucune pour les T^3 .

Le système DMDES- SiO_2 présente trois massifs (Figure 47a) : le premier est localisé à environ -14 ppm et correspond aux oligomères D^1 . Les deux autres massifs correspondent aux différentes espèces de type D^2 . Le pic fin situé à -19,2 ppm est attribué aux cycles à quatre liaisons siloxanes : $D^{2_{4c}}$, connus pour être présents dans le DMDES [63]. Les autres pics autour de -22 ppm représentent les oligomères linéaires. La structure du DMDES et la présence des particules de silice permettent d'envisager au moins six possibilités d'environnements pour le silicium (Figure 49). La proportion de 90% d'espèces D^2 indique un fort taux de condensation. Cependant, la présence d'un très grand nombre d'espèces cycliques ($D^{2_{4c}}$) ainsi que la non augmentation constatée expérimentalement de la viscosité du sol, indiquent que les espèces condensées sont de masse moléculaires réduites et que le DMDES a donc très probablement du mal à ponter les particules de silice. Ceci est impossible à mettre en évidence ici car nous n'avons pas accès aux espèces de type Q dont nous parlerons par la suite.

Le système MTES- SiO_2 présente essentiellement deux massifs (Figure 47b). Il n'y a pas d'espèces T^1 , seuls les oligomères T^2 et T^3 sont mis en évidence respectivement autour de -57 et -65 ppm. Le sol montre un état relativement condensé puisque les T^3 représentent 57%.

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules de silice, le système MTES- SiO_2 a été modifié en remplaçant les particules de silice de diamètre $\phi=13\text{nm}$ par des particules de diamètre $\phi=50\text{nm}$. Les deux systèmes analysés dans des conditions de synthèse identiques, présentent des spectres très différents (Figure 51).

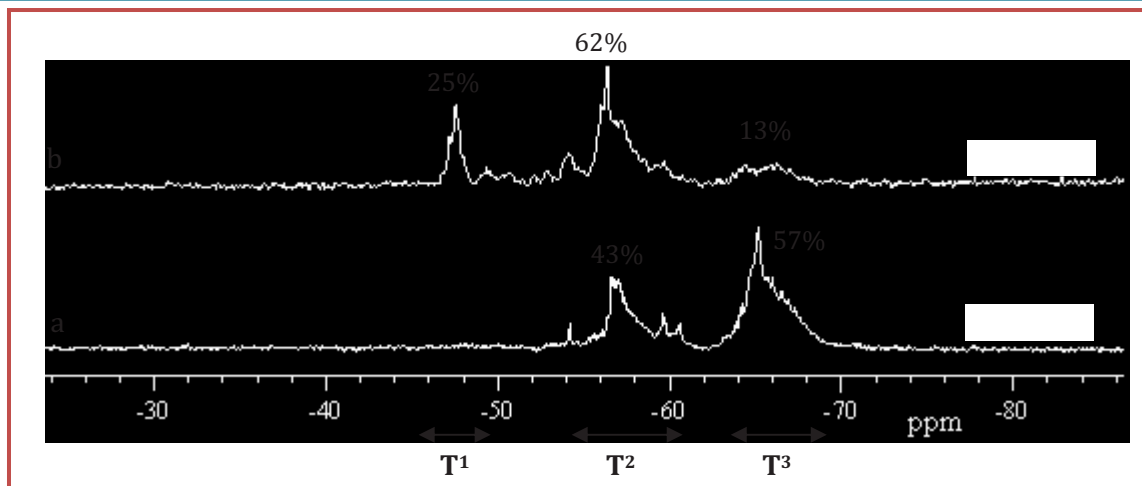


Figure 51 : Spectres RMN liquide du ^{29}Si des sols MTES- SiO_2 colloïdale : a) $\Phi=13\text{nm}$, b) $\Phi=50\text{nm}$

Le spectre du système contenant la silice de plus grande taille (Figure 51b), montre l'existence de trois espèces condensées T^1 (25%), T^2 (62%) et T^3 (13%), contrairement à l'autre système (Figure 51a) qui présente uniquement les espèces T^2 et T^3 . La présence des pics correspondants aux T^1 et T^2 en grande quantité pour le système contenant les particules les plus grosses, traduit le fait que la présence de telles particules semble ralentir de façon très importante les réactions de condensation. En effet, plus les particules colloïdales sont petites, plus elles développent de surface. Elles possèdent donc obligatoirement une plus grande densité de groupements OH de surface. Il existe donc une plus grande probabilité qu'un monomère MTES hydrolysé réagisse avec ces particules plutôt qu'avec un autre monomère. Il en résulte une vitesse de réaction plus grande. Cette expérience met clairement en évidence l'impact très important des particules de silice colloïdale sur la cinétique de réaction au sein du sol.

Dans le cas du système avec l'AMTES (Figure 47c), la caractéristique la plus importante est l'absence d'espèces T^3 et donc l'existence d'une cinétique de condensation plus lente. Ce résultat est en accord avec la littérature qui montre que les cinétiques d'hydrolyse et de condensation ralentissent avec la longueur de chaîne [64].

Quand le MTES est remplacé par le PHTES (Figure 47d), on constate que les deux principaux massifs sont caractéristiques des espèces T^1 et T^2 . Les oligomères T^3 sont en très faible quantité (3%). Ce système semble présenter la même cinétique de condensation que celui avec l'AMTES. En effet, comme dans le cas du groupement Amyl, le groupement Phényle ralentit la cinétique des réactions, résultat une fois de plus confirmé par la littérature [64]. Ces deux derniers sols sont donc moins condensés que les deux premiers.

I.1.e) Réalisation des couches

Les différents sols sont déposés sur substrats de silicium par la technique du spin-coating qui permet l'obtention de couches d'épaisseurs de plusieurs micromètres et sur un seul coté du substrat. Les dépôts sont effectués à 1200 tr/min pendant 15s, suivis d'une étape de séchage à 60°C et d'une densification à 250 °C (ces températures ont été optimisées par analyse ATG).

Les épaisseurs des couches obtenues sont rassemblées dans le tableau 5 :

Système hybride	Epaisseur ($\pm 0,1\mu\text{m}$)
$\Phi_{\text{particules}}=13\text{ nm}$	
DMDDES – SiO ₂ (30-70)	2,9
MTES – SiO ₂ (30-70)	3,3
AMTES – SiO ₂ (30-70)	3,2
PHTES – SiO ₂ (30-70)	5,1

Tableau 5 : Epaisseur des couches pour les différents systèmes étudiés

I.1.f) Caractérisation des dépôts par RMN solide du ²⁹Si

Contrairement à celle dans le liquide, l'analyse par RMN solide du ²⁹Si permet d'observer les espèces tétrafonctionnelles de type Q. La figure 52 rappelle ces différents groupements :

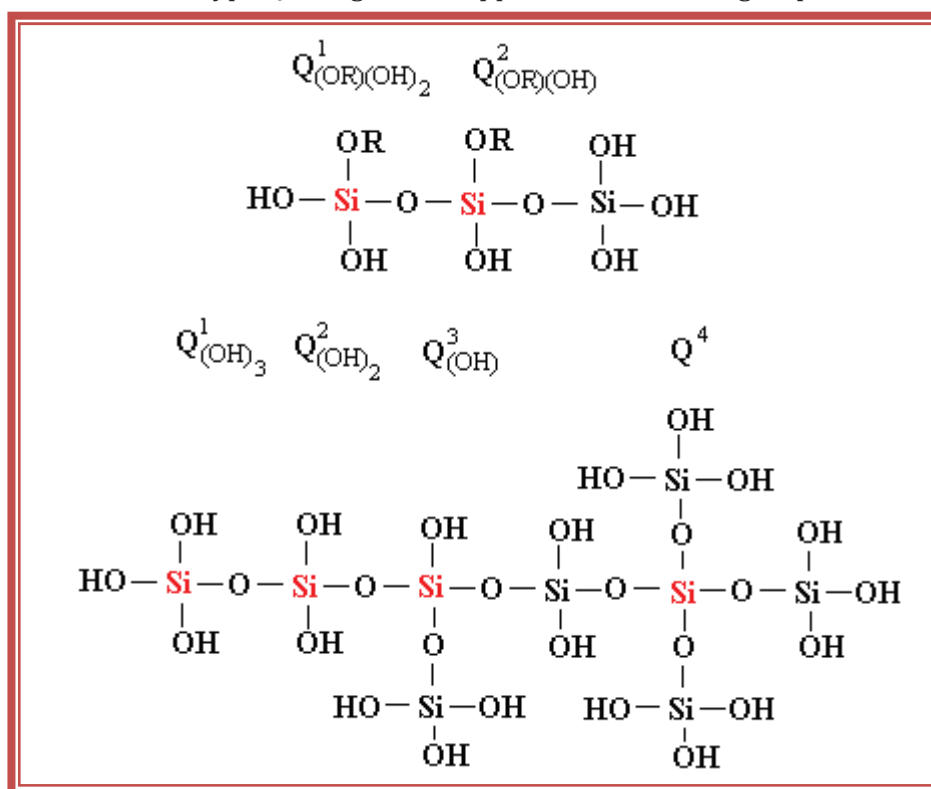


Figure 52 : Espèces tétrafonctionnelles Q

L'analyse des spectres se fait par décomposition des massifs sous forme de gaussiennes.

La figure 53 rassemble les spectres obtenus pour les quatre systèmes étudiés :

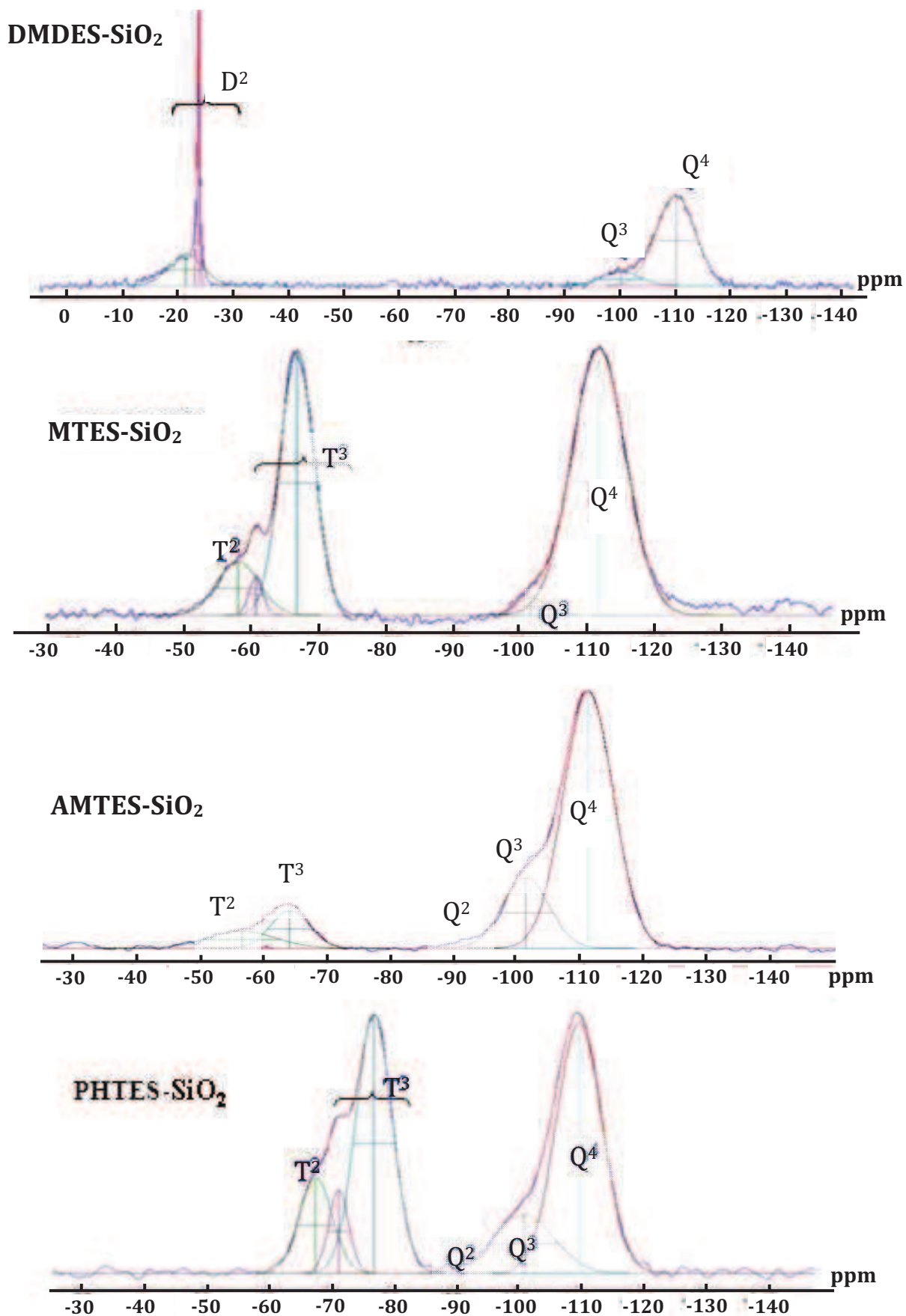


Figure 53 : Spectres RMN solide du ^{29}Si pour les quatre systèmes étudiés

Le tableau 6 donne les pourcentages de chaque espèce pour chaque système :

System	% D		% Q	
	% D ² _{4c}	% D ²	% Q ³	% Q ⁴
DMDES-SiO ₂	61	39	15	85

System	% T		% Q		
	% T ²	% T ³	% Q ²	% Q ³	% Q ⁴
MTES-SiO ₂	19	81	-	4	96
AMTES-SiO ₂	42	58	2	20	78
PHTES-SiO ₂	20	80	3	23	74

Tableau 6 : Pourcentages des différentes espèces pour les 4 systèmes étudiés

Système DMDES-SiO₂ : le spectre RMN solide du ²⁹Si (Figure 53) présente deux massifs attribués aux espèces D (entre -10 et -30ppm) et aux espèces Q (entre -95 et -125ppm). La décomposition du premier massif montre l'existence de deux pics : le premier à -20,1 ppm correspond aux mêmes espèces cycliques D²_{4c} observées dans le sol. Le deuxième est attribué aux autres espèces D² et sa finesse traduit la présence d'une espèce très majoritaire. L'analyse précédemment faite sur le sol semblait montrer une difficulté du DMDES à ponter les particules de silice. Cette espèce majoritaire est donc probablement un oligomère linéaire (Figure 49d). Ce résultat montre donc que le DMDES est entièrement condensé mais présente majoritairement des espèces cycliques et linéaires qui ne permettent pas une bonne réticulation du réseau. Seules quelques liaisons avec les particules de silice existent.

L'analyse du deuxième massif permet d'isoler les espèces Q³ et Q⁴ et de mettre en évidence la structure des particules de silice. Les particules étant denses, les espèces Q³ correspondent essentiellement aux atomes de silicium en surface, portant un groupement OH.

En conclusion, le système DMDES-SiO₂ semble être à la fois très condensé mais peu réticulé en raison du peu de liens existant entre le DMDES et les particules de silice.

Système MTES-SiO₂ : le spectre RMN solide du ²⁹Si (Figure 53) présente deux massifs attribués aux espèces T (entre -50 et -75ppm) et aux espèces Q (entre -95 et -125 ppm). La décomposition du premier massif montre l'existence d'une espèce T² (-56 ppm) et de deux espèces T³ (-58 et -65 ppm) différenciables par l'attachement ou non à une particule de silice. La présence d'espèces T² indique que le système n'est pas complètement condensé. Le deuxième massif met en évidence les espèces Q³ et Q⁴ présentes dans les particules de silice. Cependant, comparativement au système DMDES-SiO₂, la quantité d'espèces Q³ est significativement plus faible.

Le système MTES-SiO₂ est donc très condensé et bien réticulé puisqu'il n'existe que très peu d'espèces T² (19%). La très faible quantité d'espèces Q₃ va également dans ce sens et semble indiquer un nombre de liaisons important entre les particules et le MTES, résultat en parfait accord avec l'étude RMN liquide du ²⁹Si du sol.

Comme lors de l'étude du sol, nous avons étudié l'effet du changement structural apporté par une modification de la taille des particules de silice colloïdale. Lorsque le diamètre des particules est augmenté de 13 nm à 50 nm, le pourcentage de Q⁴ diminue de 96% à 88%. L'utilisation de particules de taille plus importante, développant donc une surface plus faible, induit une quantité de liaisons oligomères-particules moins importante.

Système AMTES-SiO₂ : contrairement à l'analyse du sol qui ne présentait pas d'espèces T³, le spectre par RMN solide du ²⁹Si (Figure 53) montre la présence des espèces trifonctionnelles T² et T³, ainsi que trois espèces tétrafonctionnelles Q², Q³ et Q⁴.

La comparaison des proportions des espèces T et Q prouve que, contrairement aux systèmes précédents, la quantité des espèces T² reste très importante dans le solide final (42%). On constate également une plus grande quantité d'espèces Q³ ainsi qu'une légère proportion de Q², non mises en évidence dans les systèmes précédents. Ce dernier résultat montre qu'il existe en surface des particules de silice des atomes de silicium portant deux groupements OH. Leur absence dans les systèmes précédents montre qu'ils sont les premiers à réagir. De plus, dans le système DMDES-SiO₂, cette absence associée à une plus faible quantité d'espèces Q³ (15% au lieu de 20%) montre qu'il existe bien quelques pontages avec les particules de silice, confirmant l'hypothèse émise précédemment pour ce système.

En conclusion, ces différentes proportions montrent que le système AMTES-SiO₂ est nettement moins condensé que les précédents. De plus, la présence d'espèces Q² et Q³ indique une quantité de liaisons oligomère-particules extrêmement faible.

Système PHTES-SiO₂ : de même que pour le système AMTES-SiO₂, les constatations principales apportées par le spectre RMN sont la forte quantité d'espèces trifonctionnelles non totalement condensées T², la forte proportion des espèces tétrafonctionnelles Q³ (23%) et l'apparition d'une faible quantité de Q². Les conclusions sur ce système sont donc les mêmes que les précédentes.

De plus, on peut affirmer que les groupements (amyl ou phényl) ralentissent la cinétique de l'hydrolyse et de la polycondensation dans le sol et donnent des solides finaux mal condensés. Le même effet a été observé dans la littérature avec le vinyltriethoxysilane [65].

I.2. PROPRIETES MECANQUES DES COUCHES : RELATION AVEC LA STRUCTURE

Plusieurs techniques existent pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux et parmi elles, la nanoindentation. Contrairement à la plupart des techniques qui nécessitent généralement des dimensions spécifiques de l'éprouvette à tester, celle d'indentation ne nécessite que peu de matière et simplement un échantillon avec une surface plane. De plus, c'est la seule technique permettant d'atteindre simplement les propriétés mécaniques des matériaux déposés en couches.

I.2.a) Principe de mesure des propriétés mécaniques par nanoindentation

Le principe consiste à faire pénétrer un diamant de géométrie connue dans un matériau tout en enregistrant la force de pénétration et la profondeur d'indentation.

Dans notre cas, les essais mécaniques ont été réalisés grâce à un appareil d'indentation conçu au laboratoire. Cet appareil est présenté sur la Figure 54. Il est enfermé dans une enceinte sur coussin d'air afin de le protéger de toute perturbation extérieure (courants d'air, ondes sonores).

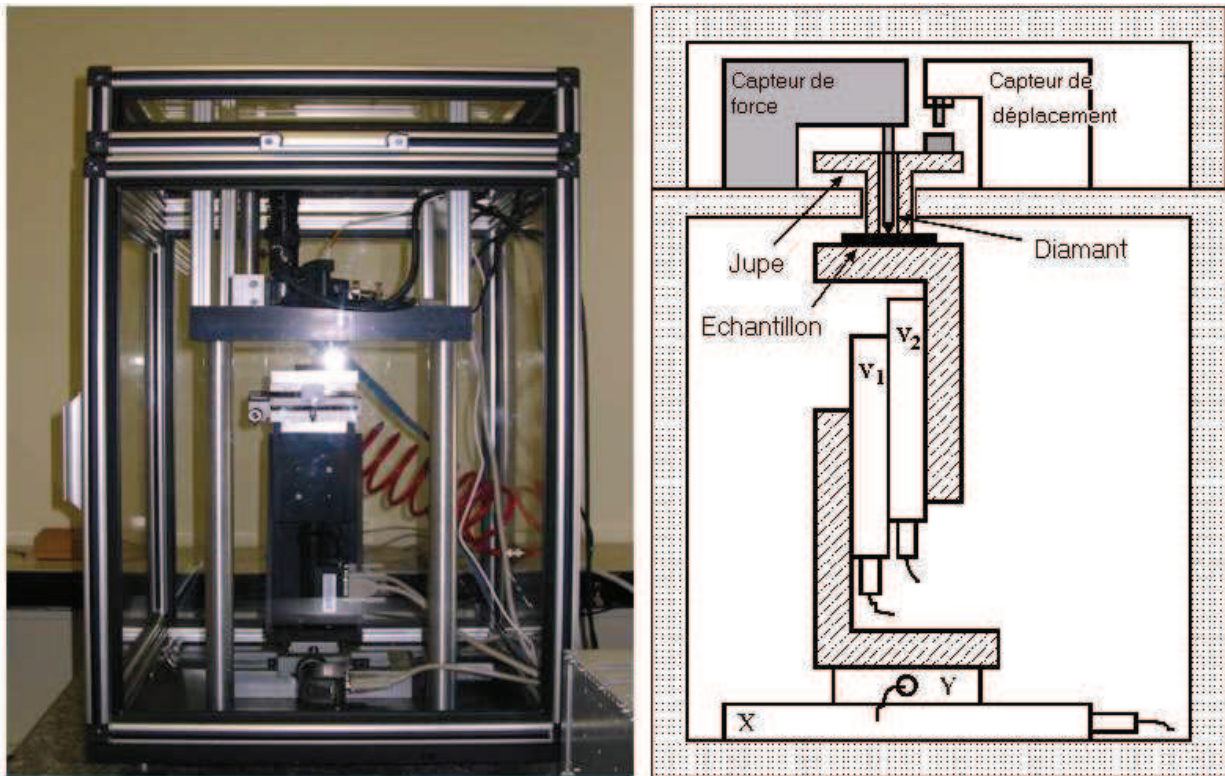


Figure 54 : Montage d'indentation

L'échantillon est maintenu par aspiration sur une platine orientable permettant d'assurer la perpendicularité par rapport à l'indenteur. Le choix de la position de la zone d'indentation se fait par l'intermédiaire de deux platines motorisées horizontales X et Y. Le diamant est fixe, l'indentation est assurée par le déplacement de l'échantillon grâce à deux moteurs verticaux V_1 et V_2 . Le montage est aussi équipé d'un microscope optique qui nous permet d'observer la zone d'indentation avant et après le test.

Avec cet appareil, il est possible de travailler à des vitesses d'indentation comprises entre 0,1 et 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. La gamme de mesure en déplacement s'étend de 50 nm jusqu'à plusieurs dizaines de μm (avec une résolution de 5 nm) et la gamme de mesure en force s'étend jusqu'à 1 N (avec une résolution de 1 μN). L'indenteur utilisé est une pointe en diamant de type Berkovitch, c'est-à-dire pyramidale à base triangulaire (Figure 55).

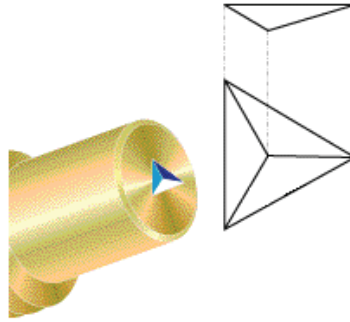


Figure 55 : Indenteur de type Berkovitch

Son intérêt provient de la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit (50 à 100nm) du fait de l'existence de seulement trois arêtes.

La courbe de charge-décharge la plus couramment observée sur un matériau élastoplastique est représentée sur la figure 56 [66-69].

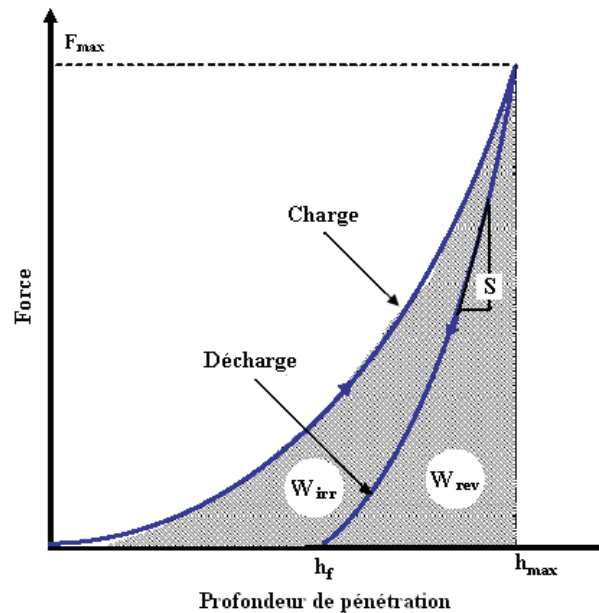


Figure 56 : Courbe théorique d'indentation d'un matériau élastoplastique [66]

La courbe de charge présente une allure de forme parabolique. Elle représente à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement. Puisque le matériau subit une déformation plastique, la courbe de décharge ne contient plus que la restitution élastique. La force

s'annule pour une profondeur de pénétration non nulle, caractéristique de la présence d'une empreinte permanente due à la déformation plastique.

D'un point de vue énergétique, on définit le travail d'indentation au cours d'un cycle charge-décharge comme la somme des contributions élastique (réversible) et plastique (irréversible) (Figure 56). A cette somme devrait s'ajouter l'énergie thermique due au frottement sur le matériau. Mais l'expérience montre que l'échauffement du matériau peut être négligé au cours de l'indentation [60]. On définit donc le travail total d'indentation par :

$$W_{TOT} = W_{ELASTIQUE} + W_{PLASTIQUE} = W_{REVERSIBLE} + W_{IRREVERSIBLE}$$

Ces deux travaux représentent les surfaces indiquées sur la figure 56 et peuvent donc se calculer par intégration.

Si la force exercée dépasse le seuil d'endommagement du matériau, des accidents sont observés sur la courbe de charge. Ils correspondent à l'apparition de fissures dont l'étude nous fournit des informations sur les propriétés de rupture du matériau et de l'interface matériau-substrat.

La figure 57 représente la courbe d'indentation classiquement obtenue :

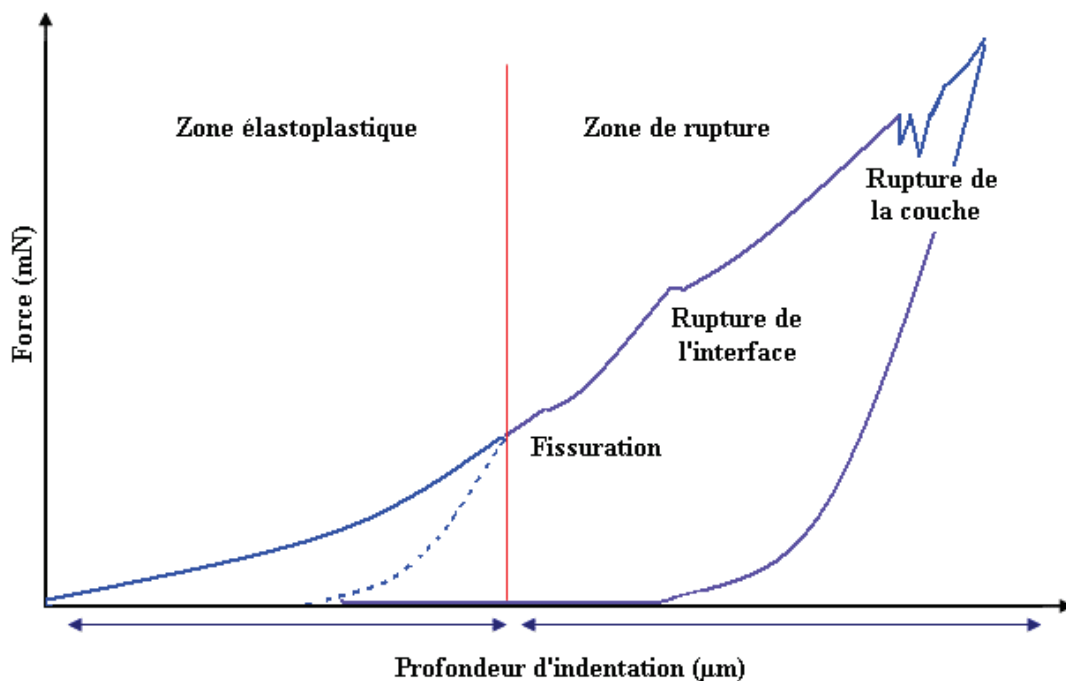


Figure 57 : Courbe d'indentation (Force en fonction de la profondeur de pénétration)

Cette courbe présente deux zones distinctes caractéristiques d'un comportement particulier de la couche : la zone élastoplastique et la zone de rupture. La figure 58 représente schématiquement les différentes étapes d'endommagement de la couche.

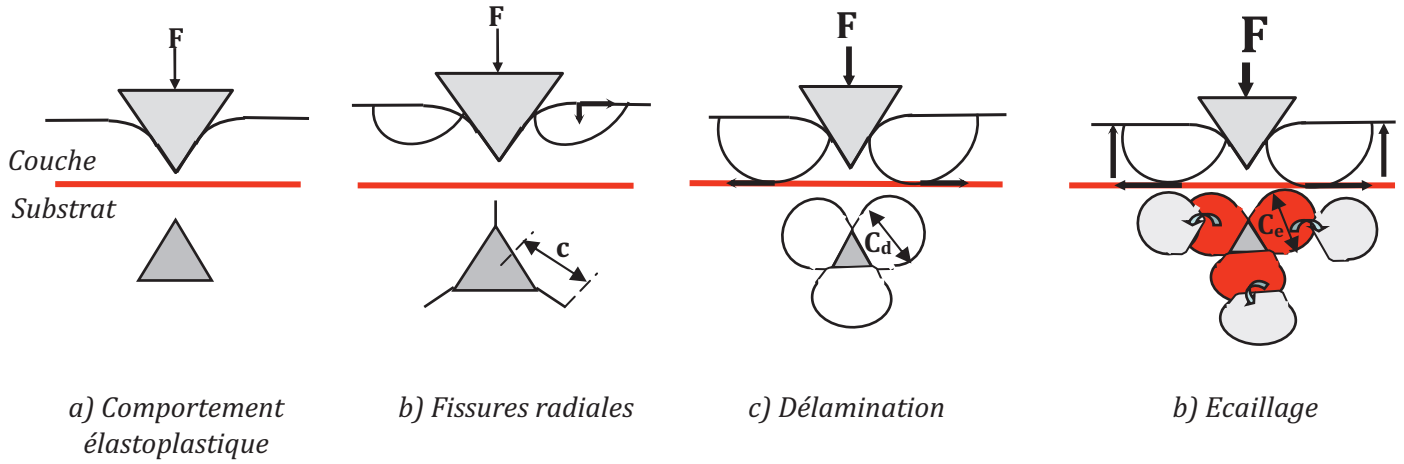


Figure 58 : Différentes étapes d'endommagement de la couche

Zone élastoplastique : l'indenteur pénètre le matériau selon les propriétés élastoplastiques comme la dureté H_c et le module élastique E_c (Figure 58a).

La dureté H_c est équivalente à pression moyenne sous l'indenteur. Elle est définie comme le rapport entre la force maximale $F_{\max}$ et l'aire de contact A entre l'indenteur et la couche [68]. L'aire A est obtenue par ajustement polynomial.

$$H_c = \frac{F_{\max}}{A}$$

Le module d'Young E_c est estimé de manière standard par l'analyse de la courbe de décharge. Puisque cette courbe ne représente que la contribution élastique, sa dérivée traduit la rigidité S du matériau. Sur la base du travail de Sneddon [67], la rigidité S peut être reliée au module élastique et à l'aire de contact par l'équation suivante :

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = 2 E_r \sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

E_r représente ici le module réduit, comprenant les contributions de l'indenteur et de la couche. On peut isoler le module élastique E_c du matériau par la relation suivante :

$$E_c = \frac{\frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}} E_i (1 - \nu_c^2)}{E_i - \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}} (1 - \nu_i^2)}$$

E_c , E_i et ν_c , ν_i sont les modules élastiques et les coefficients de poisson respectivement de la couche et de l'indenteur. Dans le cas d'un indenteur en diamant, $E_i = 1140$ GPa, $\nu_i = 0,07$.

Zone de rupture : lorsque l'indenteur est appliqué avec une force suffisamment élevée, la couche peut être endommagée selon plusieurs modes de fissuration qui dépendent de la géométrie de l'indenteur et de l'intensité de la force (Figure 58 b, c et d). Ces endommagements se traduisent par des accidents sur la courbe de charge (Figure 57).

Dans le cas d'un indenteur de type Berkovich, deux types de fissures apparaissent : radiales et latérales schématisées ci-dessous (Figure 59).

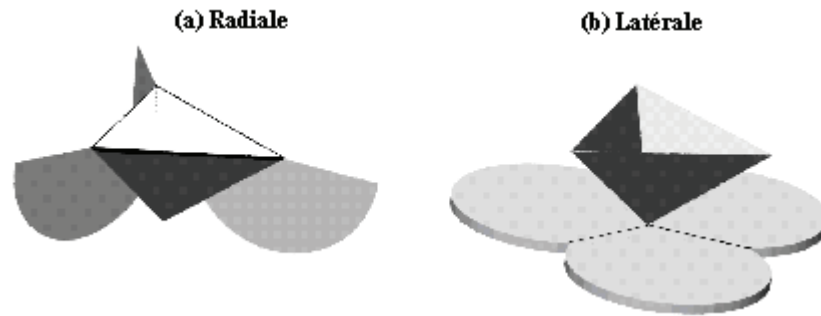


Figure 59 : Fissures radiale et latérales sous un indenteur Berkovitch

Dans l'ordre croissant de la force appliquée, les trois étapes d'endommagement sont :

La fissuration : il y a propagation des fissures radiales aux trois coins de la pyramide dans la même direction de la force appliquée (Figure 58b). Ceci se traduit par un premier changement de pente au début de la zone de rupture (Figure 57).

La délamination : les fissures radiales atteignent l'interface, s'incurvent et se rejoignent. Elles se propagent ainsi latéralement (fissures latérales) mais continuent également à se propager en surface et en profondeur jusqu'à ce qu'elles forment un contour de disque complet de diamètre C_d (Figure 58c). Cette étape de rupture de l'interface se traduit par un deuxième accident sur la courbe de charge (Figure 57).

L'écaillage : lorsque la force appliquée continue d'augmenter, les fissures latérales s'incurvent et remontent à la surface. Des fragments de la couche en forme de disques de diamètre C_e et d'épaisseur e' , proche de e se décolle du substrat (Figure 58d). C'est la phase d'écaillage, marquée par un dernier accident sur la courbe de charge (Figure 57).

Tous ces accidents permettent d'obtenir les paramètres mécaniques de rupture que sont la ténacité de la couche K_{Ic} et de l'interface couche-substrat K_{int} ainsi que les contraintes résiduelles dans la couche σ_c .

Il existe deux méthodes pour atteindre ces propriétés :

1^{ère} approche : méthode géométrique : elle est basée sur les mesures de la longueur de la fissure c et des diamètres délaminés C_d et écaillés C_e . La qualité des résultats dépend très fortement de la précision sur la mesure de c .

Les paramètres c , C_d et C_e sont obtenus à partir des empreintes d'indentation à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (Figure 60).

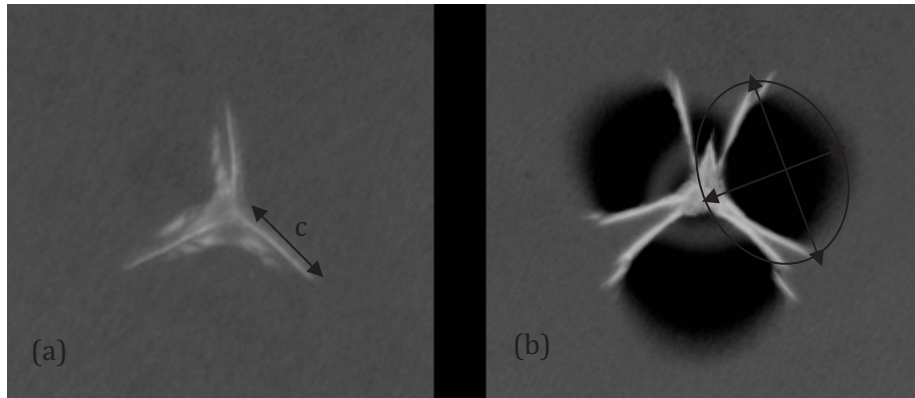


Figure 60 : Empreintes d'indentation lors de la fissuration (a) et de la délamination (b) de la couche

La mesure de la longueur des fissures radiales se fait entre le centre de l'empreinte et l'extrémité de la fissure. Pour les disques délaminés et écaillés, on mesure la moyenne des deux axes d'une forme elliptique.

L'initiation et la propagation des fissures radiales (Figure 58b) dépendent à la fois de la ténacité de la couche K_{Ic} et des contraintes résiduelles dans la couche σ_c . Une analyse théorique établit une relation entre ces propriétés, la longueur de la fissure, c , et la force appliquée F_{max} [70] :

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\frac{E_c}{H_c} \right)^{1/2} \frac{F_{max}}{c^{3/2}} + Z\sigma_c^{1/2}$$

Z est un facteur géométrique défini par Broek [70] qui dépend de la profondeur d'indentation et de la longueur de la fissure.

Plusieurs mesures à différentes valeurs de F_{max} et donc de c permettent tracer la courbe $F_{max}/c^{3/2}$ en fonction de $c^{1/2}$. La pente et l'ordonnée à l'origine nous donnent alors les valeurs respectivement de σ_c et K_{Ic} .

Lors de la délamination (Figure 58c), grâce à la mesure, à force maximale, du diamètre moyen délaminé C_d , on peut calculer la ténacité de l'interface K_{int} par la relation [71,72] :

$$K_{int} = \frac{0,792 H_C \sqrt{(1-\nu_c^2)} e}{[1 + \nu_c + 2(1-\nu_c) H_C C_d^2 / F_{max}]}$$

e est l'épaisseur de la couche.

2^{ème} approche : méthode énergétique

La deuxième approche dite *énergétique* est basée sur le tracé de la courbe du travail irréversible W_{irr} (aire sous la courbe d'indentation charge-décharge) en fonction de la force maximale appliquée (Figure 61). ΔW_{fr}^d et ΔW_{fr}^e sont les travaux nécessaires pour la délamination et l'écaillage.

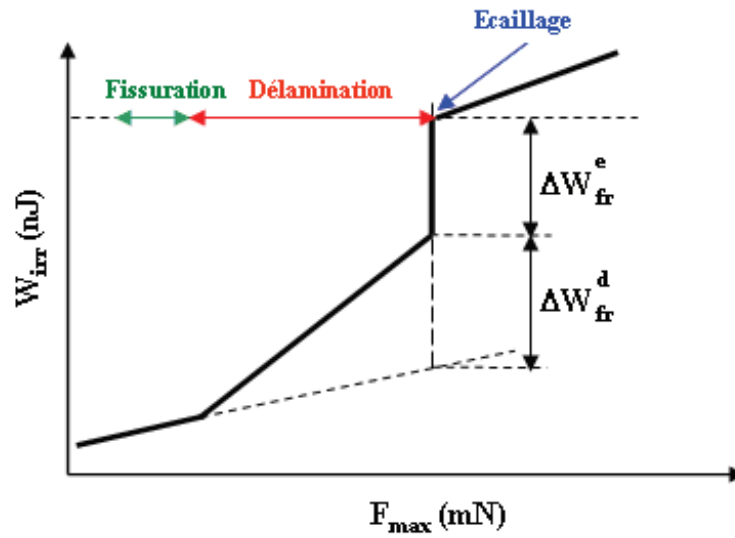


Figure 61 : Courbe théorique du travail irréversible en fonction de la force maximale appliquée.

Lors de l'écaillage, dernière phase d'endommagement (Figure 58d), l'énergie nécessaire pour fissurer la couche ΔW_{fr}^e permet de calculer la ténacité de la couche K_{IC} en utilisant la relation [73,74]:

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{E_C \Delta W_{fr}^e}{3\pi e' C_e}}$$

e' est l'épaisseur efficace de la couche, plus importante que la valeur réelle e car les fissures ne sont pas parfaitement perpendiculaires à la surface. C_e est le diamètre du disque écaillé.

Pour obtenir la ténacité de l'interface K_{int} , on utilise l'énergie dissipée durant la délamination ΔW_{fr}^d [72,75,76]:

$$K_{int} = \sqrt{E_{int} \frac{\Delta W_{fr}^d}{\pi C_d^2}}$$

E_{int} est le module composite calculé à partir de celui de la couche E_c et celui du substrat E_s [77] :

$$\frac{1}{E_{\text{int}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_c} + \frac{1}{E_s} \right)$$

I.2.b) Corrélation propriétés mécaniques-structure pour les systèmes hybrides étudiés

Les méthodes présentées précédemment ont été appliquées aux différents systèmes hybrides étudiés dans le but de lier leur comportement mécanique à leur structure.

- **Effet de la fonctionnalité de l'organosiloxane : comparaison MTES-SiO₂ et DMDES-SiO₂**

Cet effet peut être mis en évidence en comparant les 2 systèmes MTES-SiO₂ (précurseur trifonctionnel) et DMDES-SiO₂ (précurseur bifonctionnel). Ces deux précurseurs ont des groupements non hydrolysables de même nature (-CH₃).

La figure 62 représente les empreintes d'indentation des deux systèmes à différentes étapes de fissuration :

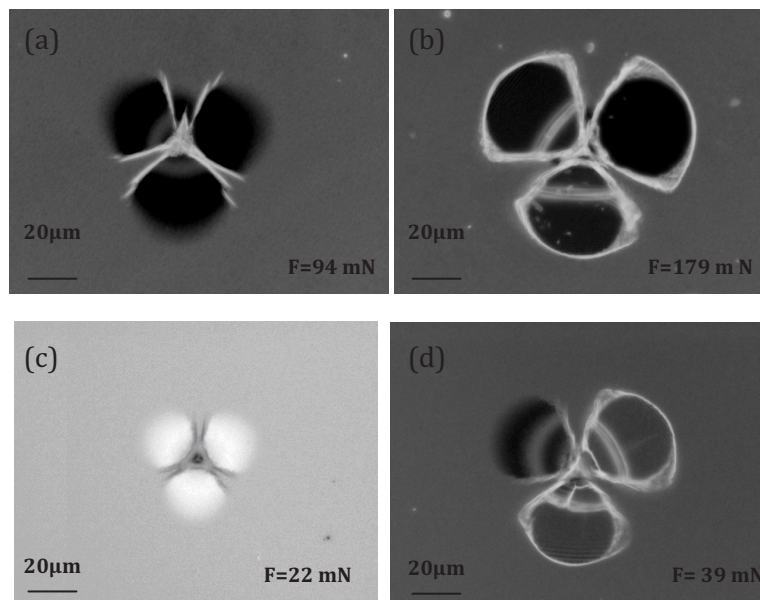


Figure 62: Empreintes d'indentation des systèmes MTES-SiO₂ (a et b) et DMDES-SiO₂ (c et d)
a et c : zones délaminées; b et d : zones écaillées

Les valeurs des paramètres mécaniques sont données dans les tableaux 7 et 8 :

Système	E_c (GPa)	H_c (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	
			Méthode géométrique	Méthode énergétique
MTES - SiO₂	18, 3 ± 0,9	1,4 ± 0,1	0,24 ± 0,06	0,32 ± 0,05
DMDES - SiO₂	2,7 ± 0,1	0,16 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01

Tableau 7 : Module élastique, dureté et ténacité des couches des systèmes MTES-SiO₂ et DMDES-SiO₂

Système	K_{int} (MPa m ^{1/2})		σ_r (MPa)
	Méthode géométrique	Méthode énergétique	
MTES-SiO₂	0,38 ± 0,06	0,48 ± 0,06	37 ± 7
DMDES-SiO₂	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	13 ± 4

Tableau 8 : Ténacité de l'interface et contraintes résiduelles des systèmes MTES-SiO₂ et DMDES-SiO₂

Le système MTES-SiO₂ est plus rigide, plus dur, et plus tenace que le système DMDES-SiO₂. L'analyse structurale a montré que le réseau solide de système DMDES-SiO₂ est certes plus condensé que celui du système MTES-SiO₂ mais moins réticulé. Ce dernier présente effectivement des espèces trifonctionnelles non totalement condensées (20% d'espèces T²) alors qu'aucune espèce D¹ n'apparaît pour le système DMDES-SiO₂. Cependant, ce système contient une quantité majoritaire d'espèces cycliques (61% de la totalité des espèces D²) et linéaires ainsi qu'une quantité résiduelle assez importante d'espèces tétrafonctionnelles Q³ (15%). Sa connexité et donc sa réticulation sont faibles. De son côté, le système MTES-SiO₂ contient une faible quantité d'espèces T² par rapport aux T³ (20%) et très peu d'espèces Q³ (4%) par rapport aux Q⁴ (96%). Il est donc bien plus réticulé, non seulement par des pontages entre deux monomères MTES mais aussi par des pontages entre MTES et les particules de silice. La nature même du MTES de fonctionnalité 3 avec une seule liaison pendante non hydrolysable (-CH₃) permet une plus grande connexité que le DMDES de fonctionnalité 2 possédant deux liaisons pendantes (-CH₃), et ce même s'il reste des liaisons Si-OH non condensées. Les propriétés mécaniques comme le module élastique, la dureté et la ténacité étant intimement liées à la connexité du réseau, l'organosiloxane trifonctionnel conduit à de meilleurs résultats.

La couche contenant l'organosiloxane trifonctionnel adhère mieux sur le substrat de silicium que celle contenant l'organosiloxane bifonctionnel. La fixation sur la surface du silicium se fait par le même mécanisme de substitution nucléophile que dans l'hydrolyse et la condensation du sol. Les espèces qui peuvent se lier à la surface du silicium doivent donc être NON totalement condensées. La comparaison de la quantité des espèces non totalement condensées (43% de T² dans le MTES-SiO₂ et 4% de D¹ dans le DMDES-SiO₂), montre clairement que c'est statistiquement bien plus favorable pour le MTES-SiO₂. Il paraît donc logique que la couche du système MTES-SiO₂ adhère mieux sur le silicium.

Les contraintes résiduelles présentes dans les deux systèmes sont dues à l'élaboration de la couche et à sa densification lors du traitement thermique. Elles sont plus fortes au sein de la couche du système

MTES-SiO₂. Plusieurs explications peuvent être avancées : d'une part l'extrait sec obtenu avec le système DMDES-SiO₂ est plus fort que celui du système MTES-SiO₂ (40% contre 35%). Il y a donc probablement moins de retrait lors du séchage et donc des contraintes moins importantes. De plus, la faible rigidité du système DMDES-SiO₂ par rapport au MTES-SiO₂ ne peut engendrer que des contraintes plus faibles. Parallèlement, sa dureté plus faible indique aussi une forte capacité à relaxer les contraintes qui apparaissent, probablement par un réarrangement structural. Enfin, puisque le système MTES-SiO₂ adhère mieux sur le substrat de silicium, il apparaît donc plus de points d'ancrage, générateurs de contraintes.

• **Effet de la nature du groupement non hydrolysable R' :**

- **Effet de la longueur de chaîne : comparaison MTES-SiO₂ et AMTES-SiO₂**

La figure 63 représente les empreintes d'indentation du système AMTES-SiO₂ pour deux étapes de fissuration :

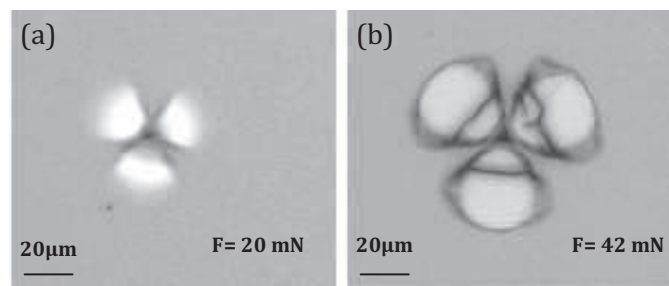


Figure 63 : Empreintes d'indentation du système AMTES-SiO₂ : a) zones délaminées; b) zones écaillées

Les valeurs des paramètres mécaniques sont données dans les tableaux 9 et 10 comparativement au système MTES-SiO₂ :

Système	E _c (GPa)	H _c (GPa)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})	
			Méthode géométrique	Méthode énergétique
MTES – SiO ₂	18,3 ± 0,9	1,4 ± 0,1	0,24 ± 0,06	0,32 ± 0,05
AMTES – SiO ₂	9,6 ± 0,5	0,46 ± 0,06	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,01

Tableau 9 : Module élastique, dureté et ténacité des couches des systèmes MTES-SiO₂ et AMTES-SiO₂

Système	K _{int} (MPa m ^{1/2})		σ _r (MPa)
	Méthode géométrique	Méthode énergétique	
MTES-SiO ₂	0,38 ± 0,06	0,48 ± 0,06	37 ± 7
AMTES – SiO ₂	0,08 ± 0,01	0,13 ± 0,01	15 ± 5

Tableau 10 : Ténacité de l'interface et contraintes résiduelles des systèmes MTES-SiO₂ et AMTES-SiO₂

Le système contenant le groupement $-\text{CH}_3$ possède de meilleures propriétés mécaniques que celui contenant la chaîne R' plus longue ($-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Il est plus rigide, plus dur, et plus tenace.

L'analyse structurale a montré que le réseau solide du système AMTES- SiO_2 est moins condensé que celui du système MTES- SiO_2 . Il présente une quantité importante d'espèces trifonctionnelles non totalement condensées T^2 (43%), ainsi qu'une quantité également importante d'espèces tétrafonctionnelles Q^3 non totalement condensées (20%). A l'inverse, le système MTES- SiO_2 ne contient que 20% d'espèces T^2 et très peu de Q^3 (4%). Les propriétés mécaniques du système trifonctionnel (AMTES- SiO_2) restent toutefois supérieures à celles du système bifonctionnel (DMDES- SiO_2). Il possède donc une connexité plus importante même s'il est bien moins condensé.

Les faibles valeurs de ténacité de l'interface obtenues pour le système AMTES- SiO_2 montrent que, malgré la grande quantité de groupements non totalement condensés et comportant donc des groupements OH (constatations faites également lors de l'analyse des sols), ce système adhère mal au substrat de silicium. Ceci peut s'expliquer par la présence du groupement R' de masse molaire élevée susceptible de gêner le mécanisme de substitution nucléophile contrôlant la fixation du sol à la surface du silicium.

Les contraintes résiduelles sont plus fortes au sein de la couche du système MTES- SiO_2 . Comme dans le cas du système bifonctionnel, ce résultat est justifié par une valeur d'extrait sec du système AMTES- SiO_2 plus forte, un module élastique et une dureté plus faibles et enfin, une moins bonne adhérence sur le substrat.

- Effet de l'encombrement stérique : comparaison MTES- SiO_2 et PHTES- SiO_2

La figure 64 représente les empreintes d'indentation du système PHTES- SiO_2 pour deux étapes de fissuration :

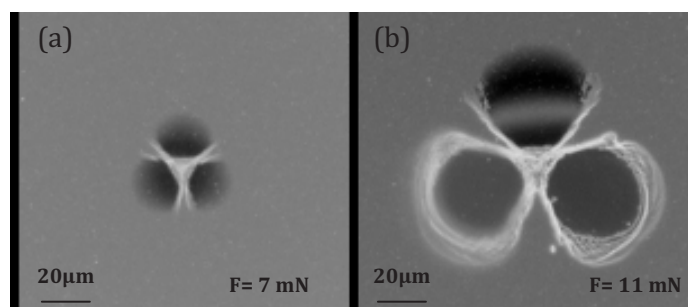


Figure 64 : Empreintes d'indentation du système PHTES- SiO_2 : a) zones délaminées; b) zones écaillées

Les valeurs des paramètres mécaniques sont données dans les tableaux 11 et 12 comparativement au système MTES-SiO₂ :

Système	E _c (GPa)	H _c (GPa)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})	
			Méthode géométrique	Méthode énergétique
MTES – SiO ₂	18,3 ± 0,9	1,4 ± 0,1	0,27 ± 0,06	0,32 ± 0,05
PHTES – SiO ₂	6,3 ± 0,4	0,27 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01

Tableau 11 : Module élastique, dureté et ténacité des couches des systèmes MTES-SiO₂ et PHTES-SiO₂

Système	K _{int} (MPa m ^{1/2})		σ _r (MPa)
	Méthode géométrique	Méthode énergétique	
MTES-SiO ₂	0,38 ± 0,06	0,48 ± 0,06	37 ± 7
PHTES – SiO ₂	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,01	23 ± 6

Tableau 12 : Ténacité de l'interface et contraintes résiduelles des systèmes MTES-SiO₂ et PHTES-SiO₂

Les conclusions sur l'effet de l'encombrement stérique sont similaires à celles sur l'effet de la longueur de chaîne. La présence du groupement phényle conduit à un système moins rigide, moins dur, et moins tenace que le système contenant le groupement méthyle. La présence, dans le solide final, de 20% d'espèces non totalement condensées ainsi qu'une grande quantité d'espèces Q³ (23%), montrent que ce système est moins condensé. La comparaison des rapports des quantités Q³/Q⁴ (4/96 pour le système MTES-SiO₂, 23/74 pour le système PHTES-SiO₂) montre que le système PHTES-SiO₂ est moins réticulé. La substitution d'un groupement méthyle par un groupement phényle abaisse les propriétés mécaniques de la couche.

De même que pour le système AMTES-SiO₂, les faibles valeurs de ténacité de l'interface obtenues pour le système PHTES-SiO₂ traduisent une moins bonne adhérence sur le silicium. La caractérisation structurale des sols a montré que ces groupements organiques affectent la vitesse des réactions dans le sol et donc la fixation à la surface du substrat, très certainement par encombrement stérique.

Les valeurs des contraintes résiduelles sont en bon accord avec les extraits secs des sols. Plus l'extrait sec est fort (35% pour le MTES, 38% pour le PHTES et 41% pour l'AMTES), moins il y a de retrait au séchage et donc moins de contraintes sont générées (37MPa pour le MTES, 23MPa pour le PHTES et 15MPa pour l'AMTES).

Enfin, on peut noter que les faibles valeurs des propriétés mécaniques pour les systèmes PHTES-SiO₂ et AMTES-SiO₂ sont comparables à celles données dans la littérature [78] pour des couches hybrides à base de vinyltriméthoxysilane (VTMS) dont les groupements organiques ont le même effet sur la cinétique des réactions.

La confrontation des résultats issus des caractérisations mécanique et structurale, nous a permis d'établir la relation entre l'état de réticulation et de condensation du réseau solide final et les propriétés mécaniques intrinsèques des couches. Plus le solide final est réticulé et bien condensé, meilleures sont les propriétés mécaniques. C'est la raison pour laquelle le système contenant l'organosiloxane trifonctionnel MTES est le plus performant. Les propriétés mécaniques diminuent dès que l'on abaisse la fonctionnalité de l'organosiloxane ou dès que le groupement R' prend plus de place, provoquant une baisse de la connexité du réseau minéral.

L'adhérence, quant à elle, dépend plutôt de l'état de condensation du sol initial. Il est possible de la relier à la quantité d'espèces réactives présentes en solution et susceptibles de se lier de façon covalente au silicium par ses groupements Si-OH de surface.

II. DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE GENERATION DE MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES POUR LA REALISATION DE CIRCUITS PHOTONIQUES^{17,18,19}

Les travaux développés dans le paragraphe précédent concernent une étude essentiellement fondamentale des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Par leur nature intermédiaire entre l'organique et le minéral, ces matériaux constituent une classe très bien adaptée à certaines applications, notamment dans le domaine de l'optique et particulièrement en optique intégrée. Les précurseurs utilisés, les ORMOSILS (ORganically MOdified SIloxanes) sont susceptibles de former des réseaux par polymérisations organique et minérale.

Des travaux antérieurs, en collaboration avec l'Institut d'Electronique du Sud (IES) de l'Université Montpellier 2 ont montré l'efficacité d'une composition basée sur un précurseur dont la polymérisation de la partie organique se fait par voie radicalaire. Mais, dans ce type de polymérisation, persistent des inconvénients pour la réalisation de guides d'ondes dont les principaux sont l'inhibition en présence d'oxygène, une mauvaise adhérence sur substrat de silicium et un protocole de synthèse assez complexe et donc difficile à maîtriser dans un contexte industriel.

Ce deuxième paragraphe du chapitre 2 qui résume les travaux de thèse de Jihane Jabbour, est donc consacré au développement et à l'optimisation d'une nouvelle génération de matériaux hybrides photopolymérisables susceptibles d'être compétitifs pour les réseaux de télécommunications et d'être intégrés dans des systèmes optiques. L'optimisation de ces matériaux passe notamment par l'étude particulière de l'évolution dans la structure des groupements OH responsables de l'atténuation de la lumière à 1,3 et 1,55 μ m.

Nous avons donc commencé par optimiser la synthèse du sol à partir du précurseur choisi dans le but d'une part de créer des oligomères multifonctionnels plus réactifs pour obtenir un taux de conversion le plus important possible et d'autre part de réduire les groupements OH résiduels à un minimum nécessaire pour la condensation finale lors du séchage et l'adhérence de la couche sur le substrat. Le sol optimisé a ensuite été utilisé pour l'élaboration d'une structure guidante (guide d'onde).

¹⁷ "Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique-inorganique à base d'époxyxilane : application à la réalisation de circuits photoniques", Jihane Jabbour, Thèse de Doctorat, Montpellier, 12 juillet 2007.

¹⁸ "Study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by ²⁹Si-NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides fabrication", J. Jabbour, S. Calas, M. Smaïhi, S. Gatti, P. Etienne, J. Non Cryst. Solids 354 (2008) 1001.

¹⁹ "Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication", J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau, J. Non Cryst. Solids 354 (2008) 651.

II.1. RAPPELS SUR LES GUIDES D'ONDES

Un guide d'onde est un milieu d'indice de réfraction plus élevé que celui du milieu environnant. Il est analogue à la fibre optique mais en géométrie plane sur substrat. Le guidage de la lumière a lieu par réflexion totale. Le principe repose sur la loi de Snell-Descartes : la lumière injectée peut rester confinée dans un milieu à condition que l'indice de réfraction de celui-ci soit supérieur à celui des milieux qui l'entourent. Si l'on excepte les structures élaborées par dopage pour augmenter localement l'indice de réfraction, le guide d'onde est un système constitué de plusieurs couches (3 au minimum) d'indices de réfraction différents (Figure 65).

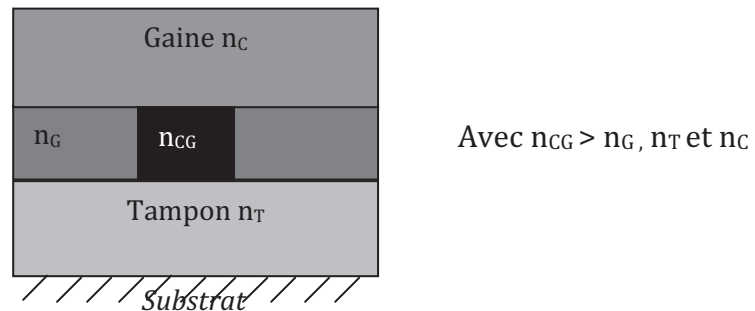


Figure 65 : Guide d'onde canal (ou 3D)

- une couche "tampon", d'indice n_T ,
- une couche "guidante", d'indice n_G + un cœur de guide d'indice n_{CG} ,
- une couche "gaine" ou "couche de protection" d'indice n_C .

Le confinement de la lumière étant imposé selon les deux directions transverses x et y , le guide est dit guide d'onde à 3 dimensions (3D) ou canal. Il existe différents structures de guides 3D, celle que nous avons utilisée est la structure "guide enterré symétrique" (figure 66).

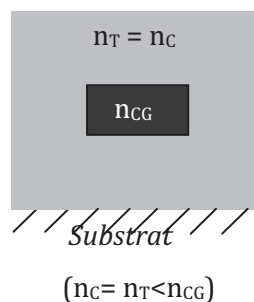


Figure 66 : Guide d'onde 3D enterré symétrique

Le principe de propagation de la lumière dans un guide d'onde, basé sur le phénomène de réflexion totale à l'interface cœur-gaine est en réalité une vision simplifiée de la réalité. L'onde lumineuse peut se propager de plusieurs façons appelées modes dans un guide. Chaque mode est caractérisé par une distribution d'énergie lumineuse dans la section et une vitesse de propagation. Les différentes vitesses

conduisent à différents phénomènes exploitables comme les interférences ou préjudiciables telle la dispersion intermodale.

La notion de modes guidés amène à l'existence de deux catégories de guides d'ondes : les guides monomodes (qui n'admettent qu'un seul mode guidé pour la longueur d'onde utilisée) et les guides multimodes (qui admettent plusieurs modes guidés). Notre étude se place uniquement dans le cas de guides monomodes. En effet, l'avantage principal de la fibre optique monomode est sa très grande bande passante en raison de l'absence de dispersion intermodale. Elle est donc utilisée pour les transmissions à haut débit sur de longues distances. Je ne parlerai donc ici que de ce type de guides.

II.1.a) Guides monomodes

L'obtention d'un guide monomode (Figure 67), se fait par l'utilisation d'un cœur de guide de faible dimension, obligeant les photons à se répartir suivant le mode fondamental. La répartition géométrique de la puissance est approximativement gaussienne. La condition sur la fréquence réduite pour une propagation monomode s'écrit [79,80]:

$$V = k a \sqrt{n_{CG}^2 - n_C^2} < 2,4 \quad k \text{ est le vecteur d'onde, } a \text{ le rayon du guide.}$$

La dimension du cœur dépend du contraste d'indice de réfraction entre la gaine et le cœur. Dans le cas des matériaux hybrides, la valeur de l'indice de réfraction du cœur est d'environ 1,5 aux longueurs d'onde d'intérêt. Afin d'engendrer le moins de pertes possibles lors d'un couplage entre le guide d'onde et une fibre optique monomode de diamètre de cœur de $5\mu\text{m}$, le guide doit, lui aussi, avoir une section carrée de $5\mu\text{m}$ de côté. Dans ces conditions, la théorie montre qu'il doit y avoir un écart d'indice maximum de 0,014 entre le cœur et la gaine.

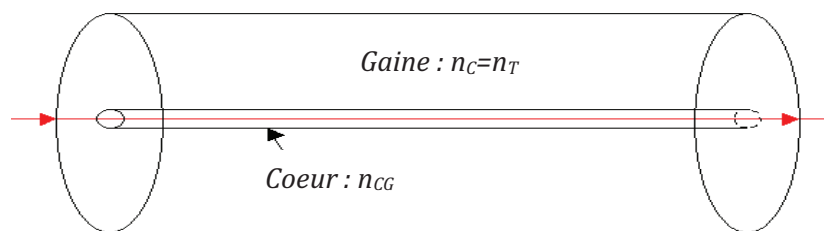


Figure 67 : Guide monomode

II.1.b) Pertes en optique guidée [81]

En optique intégrée, les pertes sont de deux types : les pertes engendrées lors de l'entrée de la lumière dans le cœur du guide (pertes de couplage) et les pertes liées à la propagation de la lumière dans le cœur de guide (pertes de propagation).

Les pertes de couplage : elles ont pour origine le fait qu'un composant optique doit être couplé à une fibre optique pour y injecter le signal. L'énergie collectée par le guide dépend de sa dimension par rapport au cœur de la fibre et de l'écart d'indice entre le cœur de la fibre et le cœur du guide, à l'origine de réflexions de type Fresnel.

Les pertes de propagation : elles sont divisées en deux catégories (Figure 68) :

↳ les pertes liées à la structure du système guidant :

- 1) Existence d'un mauvais confinement dû à une dissymétrie d'indice entre le cœur et la gaine
- 2) Existence de fuites dans le substrat ou dans l'air si l'épaisseur de la gaine est trop faible

↳ les pertes liés aux matériaux eux-mêmes et à leurs dépôts:

- 1) Absorption et diffusion intrinsèques du matériau constituant le cœur du guide,
- 2) Diffusion créée par l'existence de défauts dans le cœur du guide dont l'origine provient de la fabrication,
- 3) Diffusion à l'interface du cœur et de la gaine

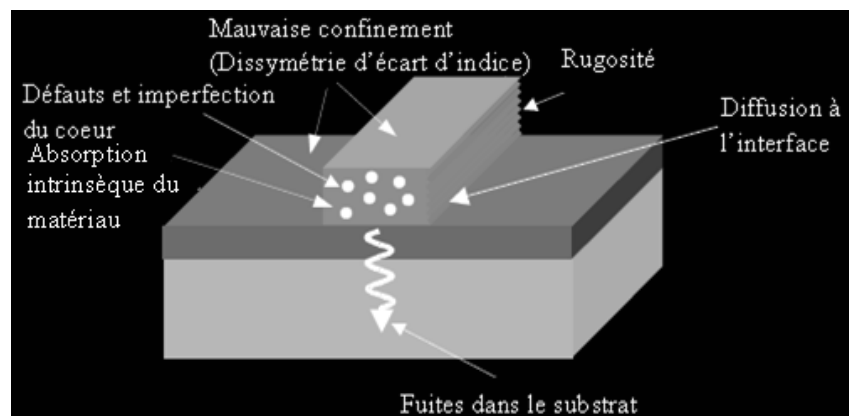


Figure 68 : Différentes sources de perte d'un guide d'onde 3D [81]

Les pertes de propagation sont rassemblées sous le terme global d'atténuation intrinsèque qui correspond à une diminution de la puissance du signal transmis. Elle est caractérisée par le coefficient d'atténuation α (en dB/km) pour une ligne de transmission de longueur L [82].

$$\alpha = \frac{1}{L} \times 10 \log_{10} \left(\frac{P_s}{P_e} \right)$$

P_s est la puissance de la lumière en sortie et P_e celle à l'entrée du guide.

A titre d'exemple, pour une fibre optique de silice contenant quelques impuretés, l'évolution de α en fonction de la longueur d'onde fait apparaître 3 phénomènes (Figure 69).

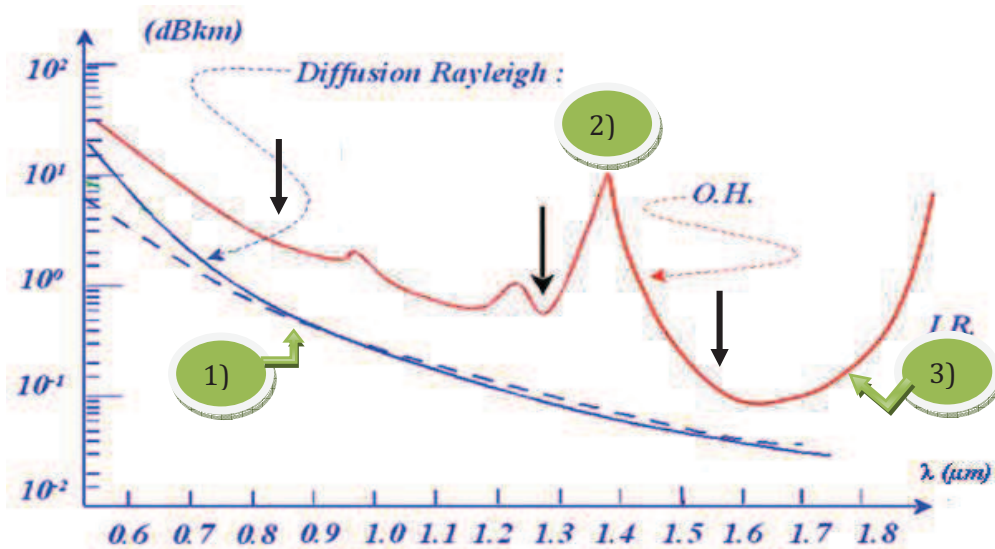


Figure 69 : Atténuation des fibres optiques de silice [82]

1) Les pertes par diffusion, sont dues essentiellement à la diffusion de Rayleigh et aux imperfections des fibres [83] : Cette diffusion est due à l'interaction de la lumière avec le matériau. Elle est produite par des inhomogénéités de tailles inférieures à la longueur d'onde de la lumière. Elle traduit à la fois les effets des impuretés, des craquelures et des variations d'indice. Elle diminue rapidement quand la longueur d'onde augmente, suivant une loi en λ^{-4} [83]. C'est ce qui incite à utiliser la fibre de silice dans l'infrarouge. Des imperfections des fibres telles que les microcourbures ou des variations aléatoires du diamètre du coeur (de l'ordre du micron sur quelques dizaines de cm) provoquent aussi des pertes par diffusion.

2) Une fréquence de vibrations de la liaison O-H de Si-OH entraîne en particulier un pic de forte absorption (donc atténuation) autour de 1,4 μm .

3) Enfin, l'absorption dans l'infrarouge limite le domaine de transparence à environ 1,7 μm pour la silice. Cette absorption provient des combinaisons des vibrations caractéristiques de l'eau dont les bandes caractéristiques dans le domaine du proche infrarouge ont été détaillées dans le chapitre 1 [82,84].

Ce profil d'atténuation est à l'origine de l'existence de trois fenêtres spectrales de transmission (indiquées par des flèches noires sur la figure 69) :

↳ La première fenêtre, de 0,8 à 0,9 μm , n'est pas un minimum d'atténuation (3dB/km) ni de dispersion, mais un optimum d'utilisation des matériaux les plus économiques (et cependant performants) : silicium pour les détecteurs, GaAs pour les émetteurs. Cette fenêtre permet des liaisons optiques peu coûteuses pour de courtes distances ou pour les réseaux locaux.

↳ La deuxième fenêtre, autour de 1,3 μm est un minimum relatif d'atténuation (environ 0,5 dB/km pour la silice) puisqu'il correspond au minimum de dispersion chromatique. Elle est couramment utilisée en transmission à grandes distances.

↳ La troisième fenêtre, vers 1,55 μm correspond au minimum absolu d'atténuation (moins de 0,2 dB/km) mais nécessite des composants beaucoup plus coûteux, à cause du problème de dispersion chromatique. D'utilisation plus récente, elle concerne surtout les liaisons sous-marines avec des portées de 150 à 200 km et permet des débits de plusieurs Gbit/s.

Ce sont ces deux dernières fenêtres optiques, utilisées pour les télécommunications qui nous intéressent particulièrement dans notre étude.

II.2. CHOIX DU PRECURSEUR POUR LA NOUVELLE GENERATION DE MATERIAUX

Notre recherche bibliographique nous a guidés vers le choix d'un matériau hybride dont la polymérisation de la partie organique se fait non plus par voie radicalaire mais par voie cationique, ce type de polymérisation étant insensible à l'oxygène.

Le sol est constitué d'un seul précurseur organosilicié, ce qui confère à ce nouveau matériau l'avantage d'une grande simplicité de synthèse. Son nom est le 2-(3,4 epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane) (EETMOS) (Figure 70).

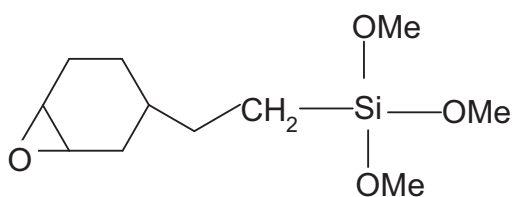


Figure 70 : Formule développée du EETMOS

Il possède une structure hybride possédant une double fonctionnalité de polymérisation grâce à deux types de groupements réactifs :

- la partie organique constituée d'un groupement de type époxyde connu pour avoir une bonne adhérence sur de nombreux substrats (silicium, verre, plastique...) [85], de bonnes propriétés mécaniques [86] et un fort taux de polymérisation dû à la présence du cycle aliphatique [87].
- la partie inorganique dont la réactivité est due à la présence des groupements méthoxy (-OMe) qui conduisent à un réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

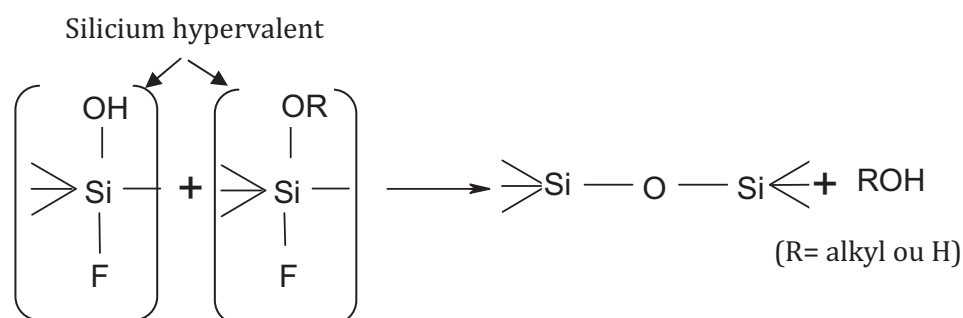
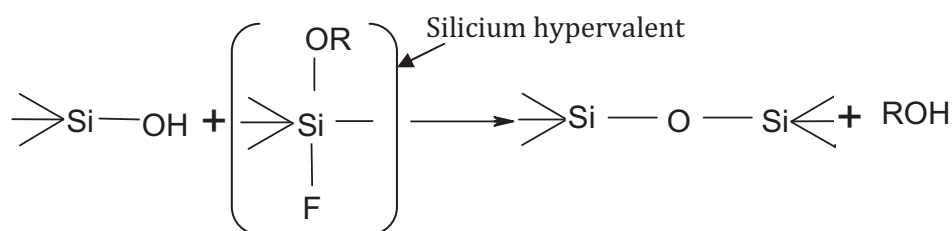
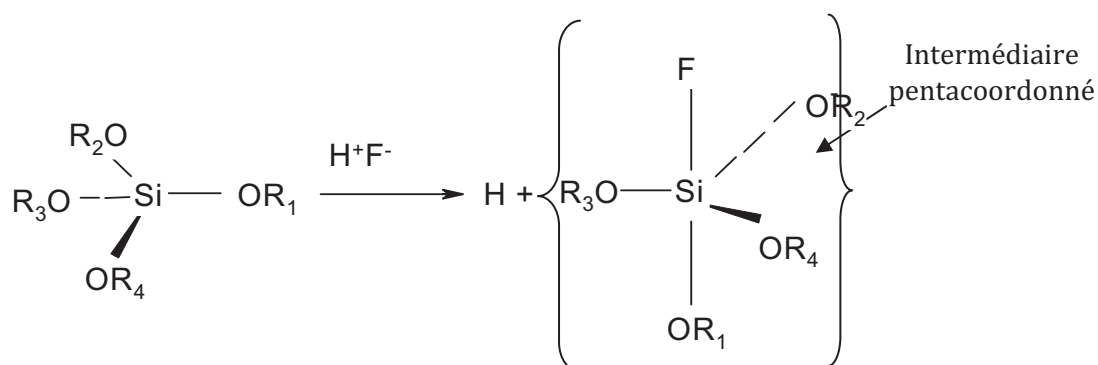
II.3. SYNTHÈSE ET OPTIMISATION DU SOL

II.3.a) Réseau inorganique

La synthèse du réseau inorganique se fait par procédé sol-gel. Les étapes d'hydrolyse et condensation caractéristiques de ce procédé ont été développées dans le chapitre 1 consacré aux aérogels de silice, je ne les redétaillerai donc pas ici. Il est important, toutefois, de préciser ici le rôle particulier de l'acide fluorhydrique, utilisé dans notre sol.

Rôle particulier de l'acide fluorhydrique (HF)

L'acide fluorhydrique a un comportement particulier : l'ion F^- présente une affinité avec le silicium auquel il se coordonne facilement. En effet, l'anion F^- possède une taille proche de l'ion OH^- [88] et une électronégativité plus grande ce qui lui permet d'augmenter la coordinance du silicium de 4 à 5 (ou 6) par attaque nucléophile de $Si(OR)_4$. Ceci a pour effet de former des espèces plus réactives vis-à-vis des groupements silanols [89,90]. En effet, l'intervention de l'intermédiaire pentacoordonné étire et affaiblit la liaison Si-X. Des réactions de substitution nucléophiles sur le silicium hypervalent auront lieu. Cette activation nucléophile peut être effective dans les étapes d'hydrolyse et de condensation (réactions ci-dessous).



II.3.b) Réseau organique (photopolymérisation)

La photopolymérisation est une polymérisation sous rayonnement lumineux. Elle met en jeu la création d'espèces réactives pour amorcer des réactions en chaîne. Ce sont soit des groupements organiques soit des intermédiaires réactionnels appelés "photoamorceurs", dont la fonction est de pallier le manque de réactivité des fonctions organiques.

Le précurseur choisi (EETMOS) étant polymérisable par voie cationique, un photoamorceur cationique est donc nécessaire. De tels composés efficaces ont été développés sur la base de sels d'iodonium, de sulfonium et de ferrocenium, de formule générale $(R_1)_2S^+-R_2X^-$ où R_1 et R_2 sont des groupements alkyl. Ces groupements permettent de déterminer la zone d'absorption UV et la solubilité du photoamorceur [91]. La photolyse de ces photoamorceurs conduit, en présence d'une molécule donneuse d'hydrogène, à la génération d'espèces réactives et d'un acide de Bronsted HX . Ce dernier permet l'amorçage des réactions de polymérisation des monomères.

Le photoamorceur, parmi les plus connus et les plus utilisés, est l'Iodonium, (4-méthylphenyl)[4-(2-méthylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate, commercialisé sous le nom d'Irgacure 250® (Figure 71).

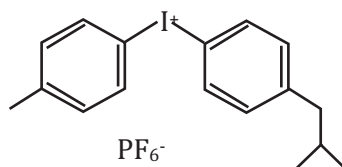


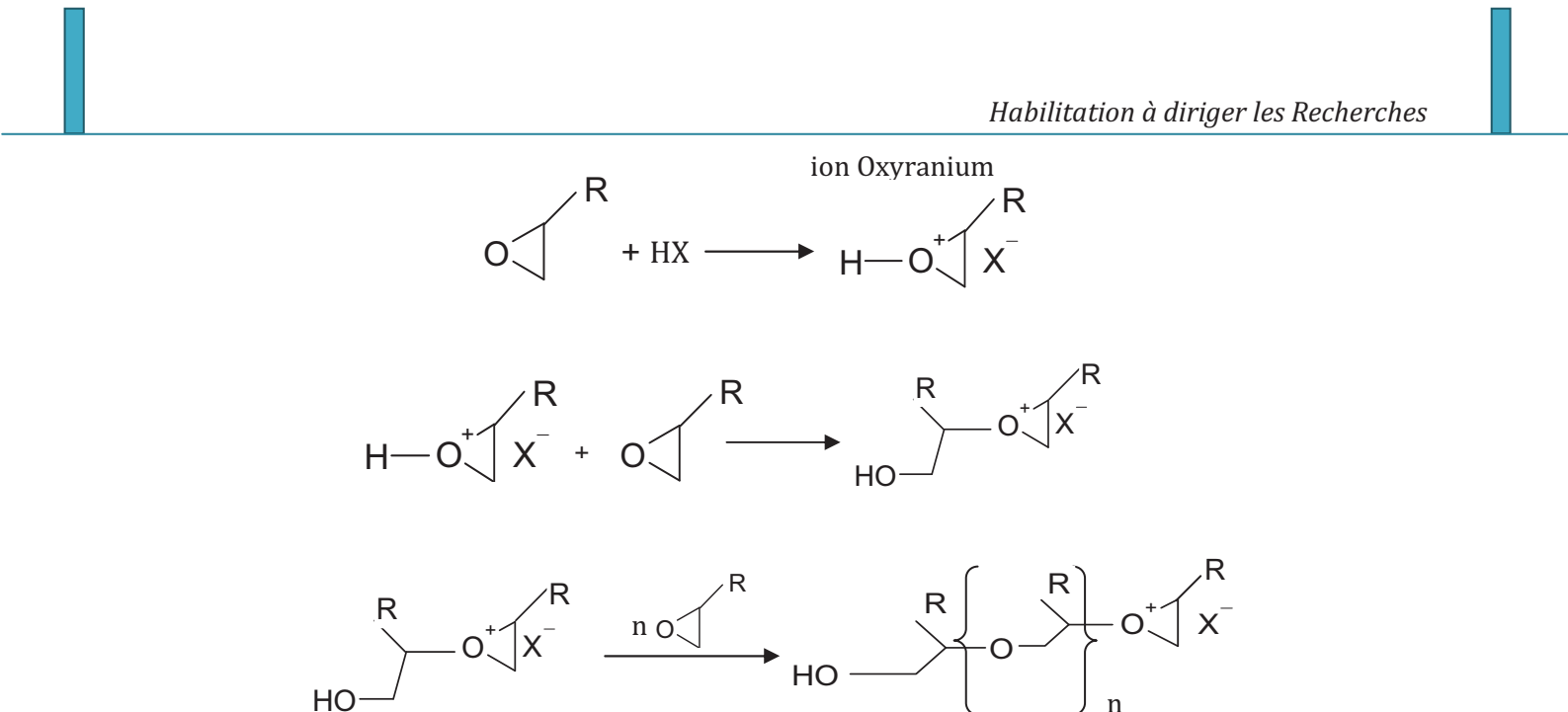
Figure 71 : Formule chimique de l'Irgacure 250®

Ce photoamorceur est particulièrement adapté aux UV profonds (bandes autour de 200 nm et 240 nm). Il est sensible à la longueur d'onde que nous utilisons (262 nm).

Processus de polymérisation du précurseur EETMOS (Figure 72) :

Initiation et Propagation

La formation des espèces actives pour la polymérisation cationique se produit par attaque de la fonction époxyde par l'acide de Bronsted généré par le photoamorceur. Il y a ainsi formation d'un ion oxyranium qui réagit avec un monomère époxyde pour amorcer la polymérisation cationique et conduire à une chaîne polyether [92,93].



Habilitation à diriger les Recherches

ion Oxyranium

$$\text{Epoxy} + \text{HX} \longrightarrow \text{H}-\text{O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$

$$\text{H}-\text{O}^+\text{Epoxy} \text{X}^- + \text{Epoxy} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+\text{Epoxy} \text{X}^- \xrightarrow{n \text{ Epoxy}} \text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}) \right]_n-\text{O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Habilitation à diriger les Recherches

ion Oxyranium

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Habilitation à diriger les Recherches

ion Oxyranium

$$\text{Epoxy} + \text{HX} \longrightarrow \text{H-O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$
$$\text{H-O}^+\text{Epoxy} \text{X}^- + \text{Epoxy} \longrightarrow \text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$
$$\text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy} \text{X}^- \xrightarrow{n \text{ Epoxy}} \text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy} \text{X}^-$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Habilitation à diriger les Recherches

ion Oxyranium

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}
 \end{array}
 + \text{HX} \longrightarrow \text{H}-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{X}^-$$

$$\text{H}-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{X}^- + \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{X}^-$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{X}^- \xrightarrow{n \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}} \text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O} \right]_n-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \text{X}^-$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Inhibiteurs

Habilitation à diriger les Recherches

$$\begin{array}{c}
 \text{ion Oxyranium} \\
 \begin{array}{c}
 \text{R} \\
 \diagup \\
 \text{O} \diagdown \\
 \text{C} \diagup \\
 \text{C} \diagdown \\
 \text{O}
 \end{array}
 + \text{HX} \longrightarrow \text{H}-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{X}^- \\
 \\
 \text{H}-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{X}^- + \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{X}^- \\
 \\
 \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{X}^- \xrightarrow{n \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{array}} \text{HO}-\text{CH}_2-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O} \right]_n-\text{O}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \diagdown \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{X}^-
 \end{array}$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Inhibiteurs

Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas un rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. Mais ce type de réaction reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la propagation en formant des polyols.

Habilitation à diriger les Recherches

$$\begin{array}{c}
 \text{ion Oxyranium} \\
 \text{Epoxy resin} + \text{HX} \longrightarrow \text{H-O}^+\text{Epoxy resin} \text{X}^- \\
 \text{H-O}^+\text{Epoxy resin} \text{X}^- + \text{Epoxy resin} \longrightarrow \text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy resin} \text{X}^- \\
 \text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy resin} \text{X}^- \xrightarrow{n \text{ Epoxy resin}} \text{HO-CH}_2\text{-CH(R)-O-CH}_2\text{-CH(R)-O}^+\text{Epoxy resin} \text{X}^-
 \end{array}$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Inhibiteurs

Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas un rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. Mais ce type de réaction reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la propagation en formant des polyols.

II.3.c) Synthèse du sol optimisé

Habilitation à diriger les Recherches

$$\begin{array}{c}
 \text{Epoxy resin} + \text{HX} \longrightarrow \text{ion Oxyranium} \\
 \text{H-O}^+\text{X}^- + \text{Epoxy resin} \longrightarrow \text{Dimer} \\
 \text{Dimer} + n \text{ Epoxy resin} \longrightarrow \text{Polymer}
 \end{array}$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Inhibiteurs

Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas un rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. Mais ce type de réaction reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la propagation en formant des polyols.

II.3.c) Synthèse du sol optimisé

L'objectif est la préparation d'un sol ayant le minimum de groupements silanols résiduels mais dont le taux d'espèces condensées est tout de même optimisé pour permettre la formation d'un réseau minéral. Une hydrolyse complète des 3 groupements alcoxydes du EETMOS et une condensation partielle sont donc nécessaires. Il faut obtenir un minimum nécessaire de groupements OH résiduels pour l'adhérence sur le substrat lors du dépôt ainsi qu'un plus grand nombre d'oligomères multifonctionnels plus réactifs afin d'avoir un taux de polymérisation maximal.

Habilitation à diriger les Recherches

ion Oxyranium

$$\text{Epoxy} + \text{HX} \longrightarrow \text{H}-\text{O}^+(\text{R})-\text{Epoxy} \text{X}^-$$

$$\text{H}-\text{O}^+(\text{R})-\text{Epoxy} \text{X}^- + \text{Epoxy} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+(\text{R})-\text{Epoxy} \text{X}^-$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}^+(\text{R})-\text{Epoxy} \text{X}^- \xrightarrow{n \text{ Epoxy}} \text{HO}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O} \right]_n-\text{O}^+(\text{R})-\text{Epoxy} \text{X}^-$$

Figure 72 : Polymérisation d'un époxyde par voie cationique

Terminaison

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombiner, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

Inhibiteurs

Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas un rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. Mais ce type de réaction reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la propagation en formant des polyols.

II.3.c) Synthèse du sol optimisé

L'objectif est la préparation d'un sol ayant le minimum de groupements silanols résiduels mais dont le taux d'espèces condensées est tout de même optimisé pour permettre la formation d'un réseau minéral. Une hydrolyse complète des 3 groupements alcoxydes du EETMOS et une condensation partielle sont donc nécessaires. Il faut obtenir un minimum nécessaire de groupements OH résiduels pour l'adhérence sur le substrat lors du dépôt ainsi qu'un plus grand nombre d'oligomères multifonctionnels plus réactifs afin d'avoir un taux de polymérisation maximal.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons mis en œuvre plusieurs mécanismes de synthèse. Pour obtenir une hydrolyse complète de l'EETMOS, nous avons d'abord travaillé en catalyse acide et stœchiométrie d'eau. Ensuite, pour réduire au maximum la teneur en groupements Si-OH, nous avons utilisé l'acide fluorhydrique qui a pour effet, comme une base, de favoriser la condensation. Enfin, sachant que l'eau peut être un inhibiteur de photopolymérisation, nous avons concentré la solution par évaporation sous vide des solvants. Cette étape a d'ailleurs également pour effet de rapprocher les espèces réactives Si-OH et donc de poursuivre les réactions de condensation.

De très nombreuses solutions ont été synthétisées et étudiées par RMN liquide du ^{29}Si en ajustant le pH, le taux d'hydrolyse, la quantité de solvant alcoolique, la quantité d'HF et la durée du traitement d'évaporation.

Considérant l'intégralité du protocole, le sol optimisé ($D_{0,32\%HF}$) est celui réalisé, à température ambiante, avec une hydrolyse en catalyse acide (HCl 0,1N), pour un taux d'hydrolyse de 10 et un ajout de mélange HF/Ethanol de 0,32% massique par rapport au EETMOS afin de catalyser la condensation (Figure 73).

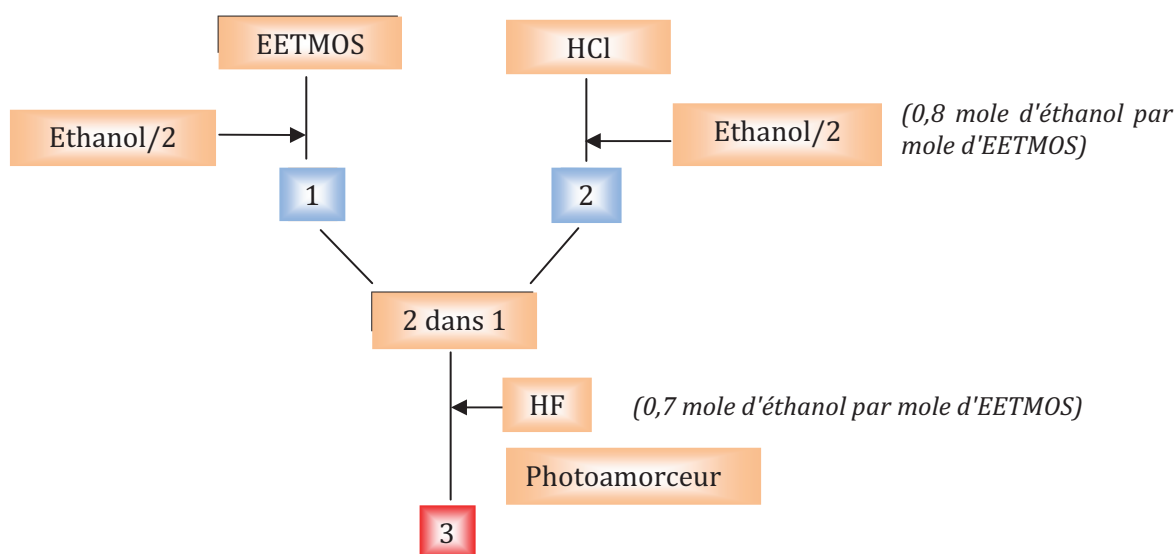


Figure 73 : Protocole de synthèse du sol optimisé, appelé $D_{0,32\%HF}$

A la fin de la synthèse, l'Iodonium (4-méthylphenyl)[4-(2-méthylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate (Irgacure 250® de CIBA) est ajouté comme photoamorceur (5% massique par rapport au EETMOS). La solution est maintenue sous agitation pendant 1 heure afin d'assurer la solubilité du photoamorceur.

II.3.d) Caractérisation du sol par RMN liquide du ^{29}Si

En premier lieu, il est important de rappeler brièvement la notation utilisée pour les différentes espèces siliciées : T_i où i et j représentent respectivement le nombre de groupements silanols et siloxanes par noyau de Si. Sur la base des résultats de la littérature concernant d'autres précurseurs, les déplacements chimiques caractéristiques des monomères et oligomères obtenus lors de l'hydrolyse du EETMOS ont été attribués (Tableau 13).

Espèces	Formule	Déplacement chimique ($\pm 0,1$ ppm)
T_0^0	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	-42,5
T_1^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	-41,5 / -40,6
T_2^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-40,1 / -39,7
T_3^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-39,5
T^1	Exemple : T_0^1 $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-48 à -51
T^2	Exemple : T_0^2 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-57,8 à -59
T^3	Exemple : T_0^3 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$	-67,4

Tableau 13 : Déplacements chimiques des monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse du EETMOS

Le spectre RMN liquide du ^{29}Si du sol optimisé est donné sur la figure 74. Les trois espèces T^1 , T^2 et T^3 sont présentes en proportions respectives de 16,2, 56,3 et 27,5% (Figure 74a). Ce sol est le meilleur compromis pour obtenir en fin de protocole, un grand nombre d'oligomère multifonctionnels réactifs

avec un minimum de groupements OH nécessaire à la réticulation du réseau minéral et à l'adhésion au substrat.

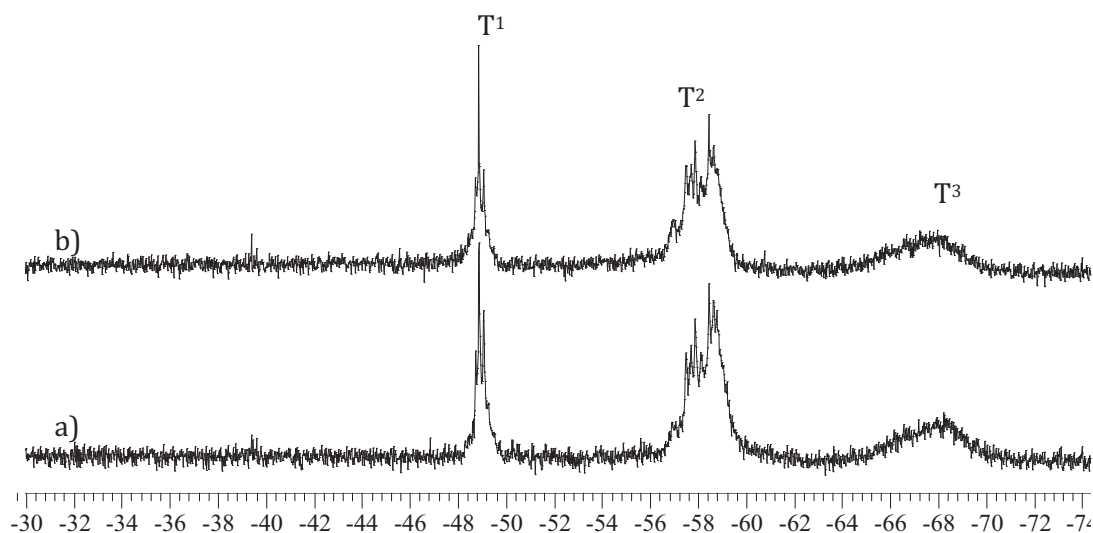


Figure 74 : Spectres RMN liquide du ^{29}Si pour a) 8j d'hydrolyse et b) 6 jours de conservation à 0°C

Afin de vérifier la stabilité de ce sol, nous l'avons conservé à 0°C et analysé à nouveau après 6 jours de conservation (Figure 74b). On ne remarque aucune modification significative des espèces T¹, T² et T³ après 6 jours de conservation. Les légères variations se situent dans la marge d'incertitude liée au calcul des espèces par notre programme qui est estimée à $\pm 3\%$. La solution n'a pas évolué.

Il était également important de connaître les effets éventuels de l'ajout du photoamorceur sur les parties minérales et organiques. Il possède, en effet, un groupement PF_6^- pouvant agir comme le HF. Nous avons noté sur la partie inorganique, une légère baisse des espèces T¹ au profit des espèces T² et T³, très probablement due au photoamorceur. Aucun effet n'a été constaté sur la partie organique (vérification effectuée par RMN du ^{13}C).

La suite du protocole consistait à concentrer le sol par évaporation des solvants (eau et alcools) issus de la synthèse (Figure 75).

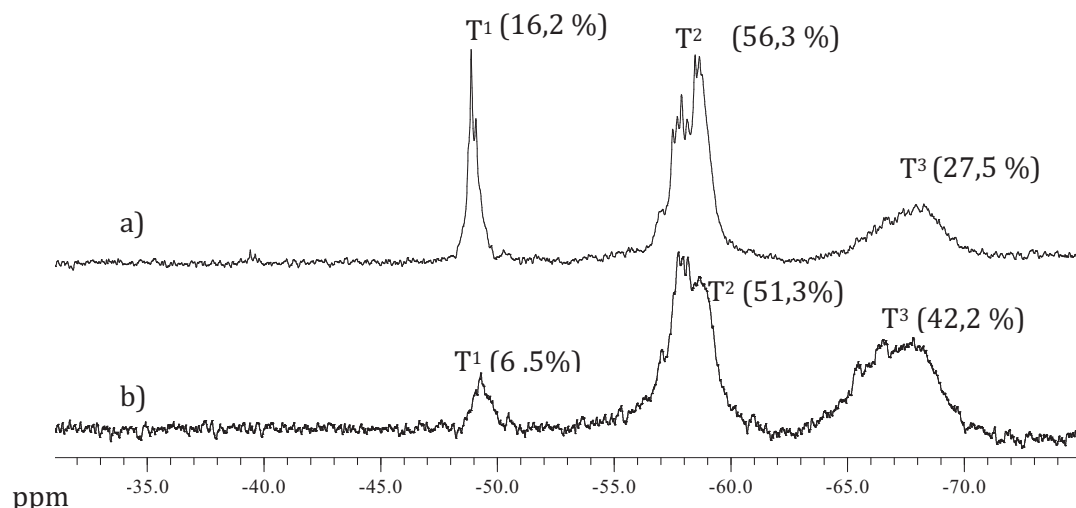


Figure 75 : Spectre RMN liquide du ^{29}Si du sol $D_{0.32\% \text{ HF}}$ a) avant évaporation; b) après évaporation

Comme attendu, il y a une forte évolution de la structure du sol lors de l'évaporation. L'élimination de l'eau et des alcools favorise le rapprochement des espèces Si-OH et donc leur condensation. Nous avons réalisé cette étape au maximum de ce qu'il était possible sans gélifier le sol. Nous observons une très nette diminution des espèces T¹ et, dans une moindre mesure des espèces T², au profit des espèces T³. C'est donc ce sol qui est utilisé pour réaliser les structures guidantes.

II.4. INTEGRATION DU MATERIAU DANS UNE STRUCTURE GUIDANTE

Les guides d'onde sont généralement composés de trois couches déposées sur un substrat de silicium : une couche tampon (CT) qui assure l'isolement des circuits de l'indice de réfraction fort du silicium, une couche guidante (CG) et une couche de recouvrement (CR) permettant la protection des circuits de l'air. CT et CR ont des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche guidante afin d'assurer le bon confinement de la lumière.

II.4.a) Elaboration et optimisation de la couche guidante (CG)

La couche guidante (CG) est déposée à partir du sol optimisé $D_{0.32\% \text{ HF}}$, par la technique de dip-coating, sur un substrat de silicium. Après dépôt, elle est séchée 20 minutes à 80°C. Cette température permet d'obtenir une résistance mécanique suffisante pour la manipulation et une réticulation du réseau minéral suffisamment faible pour permettre aux entités photopolymérisables de se mouvoir et donc d'interagir. Le cœur de guide est ensuite créé par insolation laser à 262 nm sur une partie de cette couche. L'épaisseur de la couche est égale à la hauteur des guides. Elle est mesurée par microscopie optique, après clivage. La valeur obtenue est de $4,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Etude de l'effet de l'insolation par spectroscopie moyen IR (400 à 4000 cm^{-1})

L'analyse spectroscopique dans le moyen infrarouge permet de localiser les divers groupements chimiques et d'étudier la polymérisation du pont époxy. La figure 76 présente le spectre avant et après insolation d'une couche ($4,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$) élaboré à partir du sol $D_{0,32\% \text{HF}}$.

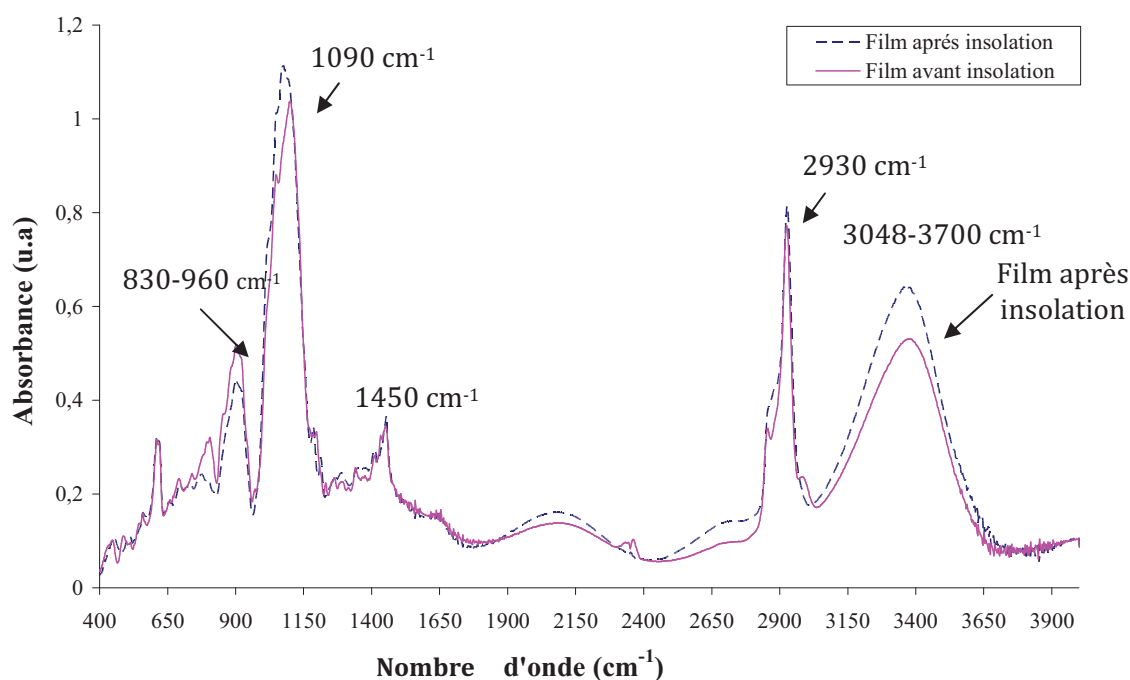


Figure 76 : Spectre Moyen IR du sol $D_{0,32\% \text{HF}}$ avant et après insolation

La bande de vibration à 1090 cm^{-1} contenant les vibrations des groupements Si-O dans Si-O-Si et dans Si-O-CH₃ croît légèrement lors de l'insolation. La photopolymérisation ne doit, à priori, toucher que le groupement époxyde. Il semble toutefois ici que nous mettions en évidence un effet de catalyse du photoamorceur sur la condensation des Si-OH (résultat dû probablement au fluor dans le groupement PF₆). La condensation des silanols peut aussi être due à l'échauffement créé par le laser lors de l'insolation. D'autre part, on remarque l'évolution d'une bande de vibration centrée sur 910 cm^{-1} . Afin d'analyser les différentes contributions de ces groupements, une décomposition du domaine spectral entre 830 et 970 cm^{-1} est nécessaire (Figures 77 et 78). Ce domaine est très intéressant puisqu'il contient les bandes caractéristiques de la fonction époxyde (885 cm^{-1}) ainsi que celles des liaisons C-OH et Si-OH.

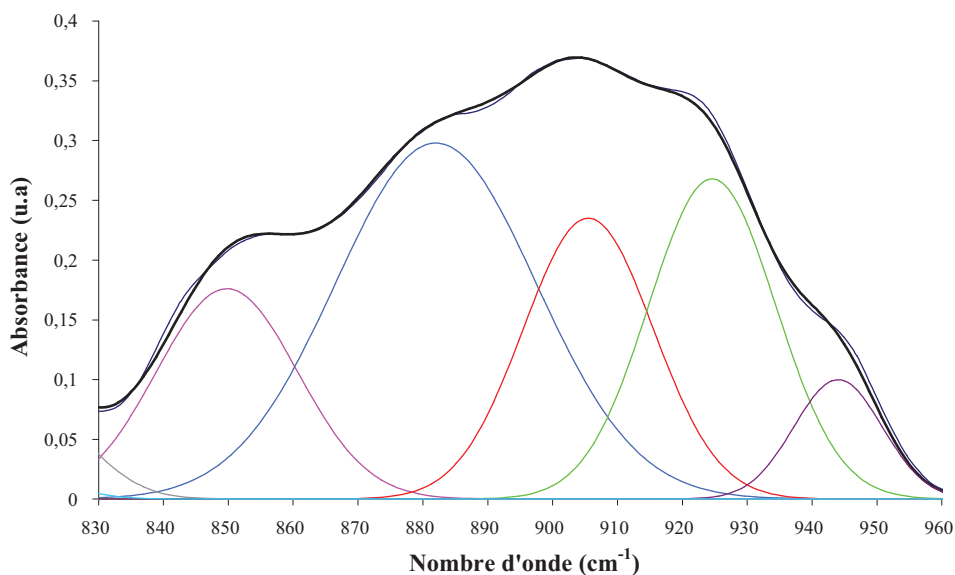


Figure 77 : Décomposition de la zone 830-970 cm^{-1} de la couche avant insolation

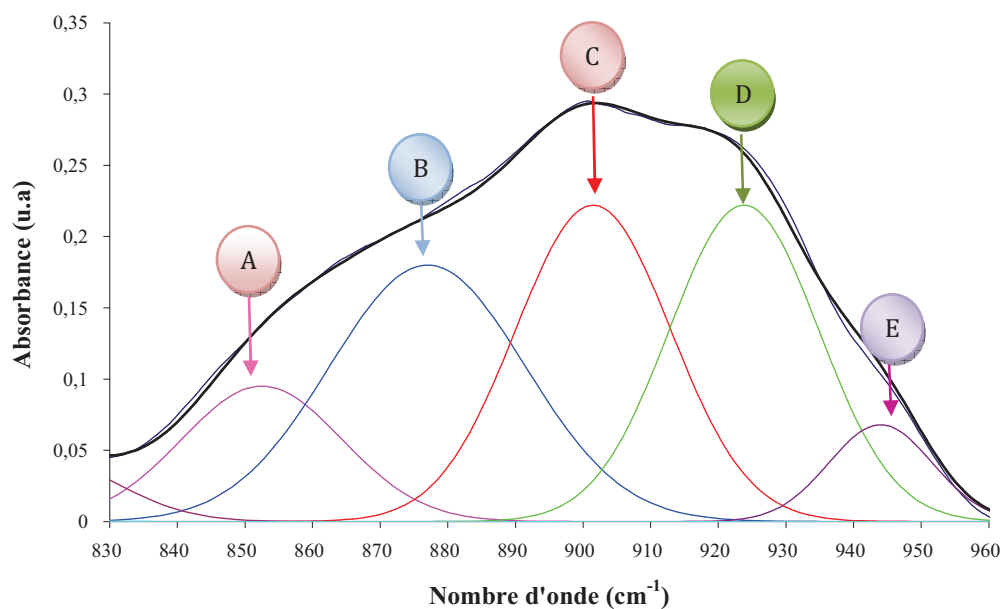


Figure 78 : Décomposition de la zone 830-970 cm^{-1} de la couche après insolation

Les différentes bandes d'absorption sont reportées dans le tableau 14.

	Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
A	849-852 [94]	Fonction époxyde (2)
B	877-882 [94]	Fonction époxyde (1)
C	901-905 [95]	vibration d'allongement C-O
D	923-924 [94]	Deformation O-H
E	944 [96]	Allongement Si-O (Si-OH)

Tableau 14 : Bandes caractéristiques dans la zone 830 – 970 cm^{-1}

Cette décomposition montre l'existence de deux bandes d'absorption dues aux vibrations de la fonction époxyde qui peuvent être décrites par [94] :

- (1) la contraction de la liaison C-C alors que les 2 liaisons C-O s'étirent,
- (2) l'allongement d'une liaison C-O (donc la contraction de l'autre) alors que la liaison C-C reste fixe.

Ces deux vibrations engendrent les bandes observées approximativement à 880 et 850 cm^{-1} . Le pic à 850 cm^{-1} dissimule probablement la bande d'absorption due à la déformation de la liaison O-H des groupes SiOH (à $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ [97-99]). Les deux bandes d'absorption vers 900 cm^{-1} et 920 cm^{-1} sont dues respectivement à la vibration d'allongement de la liaison C-O et à la déformation de la liaison O-H provenant des groupements C-OH [94]. Le pic à 944 cm^{-1} correspond à la vibration d'allongement de la liaison Si-O des silanols [96]. Ces dernières peuvent former dans le sol des liaisons hydrogènes, ce qui explique la large bande à 3390 cm^{-1} (les liaisons Si-OH et C-OH absorbent entre 3200 et 3700 cm^{-1}). La présence des groupements C-OH est probablement due à l'attaque de la fonction époxy par le milieu acide (HCl et HF) durant la synthèse du sol. Cette dernière s'ouvre par réaction d'hydrolyse pour former des diols. Une étude réalisée par H. Schmidt et B. Seiferling confirme cette hypothèse [100].

Avant l'insolation, la mesure de l'épaisseur du film qui est encore à l'état de gel, est difficile. Afin de suivre la polymérisation, nous avons donc utilisé l'hypothèse que le nombre de CH_2 aliphatiques est constant pendant la synthèse et la polymérisation. L'absorbance à 2930 cm^{-1} , due à l'allongement asymétrique de la liaison C-H du groupement CH_2 aliphatique, reste constante après insolation. Toutes les bandes d'absorption ont donc été normalisées par rapport à celle-ci.

Deux régions sont modifiées suite à l'insolation : la région qui s'étend de 830 à 960 cm^{-1} et la région entre 3048 et 3700 cm^{-1} (Figure 76). L'intensité du pic centré à 3390 cm^{-1} augmente après insolation (le rapport $A(3390)/A(2930)$ est respectivement 0,66 avant insolation et 0,79 après insolation) indiquant la création de groupements OH dans le matériau. La formation des fonctions OH observées peut résulter de la présence d'eau susceptible d'inhiber la réaction de polymérisation cationique en réagissant sur le site actif pour former des diols. Ce phénomène a été observé par Mathieu Feuillade lors de la polymérisation cationique du GlycidyloxyPropylTriMethoxySilane (GPTMS) [101].

La décomposition du domaine 830-970 cm^{-1} montre que les bandes approximativement à 850 et 880 cm^{-1} diminuent respectivement de 44% et 47%, ce qui traduit une disparition partielle des ponts époxydes durant l'insolation. Une légère augmentation de 1,5 % de la bande à 905 cm^{-1} confirme l'idée de formation de diols durant la polymérisation.

Effets du traitement thermique

Un traitement thermique sur la couche insolée est nécessaire, d'une part pour poursuivre la photopolymérisation dont on sait qu'elle est catalysée par la température et d'autre part pour diminuer les groupements OH par condensation des silanols (Si-OH) et ainsi consolider mécaniquement le dépôt.

La figure 79 présente le spectre dans le moyen IR d'une couche insolée ayant subi un traitement thermique à 110°C pendant 1h, 2h et 3h.

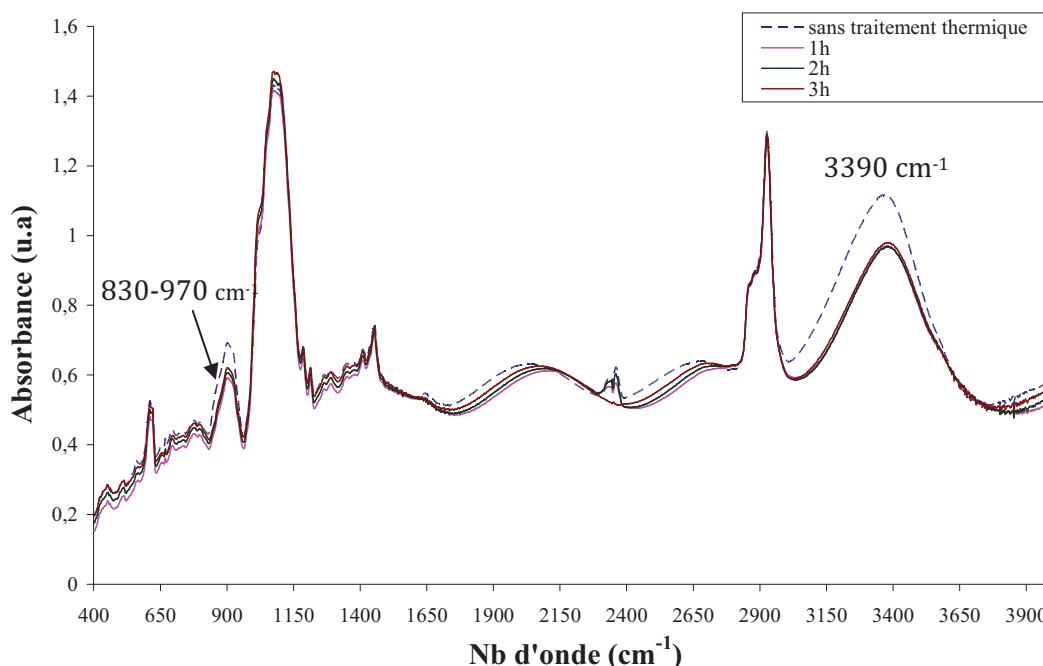


Figure 79 : Spectre moyen IR de la couche après traitement thermique à 110°C

Une importante diminution de la bande d'absorption à 3390 cm^{-1} est observée au cours du traitement thermique ainsi qu'une légère diminution de la zone entre 830-970 cm^{-1} . Ceci s'explique par la condensation des groupements silanols (menant aux liaisons Si-O-Si), et des groupements C-OH (menant aux liaisons C-O-C). Aucune différence n'est observable entre les 3 durées de traitement thermique. Le traitement thermique de 1 h à 110 °C est donc suffisant pour obtenir un matériau stable par la suite.

Indice de réfraction de la couche guidante

L'indice de réfraction de la couche guidante, qui peut varier en fonction du traitement thermique imposé à la couche, est un paramètre essentiel à maîtriser pour la réalisation des guides. Nous l'avons mesuré avec un réfractomètre d'Abbe pour une longueur d'onde de 589 nm, sur une couche guidante insolée d'épaisseur $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, élaborée à partir du sol D_{0,32} % HF après traitement thermique à 110°C.

Avant insolation, l'indice de réfraction est de $1,514 \pm 0,001$. Il augmente de 5 millièmes pour atteindre la valeur $1,519 \pm 0,001$ après polymérisation. Après 1h de traitement thermique, il est de $1,521 \pm 0,001$. Compte tenu des incertitudes liée aux mesures, nous avons considéré que l'indice de réfraction de la couche guidante se stabilisait à $1,520 \pm 0,001$ après un recuit d'1h à 110°C .

II.4.b) Elaboration et optimisation des couches constituant la gaine du guide (CT et CR)

La figure 80 rappelle la structure du guide :

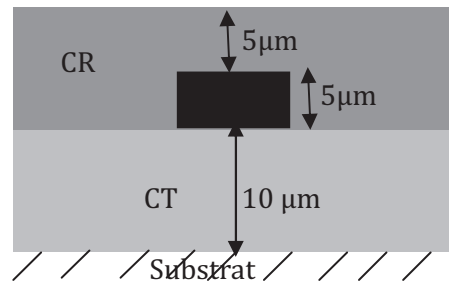


Figure 80 : structure du guide enterré

Trois critères sont pris en considération pour la réalisation des couches tampon (CT) et de recouvrement (CR), constituant la gaine du guide :

- 1) Leurs indices de réfraction doivent être suffisamment faibles pour conserver un contraste d'indice entre la gaine et la couche guidante adapté à la taille des guides monomodes aux longueurs d'onde utilisées.
- 2) L'épaisseur de la gaine doit être optimisée pour obtenir une bonne isolation. L'épaisseur de CT dépend de l'indice du substrat. Dans le cas du silicium l'expérience montre qu'il faut au moins $10\ \mu\text{m}$ [56]. Le recouvrement au dessus du guide doit avoir une épaisseur minimale égale à celle du guide. La couche de recouvrement (CR) doit avoir une épaisseur de 10 à $12\ \mu\text{m}$, ce qui laisse 5 à $7\ \mu\text{m}$ au dessus du guide.
- 3) Enfin, pour une bonne symétrie et la meilleure compatibilité possible des dépôts, un même matériau doit être choisi pour toute la gaine (CT et CR).

Des travaux antérieurs nous ont permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des couches d'indices de réfraction inférieurs à $1,51$ à partir du mélange de deux précurseurs : le GPTMS et le TEOS [55]. C'est donc ce système qui est choisi pour la gaine. Le TEOS est un alcoxyde de silicium bien connu : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Le GPTMS est un composé organosilicié très utilisé comme agent de couplage (Figure 81):

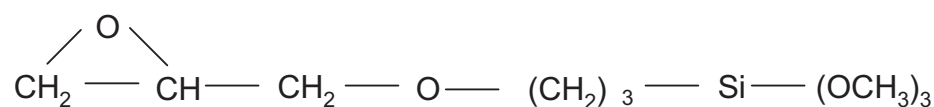


Figure 81 : Formule développée du GPTMS

Il est capable de réticuler à la fois par sa partie organique (ouverture du pont époxy) et par sa partie minérale (procédé sol-gel). Il présente également l'intérêt de permettre l'accrochage de la couche sur le substrat et de créer des liaisons covalentes avec le TEOS. La synthèse chimique de ce système comprend trois étapes et a été décrite antérieurement [55].

Dans le but d'avoir un écart d'indice suffisant entre la couche guidante (d'indice 1,520) et la gaine, nous avons choisi une composition GPTMS/TEOS avec 40% de TEOS. L'indice de la gaine est alors de $1,499 \pm 0,001$, ce qui conduit à un écart d'indice assez fort de 0,021. En raison de leur faible viscosité, le dépôt des couches (tampon et recouvrement) est fait en 2 couches successives pour obtenir les épaisseurs désirées (une couche tampon de 10 μm minimum et une couche de recouvrement de 10 à 12 μm).

II.4.c) Création du guide

Bilan du procédé de fabrication

La couche tampon (CT) de 10 μm d'épaisseur est déposée par dip-coating sur un substrat de silicium. Elle subit un traitement thermique effectué en deux temps : un pré-séchage de 20 minutes à 60°C puis un recuit d'1 heure à 100°C. Le séchage permet d'évaporer les solvants alors que le recuit permet de réticuler la partie organique grâce à un catalyseur thermique (acétyl-acétionate d'aluminium) par ouverture des ponts époxydes. Ce dernier permet également le greffage, via un atome d'oxygène, d'un atome de silicium directement sur le pont époxyde [55].

La couche guidante (CG) est ensuite déposée à partir du sol $\text{D}_{0,32\%}\text{HF}$. Son épaisseur est égale à la largeur des guides soit 5 μm ce qui permet d'être monomode à 1,31 μm . Elle est séchée 20 minutes à 80°C.

Les guides sont réalisés en créant une polymérisation localisée de la couche guidante par déplacement d'un spot laser. La partie non polymérisée est éliminée par gravure dans du propanol. Les guides réalisés sont soumis au traitement thermique préalablement optimisé (110°C durant 1h).

Finalement, la couche de recouvrement (CR) d'une épaisseur de 10 à 12 μm est déposée par dip-coating.

Principe du LASER utilisé

Le laser utilisé est un laser solide YLF pompé par une diode émettant dans l'ultra-violet à la longueur d'onde 262 nm. Il est pulsé (3 à 10 KHz) ce qui lui permet d'atteindre de fortes puissances crêtes ; la puissance moyenne étant de 12 mW. Afin d'obtenir une dimension de guides typiquement utilisés dans les circuits optiques (5×5 μm^2), il est nécessaire de transformer le faisceau issu du laser à l'aide d'éléments optiques (Figure 82).

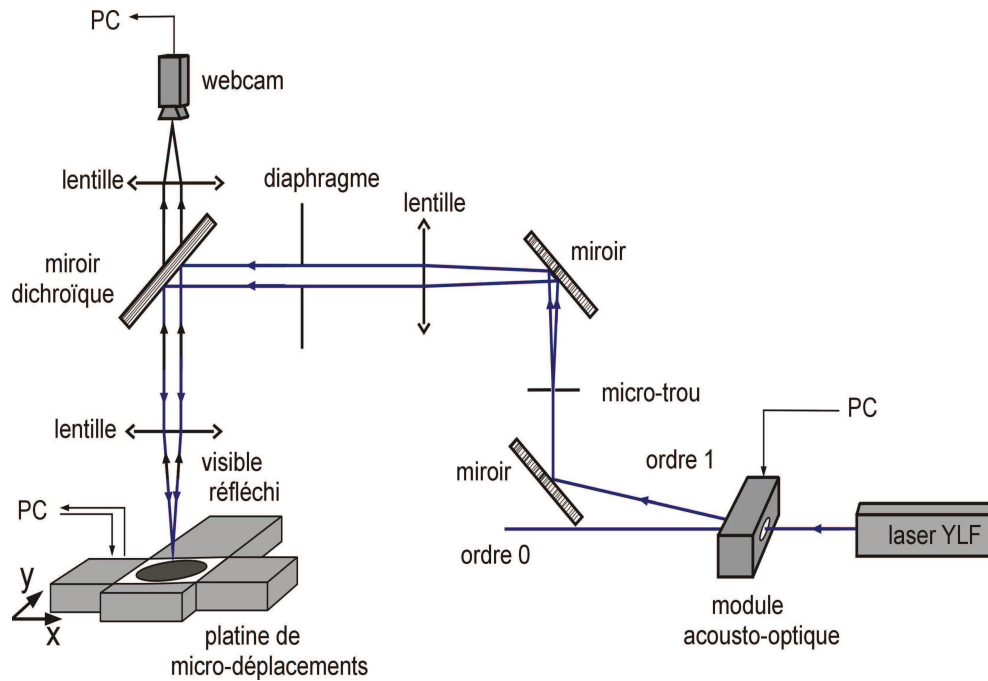


Figure 82 : Description du banc d'écriture LASER

Un modulateur acousto-optique calibré à la longueur d'onde de notre laser et transparent dans l'UV permet d'obtenir le faisceau laser et de moduler le niveau de sa puissance de sortie. Une lentille pré-focalise le faisceau laser sur un micro-trou. En aval, une lentille convergente permet de collimater le faisceau issu du micro-trou. Un diaphragme est placé sur le chemin optique afin de ne garder de l'image que le disque d'Airy, et ainsi supprimer les anneaux de diffraction. Cette image est ensuite focalisée sur le matériau avec un objectif. Le spot se déplace relativement à la couche guidante, par l'intermédiaire de platines de micro déplacement contrôlées par un ordinateur. Un système d'observation du spot laser permet de régler avec précision l'alignement du chemin optique ainsi que la focalisation du faisceau sur l'échantillon.

Obtention des guides droits

La figure 83 représente l'image prise en surface par microscopie optique des guides droits obtenus sur la structure guidante.

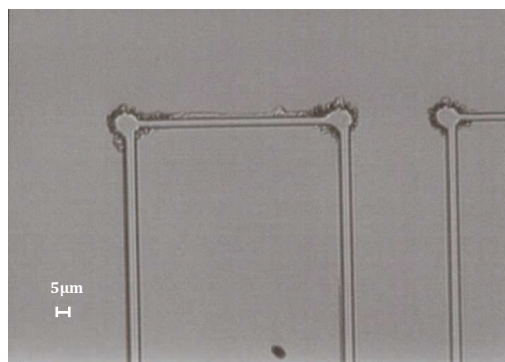


Figure 83 : Image des guides droits (microscopie optique)

Afin d'obtenir des guides de section carrée, le temps de séchage du matériau (paramètre très influant sur la géométrie des guides) a été optimisé. La figure 84 présente deux photos d'un guide droit pour un temps de séchage du matériau de 20 minutes à 80°C, a) au microscope optique, b) au MEB.



Figure 84 : Guide droit pour un séchage de 20 minutes à 80°C; a) au microscope optique; b) au MEB

Ces photos montrent la qualité des guides obtenus pour ce temps de séchage. Ils ont bien la section carrée souhaitée.

II.5. CARACTERISATION OPTIQUE DES GUIDES : ATTENUATION

Les mesures de pertes optiques dans les guides d'ondes regroupent à la fois les pertes de propagation et de couplage entre le guide et les fibres optiques de connexions. Les pertes de propagation proviennent d'effets d'absorption du matériau, de dispersion, de pertes dans le substrat ou dans l'air. L'optimisation des guides 3D (par optimisation de l'écart d'indice entre la couche guidante et la gaine) nous permet de nous affranchir des pertes de diffusion dans le substrat et l'air. Afin de nous affranchir des pertes de couplage, nous utilisons la technique du « cut-back ». Cette technique permet de séparer les pertes de propagations et les pertes de couplage. Elle consiste à mesurer les pertes totales d'un guide en réduisant progressivement sa longueur. On obtient une relation linéaire entre ces deux grandeurs. La pente et l'ordonnée à l'origine représentent respectivement les pertes de propagation en (dB/cm) et la somme des pertes de couplage (en dB).

La caractérisation d'un guide d'onde fabriqué à partir de la solution $D_{0,32\%HF}$ sans évaporation des solvants donne des pertes de propagation élevées (de l'ordre de 2,9 dB/cm à 1,31 μm et de 16,2 dB/cm à 1,55 μm). Ce résultat pouvant être dû à un trop fort écart d'indice (21 millièmes) entre le guide et la gaine (élaborée à partir du mélange GPTMS:TEOS 60:40), la gaine a été élaborée à partir du GPTMS seul. Nous pouvons ainsi diminuer l'écart d'indice jusqu'à 14 millièmes et réduire les pertes de propagation à 1,8 dB/cm à 1,31 μm . Cependant, les pertes de propagation à 1,55 μm (~16 dB/cm) restent trop élevées pour des applications en télécommunication, probablement à cause de la forte quantité de groupements OH.

Une concentration du sol permet de réduire encore les pertes à 1,4 dB/cm à 1,31 μm . Ce résultat confirme l'analyse par moyen IR qui met en évidence d'une part une diminution de la quantité d'eau

dans l'échantillon élaboré à partir du sol après évaporation du solvant, d'autre part une augmentation du taux de conversion lors de l'insolation.

II.6. EXEMPLE DE FABRICATION D'UN COMPOSANT D'OPTIQUE INTEGREE : COUPLEUR EN Y

Une fois la fabrication des guides optimisée, et malgré les fortes pertes de propagation constatées, nous avons tout de même voulu réaliser les premiers composants : ce sont des coupleurs de puissance en Y basés sur des guides droits et des virages en S constitués d'arcs de cercles. Leur principe de fonctionnement consiste à séparer en deux un guide rectiligne afin de combiner ou de diviser l'énergie du signal.

La difficulté de conception d'un tel circuit réside dans l'homogénéité de la division du signal. Les branchements en Y doivent être parfaitement symétriques. La lumière est injectée depuis un guide canal monomode connecté à un guide qui s'élargit progressivement. Ceci a pour conséquence d'étaler l'énergie du mode guidé. Lorsque le profil du mode est suffisamment large, il recouvre plus les modes des deux guides courbes de sortie ; la puissance perdue lors de la division peut alors être minime. L'écriture de ce circuit peut être décomposée en :

↳ l'écriture d'un guide droit suivi d'un guide en S composé de deux arcs de cercle et d'un autre guide droit. L'entrée, ainsi qu'une des deux sorties, sont alors écrites,

↳ l'écriture de la seconde sortie : elle est aussi composée d'un guide en S et d'un guide droit.

Les deux guides en S se recouvrent sur le début de la trajectoire pour se séparer progressivement. La qualité de la jonction dépend fortement de ce recouvrement. En effet, les paramètres d'écriture doivent être optimisés afin que le deuxième guide en S débute au même endroit que le premier avec précision.

La figure 85 regroupe deux photos : a) une vue au microscope optique d'un diviseur par 2, écrit au laser et b) les sorties de ce diviseur prises par la caméra du banc de caractérisation.



Figure 85 : a) Vue au microscope optique d'un diviseur par 2; b) Sortie du diviseur pour $\lambda=1,31\mu\text{m}$

La photo du diviseur par 2 montre une continuité ainsi qu'une gravure de bonne qualité permettant une bonne homogénéité de division. Les mesures de puissance en sortie donnent une différence entre la puissance de sortie des deux branches de 0,01dB. Ces résultats prouvent la qualité de séparation des guides et donc la qualité de fabrication ainsi que l'adaptation du matériau à l'écriture de notre laser. En

utilisant plusieurs diviseurs en cascade, il est possible d'obtenir des composants diviseurs/combineurs $1 \times N$ ou $N \times 1$. A titre d'exemple, la figure 86 représente les vues au microscope optique d'un diviseur par 4, écrit au laser.

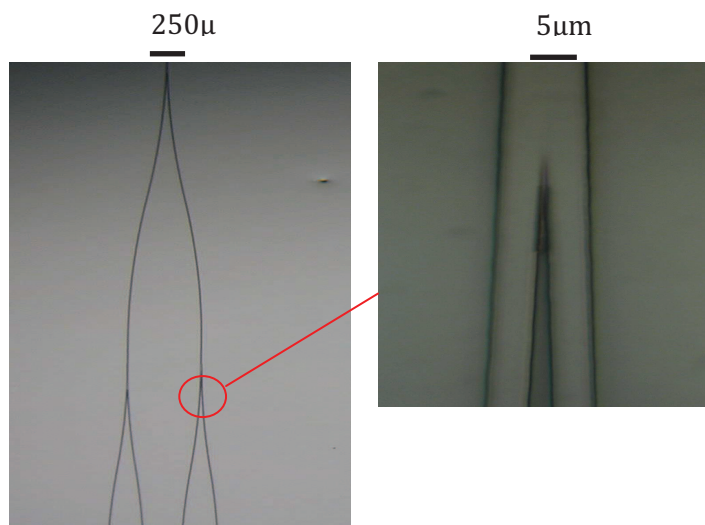


Figure 86 : Diviseur par 4, vu au microscope optique

II.7. CONCLUSION

Ce paragraphe du chapitre 2 a montré l'efficacité d'une nouvelle génération de matériaux hybrides organiques-inorganiques pour la réalisation de composants d'optique intégrée. Cependant, nous avons vu que, malgré la qualité des composants obtenus, il persiste dans cette structure des groupements OH qui nuisent à l'optimisation car induisant des pertes de propagation encore trop importantes pour les télécommunications. Il existe encore des voies d'optimisation qui devraient permettre d'obtenir des pertes probablement inférieures à 1dB/cm à 1,31 μm . Notons principalement celle consistant à extraire encore plus d'eau et d'alcool puis à les remplacer par un solvant sans OH.

L'avenir de ce nouveau matériau à 1,55 μm est plus incertain car il dépend d'une diminution très importante des groupements OH (C-OH et Si-OH). Plusieurs voies de recherche existent qui méritent d'être mises en œuvre : réduire encore la quantité de groupements Si-OH dans le sol, minimiser les groupements C-OH en hydrolysant le EETMOS en température et non plus par le HF, catalyser thermiquement la condensation des Si-OH et C-OH....

Cependant, l'amélioration recherchée demande un travail très important sur un précurseur dont la polymérisation même engendre, comme nous l'avons vu, des groupements C-OH. Nous avons donc décidé, parallèlement à ces voies de recherche, de plutôt utiliser toutes nos connaissances acquises sur les hybrides appliquée à l'optique intégrée depuis de nombreuses années afin de concevoir dès le début un nouveau précurseur dont la structure et la polymérisation génèrent le moins possible de groupements absorbants. C'est le sujet de recherche de la thèse de Saly Yaacoub qui vient de débiter et qui sera présentée dans le chapitre 3 dédié aux travaux en cours.

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE SILICE ULTRAPOREUX POUR SYSTEMES DE BIODETECTION²⁰

L'étude présentée ici a fait l'objet du travail de Caroline Desfours. C'est le fruit d'une collaboration entre l'équipe "Matériaux Hybrides et Nanocomposites" du L2C (anciennement GES), l'équipe BioNanoPhotonique du L2C (Csilla Gergely) et le laboratoire BioNano de l'UFR d'Odontologie (Frédéric Cuisinier) de l'Université Montpellier 1. La problématique de cette étude était le développement d'un système pour la détection de matériaux biologiques à l'aide de la spectroscopie par guides d'ondes in situ.

Depuis des années, les guides d'onde optiques planaires sont utilisés pour détecter des matériaux biologiques à la surface de capteurs en milieu aqueux. Lorsque la lumière se propage dans le guide plan, il y a existence d'un champ évanescent dont l'énergie diminue exponentiellement à partir de l'interface vers l'intérieur du milieu aqueux. Toute modification de cette interface par adsorption de molécules provenant du milieu aqueux va modifier le champ évanescent et donc l'indice de réfraction effectif du guide plan. Dans un tel guide d'onde, dit conventionnel, la profondeur de pénétration du champ évanescent dans le milieu aqueux est limitée à quelques centaines de nanomètres. Récemment, un nouveau design de guide d'onde avec la symétrie dite inversée a été mis en place par R. Horvath et al. [102] afin d'augmenter la sensibilité du système. Dans ce système, l'indice de réfraction du substrat n_s est très inférieur à l'indice de réfraction du milieu aqueux n_c , c'est-à-dire inférieur à 1,2. Il n'est possible de trouver un tel substrat qu'en utilisant des matériaux extrêmement poreux. Nous avons donc tenté d'intégrer une couche ultraporeuse de silice dans une structure guidante de biodétection.

III.1. PRINCIPE DU GUIDE D'ONDE (SYMETRIES CONVENTIONNELLE ET INVERSEE)

La configuration d'un guide d'onde plan conventionnel consiste en un film guidant (indice de réfraction n_F) encadré par un substrat (indice n_s) et un milieu couvrant (indice n_c). Le milieu couvrant est typiquement un échantillon aqueux à analyser (indice $\sim 1,33$). Les indices de réfraction sont choisis de telle sorte que $n_F > n_s$ et n_c . Un réseau de diffraction imprimé sur le film augmente la sensibilité dans le guide [103].

A certains angles d'incidence discrets α , la lumière peut être couplée et se propage alors par réflexion totale interne d'un bout à l'autre du film guidant (Figure 87). En dépit du fait qu'elle ne peut se propager dans les milieux autour, le profil transversal du mode lumineux guidé s'étend toutefois dans le substrat et le milieu couvrant : c'est ce qu'on appelle le champ évanescent.

²⁰ "Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel – Applications à des systèmes de biodétection et de microchauffage", Caroline Desfours, Thèse de Doctorat, Montpellier, 17 Décembre 2009.

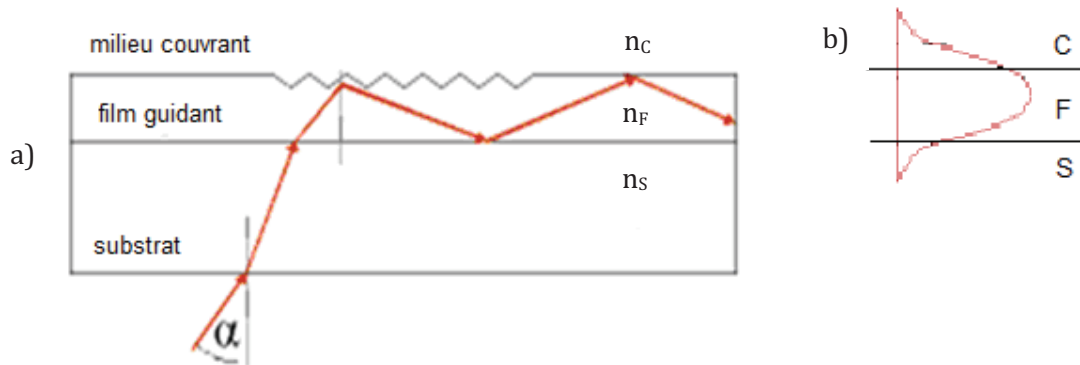


Figure 87 : Schéma du biocapteur : a) réflexion totale interne dans le film; b) profil transversal du mode lumineux : onde guidée dans F et onde évanescente dans C et S

En termes de détection, le champ évanescent dans le milieu couvrant est la partie la plus importante du mode lumineux, car il est très dépendant des changements de l'indice de réfraction, de l'absorbance ou de la fluorescence du milieu couvrant. Dans les biocapteurs connus, basés sur la détection de l'onde évanescente, il y a une limite fondamentale à la profondeur de pénétration du champ évanescent dans les milieux adjacents au film. Cette profondeur de pénétration est égale à la moitié de la longueur d'onde du faisceau laser He-Ne incident soit, dans notre cas, une profondeur de pénétration limitée à 300 nm environ. Au cours des cinq dernières années, les chercheurs ont commencé à utiliser des capteurs guides d'ondes optiques dans de nouveaux terrains de recherche biologique, notamment pour la détection de réactions impliquant des substances de tailles plus grandes (plusieurs dizaines de μm). Dans ce cas, la profondeur de pénétration dans le milieu couvrant devient un paramètre très important. Ainsi, le champ évanescent du milieu couvrant perçoit seulement la partie extrêmement proche des grandes particules donnant naissance à une réponse assez faible.

Récemment, R. Horvath a montré qu'un guide d'onde à symétrie inversée ($n_C > n_S$) capte de plus grandes substances biologiques dans son champ évanescent qu'un guide d'onde conventionnel ($n_C < n_S$) [104] (Figure 88).

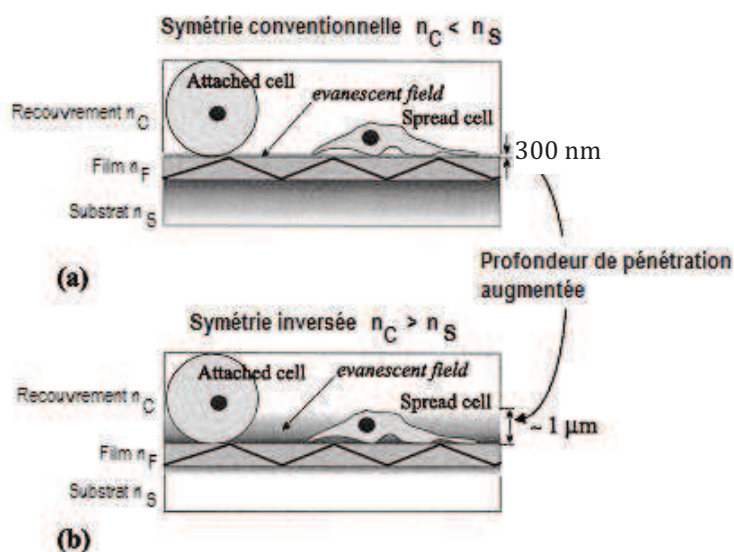


Figure 88 : Profondeur de pénétration du champ évanescent en fonction de la symétrie du guide [104]

L'idée repose sur le renversement de la symétrie des indices de réfraction des substrat-film-milieu couvrant [105]. L'indice de réfraction du film reste le plus grand mais l'indice de réfraction du substrat est inférieur à celui du milieu couvrant. Cette inversion se fait en intercalant entre le substrat de verre et le film une couche de silice ultraporeuse de faible indice de réfraction (Figure 89).

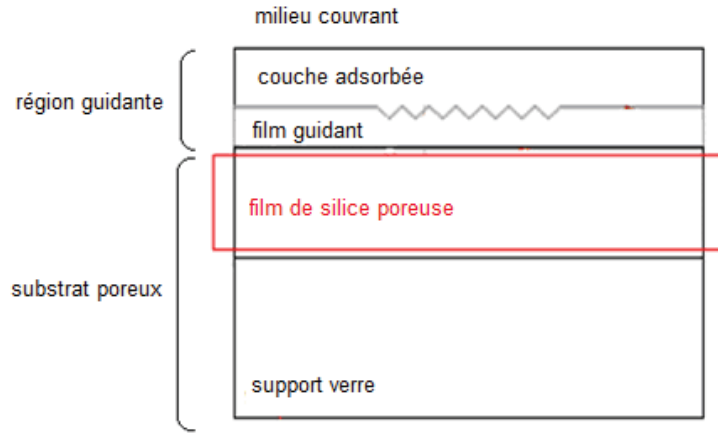


Figure 89: Structure du guide d'onde à symétrie inversée

Avec cette nouvelle configuration et simplement en choisissant l'épaisseur correcte du film guidant, il est possible d'ajuster la profondeur de pénétration du champ évanescent. De plus, les guides d'onde monomodes permettant la seule propagation des deux modes d'ordre zéro (polarisations transverse électrique TE (s) et transverse magnétique TM (p) de la lumière) sont les plus sensibles aux perturbations dans la couche adsorbée en surface du film guidant. Dans ces conditions, l'indice de réfraction effectif N du mode guidé est donné par l'équation du réseau (condition de couplage) [106]:

$$N = n_{\text{airy}} \sin \alpha_i + \frac{l\lambda}{\Lambda}$$

α_i est l'angle d'incidence du faisceau laser, l l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde et Λ la période du réseau.

La condition d'existence du mode dans le film pour un matériau diélectrique trois couches (interférences constructives) est [103, 107-110]:

$$\phi_3 = 2k_{z,F}d_F + \phi_{F,S} + \phi_{F,C} = 2\pi m$$

ϕ_3 est le décalage de phase total de l'onde sur une réflexion aller-retour entre les interfaces F-S et F-C.

Lorsqu'il y a adsorption d'une couche, on se trouve dans une configuration de quatre couches avec une nouvelle équation du mode :

$$\phi_4 = 2k_{z,F}d_F + \phi_{F,S} + \phi_{F,A,C} = 2\pi m$$

Le terme $\Phi_{F,A,C}$ correspond au déphasage supplémentaire dû à la couche adsorbée. Il est fonction de l'épaisseur d_A et de l'indice n_A de cette couche [111]. D'un point de vue du capteur, l'adsorption à la surface du film guidant provoquera une modification de la condition d'existence des modes TE et TM. Il en résultera un changement de l'indice effectif et donc de l'angle de couplage.

III.2. ELABORATION ET CARACTERISATION DE LA COUCHE ULTRAPOREUSE

III.2.a) Synthèse de la couche ultraporeuse

Je ne reviendrai ici ni sur l'obtention de gels par procédé sol-gel à partir du TEOS, ni sur le dépôt de couches minces que j'ai déjà détaillées précédemment. Je me limiterai à parler du cas particulier de l'obtention de couches ultraporeuses à pression atmosphérique. Cette synthèse a été réalisée sur la base des travaux de Deshpande, Smith et Brinker qui ont été les premiers à synthétiser ce type de couches de silice [112]. La catalyse du TEOS se fait en 2 étapes : la première en milieu acide (HCl 1M), à 70°C et reflux, la deuxième en milieu basique (NH₄OH 0,05M). Le sol est ensuite placé à 50°C. Il gélifie en 48h et est conservé pour un vieillissement de 48h supplémentaires afin de renforcer les propriétés mécaniques du réseau poreux.

L'étape clé consiste ensuite à retirer le solvant contenu dans le gel tout en maintenant l'intégrité du réseau solide et sa forte porosité. Comme on souhaite travailler à pression atmosphérique, il faut réduire au maximum la pression capillaire dont on sait qu'elle provoque un retrait important du gel [2]. Pour diminuer les contraintes capillaires, on peut réduire la tension de surface en changeant de solvant. De plus, pour éviter la condensation des groupements silanols, on peut, par un traitement chimique de surface, les remplacer par des groupements hydrophobes (silylation). Le TriMéthylChloroSilane (TMCS) est un agent de silylation bien connu qui permet de tapisser la surface de groupements Méthyl (CH₃) hydrophobes et non réactifs entre eux. Cependant, il n'est pas possible de tremper le gel dans le TMCS car celui-ci réagit avec l'eau résiduelle. Une série de lavages est donc nécessaire, d'abord dans l'éthanol puis dans l'hexane pour ôter l'eau contenue dans les pores. Le TMCS, utilisé pour la modification de surface, est stable avec le n-hexane qui possède par ailleurs une faible tension de surface, favorable à une baisse des contraintes capillaires.

Afin de déposer le gel en film mince, on le disperse ensuite dans l'hexane. On obtient ainsi une solution transparente et homogène dont on adapte la viscosité (10-15 cP) pour un dépôt par dip-coating. La vitesse de dépôt est comprise entre 0,5 et 1 cm/sec pour des épaisseurs de l'ordre de 1µm.

La silylation prend tout son sens lors du séchage du film au cours du dip-coating en évitant la condensation des silanols. Le gel se contracte lors de l'évaporation puis reprend sa dimension initiale. C'est ce qu'on appelle l'effet "springback". Il n'y a, en effet, aucune possibilité de formation de liaisons Si-O-Si puisque les groupements Si-OH ont été éliminés.

Enfin, pour augmenter la porosité de la couche ultraporeuse, on la traite thermiquement à 500°C pendant 1h pour éliminer les groupements organiques issus de la silylation. On atteint ainsi un volume poreux de plus de 75%.

III.2.b) Caractérisation texturale de la couche ultraporeuse

Les couches ultraporeuses ont été caractérisées par la technique d'ellipsométrie porosimétrique qui est une combinaison de deux techniques : une technique optique, l'ellipsométrie [113], et une technique de caractérisation de la porosité, l'adsorption-désorption de gaz [114]. On peut ainsi obtenir l'isotherme de sorption de la couche ultraporeuse c'est-à-dire la variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression relative (Figure 90). L'indice et la porosité du matériau sont reliés par l'équation de Lorentz-Lorenz [115].

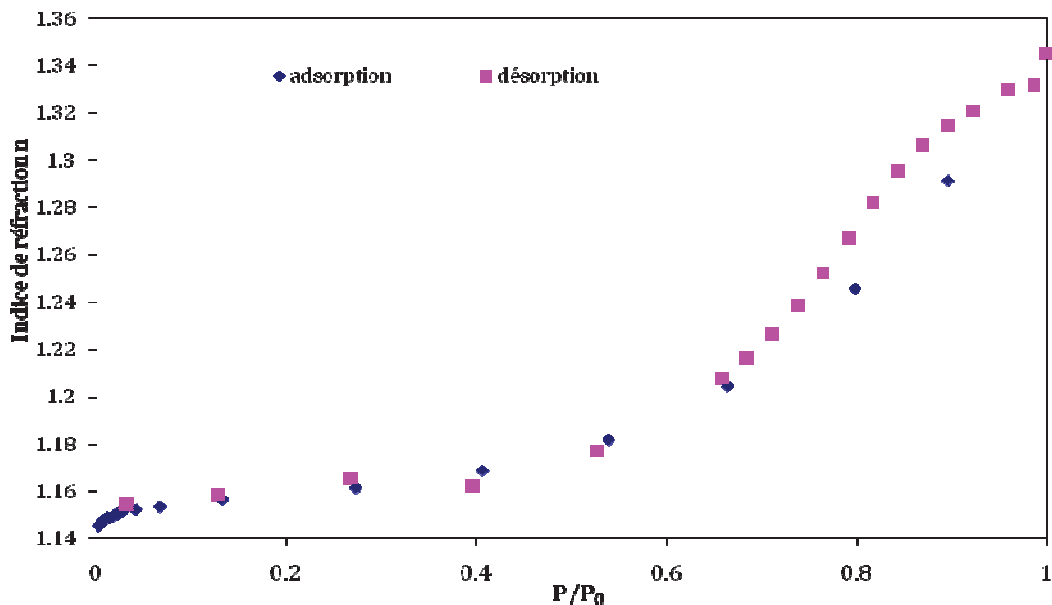


Figure 90 : Isotherme de sorption de la couche ultraporeuse (ellipsométrie porosimétrique)

La distribution en tailles de pores obtenue à partir de l'isotherme de désorption (Figure 91) nous montre un rayon poreux moyen centré sur $6,4 \pm 0,1$ nm, en bon accord avec les données de la littérature obtenues par une autre technique basée sur les ondes acoustiques de surface [116].

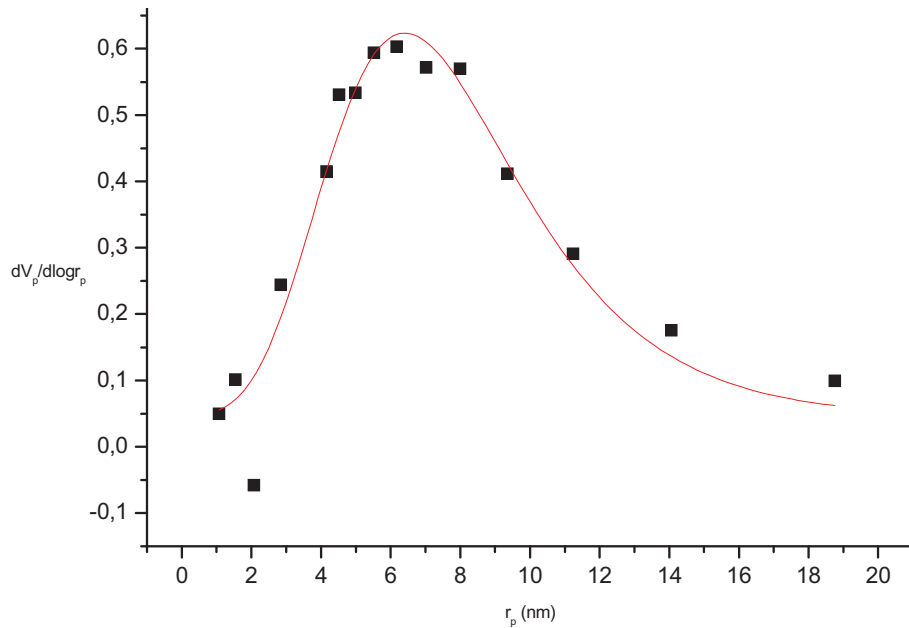


Figure 91 : Distribution en tailles de pores de la couche ultraporeuse

III.3. REALISATION ET CARACTERISATION DU GUIDE D'ONDE

La fabrication du guide d'onde peut être divisée en deux étapes : l'élaboration et le dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux puis le moulage du réseau de diffraction sur le film guidant. Toute la procédure se déroule en salle blanche.

1^{ère} étape : Dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux (Figure 92) :

Le matériau choisi pour le film guidant est le polystyrène (PS). En effet, R. Horvath a démontré l'efficacité de ce polymère lors de l'adsorption de polyélectrolytes en solution [117].

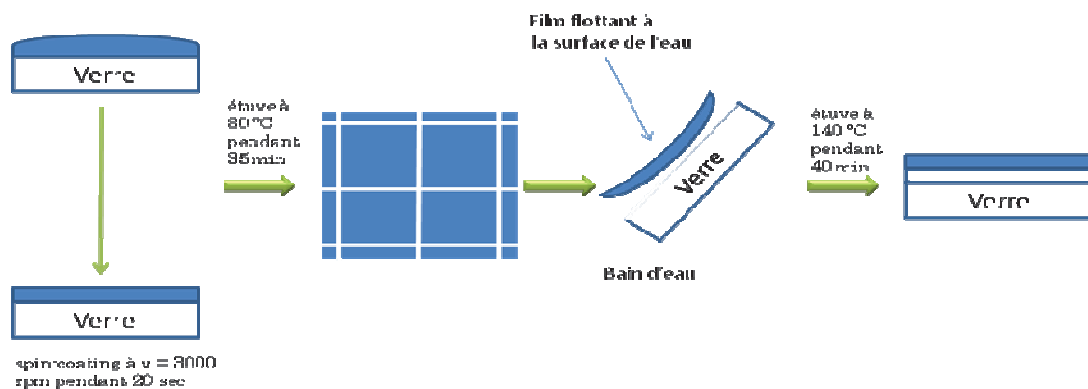


Figure 92 : Dépôt du film guidant sur le substrat ultraporeux [105]

Pour éviter le remplissage immédiat des pores par le PS, on utilise une autre technique que le dépôt direct du PS par spin-coating. C'est la méthode du dip-floating, qui consiste à créer un film de polystyrène flottant librement à la surface de l'eau (Figure 92). L'épaisseur requise pour guider des modes d'ordre zéro dans le film est comprise entre 150 et 300 nm [103]. Ce film est ensuite déposé

directement sur le substrat ultraporeux. La structure est ensuite traitée thermiquement à 140°C pour que le PS adhère complètement au support ultraporeux.

2^{ème} étape : Moulage du réseau de diffraction sur le film guidant (Figure 93)

Le réseau de diffraction est obtenu à partir de tampons en polydiméthylsiloxane (fournis par R. Horvath). Leur période est de 480 nm et leur profondeur varie de 30 à 70 nm pour une dimension de 2x12 mm². Le tampon est appliqué délicatement sur la structure de polystyrène sur couche ultraporeuse. Celle-ci est ensuite portée à 120°C pendant 30 minutes afin de ramollir le film de PS pour permettre la gravure du réseau (Figure 93).

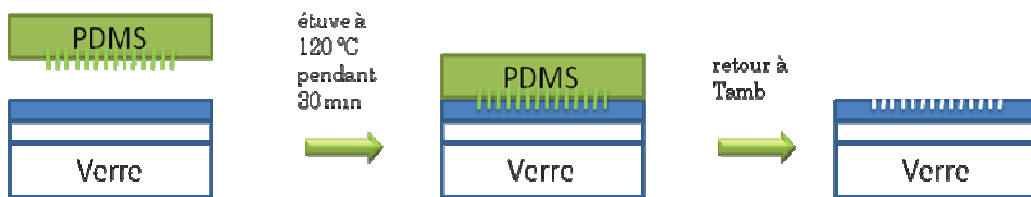


Figure 93 : Moulage du réseau de diffraction sur le film guidant [105]

Un exemple de structure finale du guide d'onde à symétrie inversée obtenu est donné sur la Figure 94.

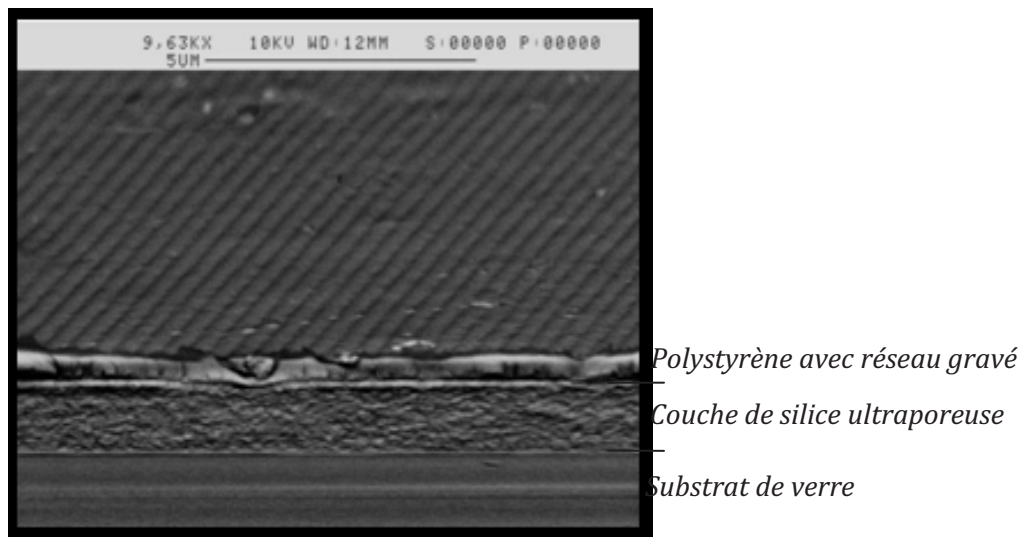


Figure 94 : Image MEB de la structure finale du guide d'onde à symétrie inversée

On observe très clairement trois zones distinctes : le film de PS avec le réseau de diffraction gravé en surface, le substrat de silice ultraporeuse et enfin le support en verre. La couche de PS a une épaisseur de 350 nm ± 20 nm et est déposée sur la silice ultraporeuse d'épaisseur 950 nm ± 10 nm.

III.4. UTILISATION DES GUIDES : APPLICATION A LA DETECTION DE BIOMOLECULES

Nous avons utilisé ce dispositif pour une application bien particulière des biomatériaux : la caractérisation de films multicouches de polyélectrolytes utilisés pour le recouvrement de surface d'implants dentaires. Les solutions utilisées sont :

- une solution tampon qui sert de référence,
- un polyélectrolyte cationique faible : la poly-L-Lysine (PLL),
- un polyélectrolyte cationique fort : le polyéthylèneimine (PEI) qui servira de couche favorisant l'adsorption des molécules injectées [111],
- un polyélectrolyte anionique : la caséine. Cette dernière est en effet utilisée par les dentistes pour former une couche de protection à la surface de la dent dans le but de complexer des ions calcium et phosphate, ce qui permet d'éviter l'apparition de caries.

Les structures multicouches résultent de l'interaction entre des polyélectrolytes de charge opposée. La construction de ces films se fait par dépôt couche par couche de chacun des polyélectrolytes constitutifs [118-121]. Le substrat chargé négativement est d'abord exposé à une solution de polyion de charge opposée (polycation). Les polycations s'adsorbent sur la surface et le surplus est éliminé par simple rinçage. Après rinçage, la surface n'est pas neutre mais chargée positivement : il y a surcompensation de charge lors de l'adsorption. Par conséquent, lorsque ce substrat est exposé à une seconde solution, contenant des polyanions, ceux-ci peuvent également interagir et s'adsorber sur la surface. Cette adsorption est à nouveau suivie d'une étape de rinçage et le signe de la charge de surface, à l'issue du rinçage, est de nouveau inversé. Des cycles consécutifs, alternant l'adsorption de polycations et de polyanions, permettent ainsi la croissance par étapes des architectures de polyélectrolytes. Grâce aux interactions électrostatiques entre les polyélectrolytes et le substrat, les films présentent généralement une bonne uniformité et une bonne adhésion sur le substrat.

III.4.a) Dispositif expérimental

Le spectromètre optique par guide d'onde utilisé ici a été fabriqué par F.F.J. Cuisinier (Figure 95). Le porte échantillon qui supporte le guide d'onde pivote, tandis qu'un faisceau laser fixe He-Ne (5 mW polarisé linéairement avec une longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm) monté sur un support réglable illumine, par réflexion sur un miroir, le réseau de diffraction (positionné au centre de la rotation).

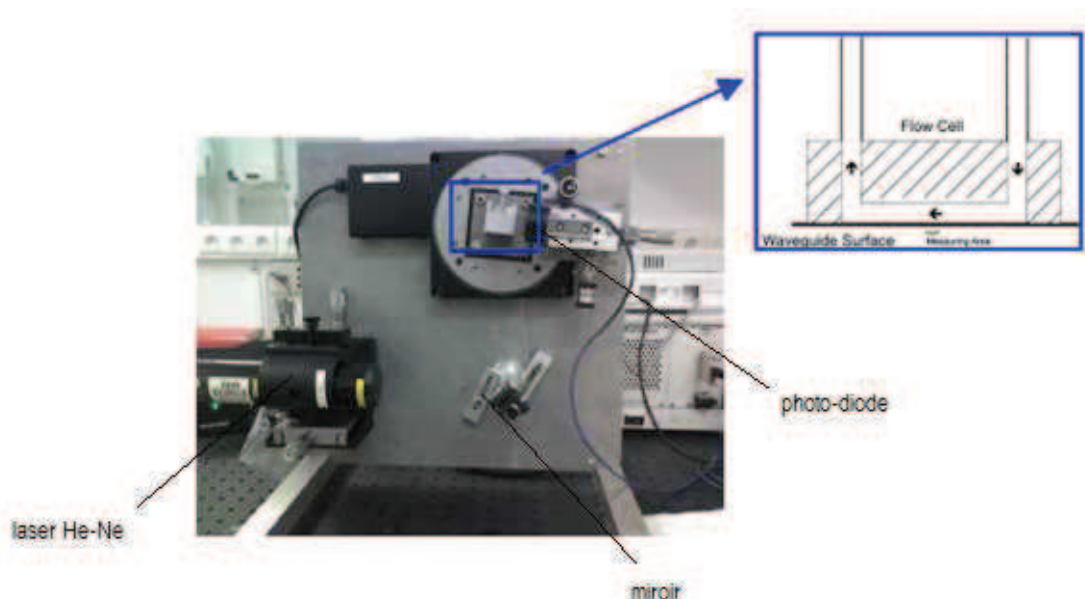


Figure 95 : Montage expérimental avec zoom sur la cellule de mesure

La lumière couplée est collectée aux extrémités du guide par des photodiodes. Elle est positionnée à 45° par rapport à la normale du guide afin d'exciter simultanément les modes guidés TE et TM. De cette manière, l'intensité est contrôlée en fonction de l'angle d'illumination α qui varie par rotation mécanique à l'aide d'un moteur pas à pas de haute précision (résolution angulaire de $0,00004^\circ$ sur une plage angulaire -10° ; $+10^\circ$). Une cellule de mesure avec des tubes connectés à une pompe péristaltique est positionnée sur le dessus du guide d'onde, ce qui rend possible le flux des liquides à la surface du guide. L'étanchéité de la cellule, qui a un volume interne de $27 \mu\text{L}$, est réalisée par un joint circulaire. Le guide d'onde a une dimension de $1,2 \times 0,8 \text{ mm}^2$.

III.4.b) Exemple d'expériences de détection

Au début de l'expérience, la solution tampon est injectée dans la cellule de mesure à débit constant jusqu'à ce que des valeurs constantes des angles de couplage soient atteintes (valeurs de référence pour la suite). L'expérience débute alors par injection du PEI dans la cellule. La réponse du guide se traduit par modification des angles de couplage. L'adsorption se poursuit jusqu'à ce que le signal obtenu soit stable. Un flux de solution tampon permet ensuite de rincer le PEI en excès. Les angles de couplage ne reviennent pas à leur position initiale, ce qui confirme la formation d'une couche de PEI sur le guide.

Après le rinçage, la caséine (CAS) est introduite dans la cellule et la photodiode enregistre un nouveau déplacement de l'angle de couplage qui prouve l'adsorption. Les solutions cationique (PLL) et anionique (CAS) sont ainsi adsorbées en alternance jusqu'à atteindre 6 bicouches. Au fur et à mesure de l'expérience, les intensités diminuent. A partir de la 7^{ème} injection de caséine, les déplacements des pics

enregistrés sont relativement faibles. La Figure 96 montre la variation de l'indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des différentes injections dans la cellule :

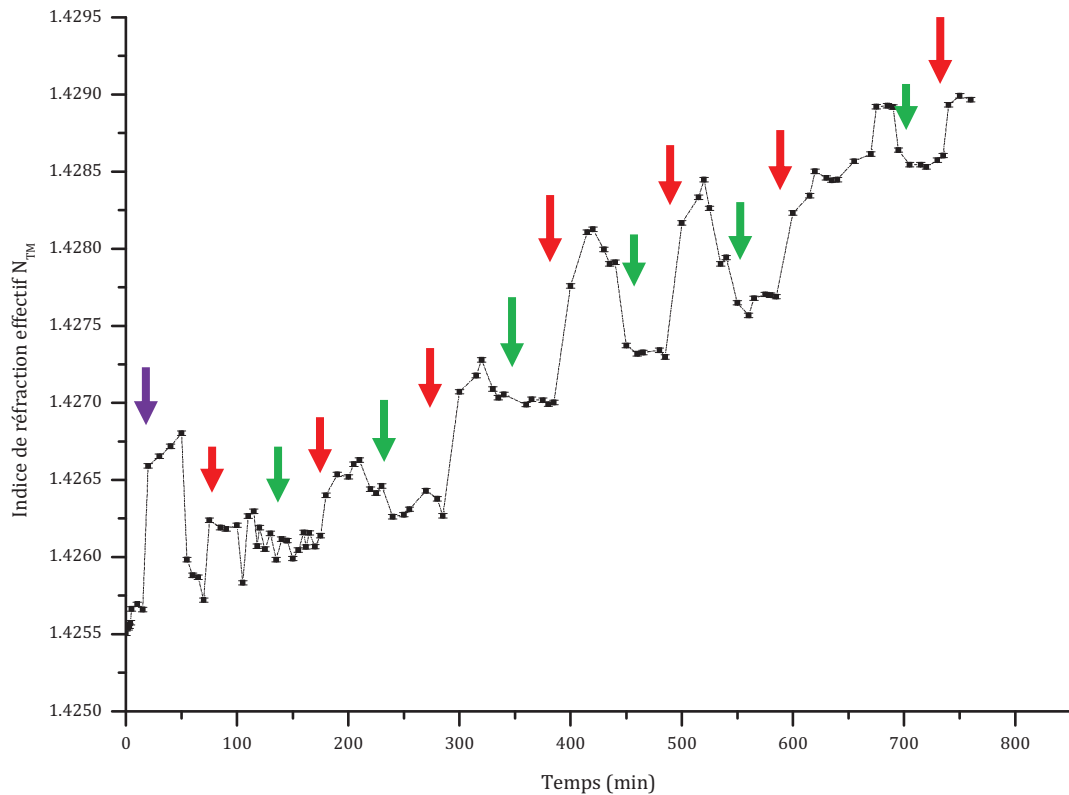


Figure 96 : Indice de réfraction effectif N_{TM} en fonction des injections ($\downarrow$ = PLL, $\downarrow$ = CAS et $\downarrow$ = PEI)

On voit que l'injection de la solution de PEI (flèche violette) provoque une nette augmentation de N_{TM} . Par la suite, on observe que chaque injection de caséine (flèches rouges) provoque une augmentation conséquente de N_{TM} indiquant ainsi l'adsorption sur la surface des micelles de caséine. L'injection de la PLL (flèches vertes) provoque une légère diminution de N_{TM} conformément à ce qui est décrit dans la littérature [111].

III.5. CONCLUSION

Ce travail a permis d'élaborer une couche ultraporeuse à pression atmosphérique et température ambiante et dont les caractéristiques en termes d'indice de réfraction ($<1,2$) et d'épaisseur ($\sim 1\mu\text{m}$) sont compatibles avec la réalisation d'un guide d'onde à symétrie inversée. Grâce à la technique de "dip-floating", une couche guidante de PS a pu être déposée puis imprimée d'un réseau de diffraction. Les résultats des premières expériences sont très prometteurs. Notre guide est en effet fonctionnel pour le suivi in-situ du dépôt d'un film multicouches PEI-(CAS-PLL)₆. L'analyse des données a également permis de déterminer l'indice et l'épaisseur des couches adsorbées à l'aide de l'équation du mode 4 couches.

Chapitre 3

Travaux en cours

Travaux en cours concernant les matériaux ultraporeux

1. ETUDE DE GELS COMPOSITES SILICE-AEROSIL-WOLLASTONITE POUR CAPTER LE CO₂

La thèse de Liz ANEZ-BORGES s'inscrivait dans une démarche d'utilisation des matériaux aérogels pour le développement durable (séquestration du carbone). Le nouveau projet PCP en collaboration avec le Vénézuéla, accepté en 2011 ("*Matériaux Nanostructurés pour un développement durable*") est la suite logique de cette démarche.

En effet, l'élimination ou la gestion des gaz tels que le CO₂ ou le H₂S est un enjeu primordial pour le pays dont l'exploitation du pétrole et l'industrie minière constituent un intérêt économique majeur. Pour ces 2 types de gaz, il est possible de les confiner, stocker ou transformer par réactions chimiques dans des matériaux solides présentant une grande surface spécifique et une grande capacité d'absorption. Les aérogels de silice composites s'inscrivent dans cette catégorie.

Les solutions actuellement à l'étude pour obtenir des vitesses élevées de transformation du CO₂ en carbonates mettent en jeu des matériaux contenant des cations divalents comme la wollastonite (CaSiO₃) ou des silicates multi oxydes en solution [122,123]. Dans le cas de la capture de CO₂ par la wollastonite, la vitesse de réaction est notablement améliorée si les particules de wollastonite sont de petites tailles (quelques dizaine de nanomètres), dispersées de manière homogène dans une matrice présentant une grande surface spécifique [124]. Une structure gel encapsulant les particules de wollastonite pourrait être une solution puisque la matrice gel favoriserait la dispersion de la wollastonite et augmenterait la surface spécifique et donc la surface d'échange pour la formation des carbonates.

C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans le cadre de la thèse de Lizmarihen Larreal, en cotutelle entre l'Université del Zulia (LSD) de Maracaïbo (encadrants Liz Anez et Juan Primera) et l'Université Montpellier 2 (LCC-SMC : encadrants S. Calas, Thierry Woignier) : "*Carbonatation du CO₂ dans les composites silice-Aerosil-Wollastonite*". La wollastonite sera incorporée lors de la synthèse du gel composite et les caractéristiques poreuses (surface spécifique, volume poreux, perméabilité) et mécaniques seront mesurées en fonction du taux d'incorporation en CaSiO₃. Les meilleurs compromis (perméabilité, surface accessible et résistance mécanique) de ces nouveaux milieux poreux seront ensuite testés comme matériaux pour la séquestration du CO₂.

2. LES MATERIAUX ULTRAPOREUX POUR L'ISOLATION THERMIQUE

L'une des importantes propriétés des matériaux ultraporeux que sont les aérogels est leur très faible conductivité thermique qui en fait d'excellents isolants thermiques.

Leur texture à forte porosité, essentiellement mésoporeuse, bloque quasiment le transport de chaleur par convection. Comme le squelette solide est lui-même très mauvais conducteur, la conductivité thermique totale est extrêmement faible (entre 10 et 20 mW.m⁻¹.K⁻¹ pour les aérogels de silice), inférieure à celle de l'air qui est d'environ 25 mW.m⁻¹.K⁻¹ [125].

Cette propriété d'isolation trouve des applications dans différents secteurs dont deux, très différents, auxquels je suis amenée à m'intéresser particulièrement au travers de plusieurs projets. Le premier secteur, très récent pour l'utilisation des ultraporeux, concerne un domaine particulier de la microélectronique : la fabrication de micro-générateurs pyroélectriques. Le second, bien plus largement étudié et pour lequel les enjeux économiques sont très importants est le domaine du bâtiment.

2.1. ISOLATION THERMIQUE DES DETECTEURS PYROELECTRIQUES AERO- π (2008) ET μ GENE- π "μgénérateurs pyroélectriques à base de substrats nanostructurés" (2010) : PROJETS FINANCES PAR LE CONSEIL SCIENTIFIQUE DE L'UM2.

Ces deux projets sont en collaboration avec Philippe Combette de l'équipe Microcapteurs Thermomécaniques et Electronique Associée (MITEA) de l'IES (UMR 5214).

L'équipe MITEA est spécialisée dans le domaine des couches minces ou semi-épaisses de matériaux piézoélectriques et pyroélectriques tels que l'Oxyde de Zinc (ZnO), le Tantalate de Lithium (LiTaO₃) ou le Titanate de Plomb (PbTiO₃). Ces dépôts sont associés à des électrodes constituées également d'empilements de couches Pt/TiO_x ou Pt/TaO_x par exemple. Les performances des matériaux obtenus sont très prometteuses et permettent d'envisager beaucoup d'applications dont les micro-générateurs pyroélectriques.

La sensibilité de l'élément pyroélectrique dépend intimement de l'isolation du capteur et de son environnement. Classiquement, cette isolation se fait par l'intermédiaire de micro-piliers qui suspendent l'élément au-dessus du substrat (technique du "bump-bonding"). Cette étape est très délicate et génère souvent la destruction des éléments actifs du dispositif. Ainsi les problèmes techniques de cette technologie conduisent à un niveau de production faible et un coût élevé.

L'idée de base de ces deux projets est donc de développer un système de détection thermique utilisant des éléments pyroélectriques isolés thermiquement par des aérogels de très faible conductivité thermique.

Le premier projet (Aéro- π - Appel à projet du Conseil Scientifique 2008) nous a permis de montrer la faisabilité de tels systèmes : couches pyroélectriques déposées sur un aérogel massif et d'étudier les différents paramètres de fabrication.

Le deuxième projet (μ GENE- π - Appel à projet du Conseil Scientifique 2010 : *μ -générateurs pyroélectriques à base de substrats nanostructurés*), qui est actuellement en cours, nous permet d'avancer sur la fabrication de ces micro-générateurs en optimisant l'isolation du système et en comparant quantitativement l'influence de la présence des aérogels sous la structure pyroélectrique par rapport à une configuration classique.

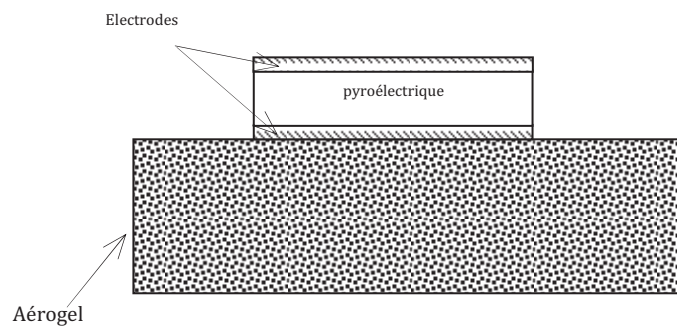


Figure 97 : Représentation simplifiée d'un microgénérateur pyroélectrique

2.2 MATERIAUX NANOSTRUCTURES A BASE DE SILICE ET/OU CELLULOSE POUR SUPERISOLANTS THERMIQUES

Dans les pays industrialisés, le secteur du bâtiment demeure l'un des plus énergivores. Aussi, durant la dernière décennie, une politique active de recherche et développement de nouveaux isolants thermiques très performants appelés *superisolants* a été engagée à l'échelle internationale. A l'échelle française, les programmes ADEME/PUCA « Bâtiment 2010 » puis ANR-PREBAT et maintenant ANR-HABISOL se sont efforcés de soutenir des études R&D en ce sens. Actuellement, l'essentiel des travaux s'est concentré sur les silices nanostructurées. Les matériaux obtenus sont thermiquement très performants et sont donc intensivement étudiés comme âme de panneaux isolants sous vide (PIV). Utilisées à pression atmosphérique ou sous vide, ces silices restent toutefois mécaniquement très fragiles, ce qui constitue un frein majeur au développement de techniques d'isolation thermique du bâtiment basées sur leur utilisation. De l'avis des spécialistes, une des solutions prometteuses réside

dans leur hybridation organique. Cependant, il n'existe pas à l'heure actuelle de structures organiques suffisamment performantes hors de la sphère pétrochimique (polyuréthane, polycyclopentadiène, ...).

L'enjeu environnemental associé au développement d'isolants plus performants que ceux utilisés aujourd'hui dans le domaine du bâtiment est primordial. Il est en effet important de participer à la limitation des consommations énergétiques et des émissions de gaz à effet de serre en proposant d'améliorer la résistance thermique des enveloppes opaques du bâtiment sans accroître démesurément l'épaisseur des composants. Il s'agit également de développer des matériaux facilement recyclables avec un impact limité voire nul sur l'environnement dès leur phase d'élaboration.

Parallèlement à ces divers aspects, la demande de produits écologiques *verts* (*bio-* ou *agro-sourcés*) est de plus en plus marquée. Le secteur du bâtiment ne déroge pas à cette règle. Il est important de noter qu'actuellement, aucun développement de tels superisolants n'est en cours.

Du point de vue énergétique, les deux projets en cours actuellement NANOCEL et SILICA-CELL s'intègrent très clairement dans le contexte environnemental décrit précédemment car ils proposent un élément de solution permettant de contribuer au développement des superisolants thermiques pour le bâtiment.

Ces projets comportent une dimension environnementale très affirmée, en allant puiser leur source dans les *matériaux renouvelables*. En effet, la cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre. Outre le renforcement mécanique attendu, le recours à cette matière, biocompatible et biodégradable, permet d'apporter aux systèmes actuellement envisagés de multiples points positifs supplémentaires qui vont de la réduction du coût de l'isolant à la valorisation de la biomasse en passant par la réduction de la toxicité potentielle et l'accroissement de l'éco-compatibilité.

2.2.a) Matrices cellulosiques nanostructurées pour superisolants thermiques : Projet ANR-HABISOL NANOCEL

Le projet NANOCELL, débuté depuis janvier 2010, s'inscrit dans l'axe 2 de l'appel HABISOL intitulé « Concepts en rupture sur quelques briques technologiques-clés ». Il cible plus précisément le sous-thème 2.1 axé sur les "Superisolants". Ce projet réunit 8 partenaires : ARMINES/MINES ParisTech/CEP (porteur du projet), ARMINES/MINES ParisTech/CEMEF, le L2C-SMC (Université Montpellier 2), le CETHIL (INSA Lyon), le CEA (LFSM Marcoule), le CSTB (Grenoble), la société NEOTIM (Albi) et EDF (Moret sur Loing).

Nous travaillons à l'élaboration d'une matrice cellulosique nanostructurée très isolante, dès la pression atmosphérique, apte à être utilisée pour le renforcement mécanique, à bas coût et à faible impact environnemental.

La première partie du projet vise à créer les matrices cellulosiques nanostructurées puis à les caractériser structuralement, thermiquement, hydriquement, mécaniquement,... Dans une seconde partie, elles seront testées comme matrices de liantage de silices superisolantes divisées pour l'enveloppe du bâtiment.

Pour atteindre l'objectif scientifique visé, nous avons décidé de suivre un procédé en deux étapes basé sur le séchage au CO₂ supercritique d'un gel cellulosique nanostructuré. Deux voies de synthèse sont d'abord explorées selon que les gélifications sont conduites avec de la cellulose pure ou avec des dérivés cellulosiques. Ces deux voies seront ensuite couplées.

2.2.b) Elaboration et étude de nouveaux superisolants thermiques à base de silice et de cellulose nanostructurées pour l'enveloppe du bâtiment : Projet ADEME SILICA-CELL

Le consortium du projet Silica-Cell regroupe 3 partenaires : ARMINES/MINES ParisTech/CEP et CEMEF (porteur du projet), PCAS (Groupe Français spécialisé dans la conception, le développement, la fabrication et la commercialisation de produits de chimie fine, Longjumeau) et le L2C-SMC (Université Montpellier 2).

Le projet a débuté en janvier 2011. Son objectif est double. Il s'agit dans un premier temps de démontrer la faisabilité de l'élaboration de matériaux nanostructurés à base de silice et de cellulose, légers, monolithiques et mécaniquement résistants et dans un deuxième temps, d'atteindre des niveaux de conductivité thermique compatibles avec l'application visée.

Pour ce faire, nous proposons deux voies d'élaboration parallèles respectivement centrées sur les matériaux composites et hybrides. Compte-tenu du caractère relativement amont du projet, le séchage supercritique est utilisé comme procédé de référence pour faire exister cette nouvelle génération de superisolants.

Travaux en cours concernant les couches hybrides organiques-inorganiques

ETUDE DE COUCHES TRANSPARENTES A 1,55 MICRONS POUR APPLICATION TELECOM

Ces travaux de recherche se situent dans le cadre de la thèse de Saly Yaacoub : *"Etude de couches hybrides organiques-inorganiques photopolymérisables transparentes à une longueur d'onde de 1,55µm. Application à la fabrication de composants optiques intégrés pour application télécom"*, thèse en cotutelle entre l'Université Montpellier 2 et l'Université Libanaise de Beyrouth.

L'efficacité des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour des applications en optique intégrée a maintenant été largement démontrée. La première génération de matériaux dont la polymérisation organique se faisait par voie radicalaire était efficace mais présentait plusieurs inconvénients majeurs. Les travaux de thèse de Jihane Jabbour que j'ai développés dans le paragraphe II du Chapitre 2 ont montré la résolution de ces problèmes par l'étude d'une nouvelle composition basée sur une polymérisation organique de type cationique. Un problème crucial subsiste cependant : une trop forte atténuation à 1,55µm. Nous avons mis en évidence que ce phénomène était lié essentiellement à la présence de groupements OH et plus faiblement aux groupements CH aliphatiques. Des voies de recherche ont été proposées pour réduire ces groupements. De plus, la complexité sans cesse croissante des circuits optiques oblige l'utilisation de la technique d'insolation par faisceau Laser à très grande vitesse, ce qui impose aux matériaux une très grande cinétique de photopolymérisation.

Nous avons donc décidé, parallèlement à l'amélioration de la 2^{ème} génération de matériaux, de travailler également très en amont en considérant un nouveau précurseur, moins générateur de groupements OH et avec intrinsèquement le moins possible de CH aliphatiques. La démonstration étant faite de l'efficacité de la polymérisation cationique, le travail porte sur l'étude d'une troisième génération de matériaux photopolymérisables cationiques à faible quantité des groupements impliqués dans l'atténuation et à très forte réactivité. De plus, afin de baisser les coûts de fabrication, il est très intéressant d'utiliser une longueur d'onde sortant du domaine de l'UV classiquement utilisé. Nous proposons donc de concevoir un matériau photopolymérisable dans le bleu.

Le travail bibliographique a déjà permis à Saly Yaacoub de proposer deux types de précurseurs alcoxydes pertinents pour son étude. Ces précurseurs n'existant pas dans le commerce, nous avons initié une collaboration avec le Professeur Ahmad Mehdi de l'Institut Charles Gerhard de l'Université Montpellier 2 pour le développement de ces précurseurs. Les premiers résultats obtenus sur ces précurseurs semblent très prometteurs.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Woignier, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1984.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "*Sol-Gel Science*", Acad. Press Inc. New-York, 1990.
- [3] J. Primera Ferrer, *Thèse de Doctorat*, Université Montpellier 2, 2002.
- [4] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *J. Mater. Science*, 17 (1982) 3371.
- [5] R.D. Shoup, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 3 (1976) 63.
- [6] L.L. Hench, D.R. Ulrich "*Science of ceramic chemical processing*", Eds. Wiley (1986) 52.
- [7] A.J. Vega, G.W. Scherer, *J. Non Cryst. Solids*, 111 (2/3) (1989) 153.
- [8] A.M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Non Cryst. Solids*, 143 (1992) 1.
- [9] M. Prassas, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1981.
- [10] T. Woignier, *Habilitation à Diriger les Recherches*, Université Montpellier 2, 1993
- [11] S. S Kistler, *Nature* 127 (1931) 741.
- [12] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, *J. Mater. Science* 19 (1984) 1656.
- [13] S. J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, *Adv. Coll. Int. Sci.* 5 (1976) 245.
- [14] J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, *J. Mater. Science* 25 (1990) 3111.
- [15] T. Woignier, J. Phalippou, M. Prassas, *J. Mater. Science* 25 (1990) 3118.
- [16] J. Fricke, in "*Aerogels : Proceedings of the 1rst Int. Symposium*" Würzburg, edited by J. Fricke (Springer, Berlin, 1986).
- [17] T. Woignier, J. Pelous, R. Vacher, E. courtens, *J. Non Cryst. Solids*, 95/96 (1987) 1197.
- [18] M. Gronauer, A. Kadur, J. Fricke, in "*Aerogels : Proceedings of the 1rst Int. Symposium*" Würzburg, edited by J. Fricke (Springer, Berlin, 1986)
- [19] G. Poelz, in "*Aerogels : Proceedings of the 1rst Int. Symposium*" Würzburg, edited by J. Fricke (Springer, Berlin, 1986).
- [20] S. Henning, L.S. Swenson, *Phys. Scripta* 23 (1981) 63.
- [21] G. Pajonk, *Appl. Catal.* 72 (1991) 217.
- [22] J. Phalippou, G.W. Scherer, T. Woignier, D. Bourret, R. Sempere, *J. Non Cryst. Solids*, 186 (1995) 64.
- [23] J. Bouaziz, T. Woignier, D. Bourret, R. Sempere, *J. Non Cryst. Solids*, 82 (1986) 225.
- [24] D. Bourret, *Procédé sol-gel : précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques*", vol. 1, La Grande Motte (1989) 165.
- [25] I. Beurroies, *Thèse de Doctorat*, Université Montpellier 2, 1995.
- [26] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, *J. Mater. Science* 10 (1995) 1.
- [27] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non Cryst. Solids*, 186 (1995) 321.
- [28] G.W. Scherer, D. M. Smith, X. Qiu, J. Anderson, *J. Non Cryst. Solids*, 186 (1995) 316.
- [29] L. Duffours, *J. Non Cryst. Solids*, 194 (1996) 283.
- [30] F. Orgaz, H. Rawson, *J. Non Cryst. Solids* 82 (1986) 57.
- [31] R.V. Adams, *Phys. and Chem. of Glasses* 2 (1961) 39.
- [32] J.H. Anderson, L.A. Wickersheim, *Surface Science* 2 (1964) 252.

- [33] T. Woignier, J. Phalippou, *Riv. Della Staz. Sper. Del Vetro* 5 (1984).
- [34] D. Michel, *Surface Science* 72 (1978) 342.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [36] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [37] D.M. Smith, G.W. Scherer, J.M. Anderson, *J. Non Cryst. Solids* 188 (1995) 191.
- [38] A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, 5th Edition, Wiley, New-York, 1990.
- [39] G.W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (7) (1991) 1523.
- [40] R. Pirard, *Thèse de Doctorat*, Université de Liège, 2000.
- [41] C. Alié, R. Pirard, J.P. Pirard, *J. Non Cryst. Solids* 292 (2001) 138.
- [42] G.W. Scherer, R.M. Swiatek, *J. Non Cryst. Solids* 113 (1989) 119.
- [43] R. Gilliland, F. Baddour, G.P. Perkinson, K.J. Sladek, *Ind. Eng. Chem* 13 (2) (1974) 95.
- [44] H. Rhim, S.T. Hwang, *J. Coll. End Int. Sci.* 52 (1975) 174.
- [45] S. Toky, T. Miyashita, T. Takeuchi, et al *J. Non-Cryst. Solids* 110, (1998) 479.
- [46] M. Lamy. *Diplôme d'Etudes Approfondies*, Université Montpellier 2, 1997.
- [47] K. Wada, *Adv. Soil. Sci.* 2 (1985) 174.
- [48] J. Boudot, B. Bel Hadj, T. Chone, *Soil Biol. Biochem.* 18 (1986) 457.
- [49] T. Woignier, G. Pochet, H. Doumenc, P. Dieudonné, L. Duffours, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 41 (2007) 5.
- [50] Y. Yasuhisa, J. Karube, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 151 (1999) 43.
- [51] J. Poulenard, F. Bartolli, G. Burtin, *Eur. J. Soil Sci.* 53 (2002) 563.
- [52] L. Denaix, I. Lamy, J. Bottero, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 158 (1999) 315.
- [53] C. Mizota, L. Van Reewijk, *Soil Monograph N°2, International Soil Reference and Information Center* 185 (1989) Wageningen – Holland.
- [54] P. Etienne, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1993.
- [55] F. Bissuel, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1996.
- [56] M. Oubaha, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 2003.
- [57] B. Wang, G.L. Wilkes, *Pure Appl. Chem* 31 (1994) 249.
- [58] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart, G. Wagner, *A. C. S* 30 (1994) 347.
- [59] E.P. Plueddemann in *Silane Coupling Agents*, Plenum Press New-York (1982).
- [60] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, *Mat. Sci. and Eng. R36* (2002) 47.
- [61] G.M. Pharr, W.C. Oliver, *MRS Bull.* 7 (1992) 28.
- [62] J.W. Hutchinson, Z. Suo, *Adv. Appl. Mech.* 29 (1992) 63.
- [63] S. de Monredon, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, 2004.
- [64] F.D. Osterholz, E.R. Pohl, in *Silanes and Others Couplings Agents*, Utrecht (1992) 119.
- [65] S. Paulussen, R. Rego, O. Goossens, D. Vangeneugden, K. Rose, *Surf. & Coating Tech.* 200 (2005) 672.
- [66] J. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, *Journal de Tribologie* 106 (1984) 43.
- [67] I. N. Sneddon, *Int. Journal Mater. Res.* 7 (1965) 47.
- [68] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Mater. Res.* 7 (1992) 1564.

- [69] M.F. Doerner, W.D. Nix, *Journal of Mater. Res.* 1 (1986) 601.
- [70] D. Broek, in *Elementary Engineering Fracture and Mechanics*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.
- [71] J. Malzbender, G. de With, *J. Non-Cryst. Solids* 51 (2000) 265.
- [72] D.B. Marshall, B.R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.* 60, (1977) 86.
- [73] B. R. Lawn, in *Fracture of Brittle Solids* Cambridge University Press, London 1993, p378.
- [74] X. Li, D. Diao, B. Brushnan, *Acta Mater.* 45 (1997) 4453.
- [75] A. Ferchichi, S. Etienne-Calas, P. Etienne, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 712.
- [76] L.G. Rosenfeld, J.E. Ritter, T.J. Lardner, M.R. Lin, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 3291.
- [77] J.W. Hutchinson, Z. Suo, *Adv. Appl. Mech.* 92 (1992) 63.
- [78] J. Douce, J.P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro, A. Jimenez, *Thin Solids Films* 466 (2004) 122.
- [79] G. Maurel, *Thèse de doctorat*, Université Paul Sabatier Toulouse, 1990.
- [80] D. Gloge, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 23 (1) (1975) 106.
- [81] J. Porque, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1998.
- [82] P. Lecoy, *"Telecoms sur fibres optiques"*, 2^{ème} édition (1997).
- [83] K. Tsujikawa, T. Tajima, J. Zhou, *Optical Fiber Technology* 11 (2005) 319.
- [84] S. Calas, *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 1997.
- [85] J.M. Abadie, N.K. Chia, F. Boek, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 1587.
- [86] E.K. Kim, N.A. Stacey, B.J. Smith, M.D. Dickey, S.C. Johnson, B.C. Trinquet, C.G. Wilson, *J. Vac. Sci. Tech. B* 22 (1) (2004) 131.
- [87] J.V. Crivello, U. Varlemann, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 2473.
- [88] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New-York, 1979.
- [89] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou, *"Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics"* John Wiley & sons (1988) 133.
- [90] R. Winter, J.B. Chan, R. Frattini, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1988) 214.
- [91] S.R. Akhtar, J.V. Crivello, J.L. Lee, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 4222.
- [92] C. Decker, *Polym. International* 45 (1998) 133.
- [93] S.K. Rajaraman, W.A. Mowers, J.V. Crivello, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* 37 (1999) 4007.
- [94] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"*, Academic Press, 1964.
- [95] M.C. Martin, *A compilation of extra information about FTIR Spectroscopy an IR Material*, <http://infrared.als.lbl.gov/index.html>.
- [96] K.H. Wu, C.M. Chao, C.J. Yang, T.C Chang, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2917.
- [97] G. Orcel, J. Phalippou, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* 88 (1986) 114.
- [98] H.A. Benesi, A.C. Jones, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 179.
- [99] J.B. Peri, *J. Phys.* 70 (9) (1966) 2937.
- [100] H. Schmidt, B. Seiferling, *Mat. Res. Proc. Symp.* 73 (1986) 739.
- [101] M. Feuillade, *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, 2005.
- [102] R. Horvath, L.R. Lindvold, N.B. Larsen, *Appl. Physics B* 74 (2002) 383.

- [103] P.K. Tien, *Reviews of Modern Physics* 49 (1977) 361.
- [104] R. Horvath, H.C. Pedersen, N. Skivesen, D. Selmeczi, N.B. Larsen, *Appl. Physics Letters* 86 (2005) 111101.
- [105] R. Horvath, H.C. Pedersen, N. Skivesen, C. Svanberg, N.B. Larsen, *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005) 1260.
- [106] K. Tiefenthaler, W. Lukosz, *J. Opt. Soc. Am. B* (1989) 6.
- [107] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge, 1999.
- [108] L. Ward, *The optical constant of Bulk Materials and Films*, New-York, 1988.
- [109] D. Marcuse, *Theory of Dielectric Optical Waveguides*, New-York, 1991.
- [110] P.K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1970) 1325.
- [111] C. Picart, C. Gergely, Y. Arntz, J.C. Voegel, P. Schaaf, F.J.G. Cuisinier, B. Senger, *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2004) 553.
- [112] R. Deshpande, D. M. Smith, C. J Brinker, *Chem. Abstract* 122 (1995) 171104b.
- [113] C. Defranoux, J.P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.L. Stehlé, J. H. Lecat, B. Castellon, *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, R6490.
- [114] P. Llewellyn, J. Rouquerol, L. Luciani, R. Denoyel, F. Rouquerol, *Techniques de l'Ingénieur*, 2003, P1050.
- [115] V. Rouessac, R. Coustel, F. Bos, J. Durand, A. Ayral, *Thin Solid Films* 495 (2006) 232.
- [116] S.S. Prakash, C.J. Brinker, A.J. Hurd, *J. Non-Cryst. Solids* 190 (1995) 264.
- [117] R. Horvath, H.C. Pedersen, F.J.G. Cuisinier, *Appl. Physics Letters* 88 (2006) 111102.
- [118] F. Meyer, *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 2006.
- [119] J.J Ramsden, Y.M. Lvov, G. Decher, *Thin Solid Films* 254 (1995) 246.
- [120] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, *Colloids and Surfaces A* 146 (1999) 337.
- [121] G. Ladam, C. Gergely, B. Senger, G. Decher, J.C. Voegel, P. Schaaf, F.J. Cuisinier, *Biomacromol.* 2000.
- [122] J.J.W. Huijgen, G.J. Witkamp, N.J. Comans, *Chemical Engineering Science* 52 (2006) 4242.
- [123] C.Y. Tai, W.R. Chen, S.M. Shih, *AIChE Journal* 52 (2006) 292.
- [124] A. Santos, J.A. Toledo-Fernandez, R. Mendoza-Serna, L. Gago-Duport L, N. De la Rosa-Fox, M. Pinero, L. Esquivias, *Ind. Eng. Chem Res.* 46 (2007) 103.
- [125] J. Fricke, *J. Non Cryst. Solids* 147 et 148 (1992) 356.

QUELQUES PUBLICATIONS...



ELSEVIER

Journal of Non-Crystalline Solids 225 (1998) 215–219

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Textural properties of densified aerogels

S. Calas^{*}, R. Sempéré

Laboratoire des Verres, UMR CNRS 5587, Université Montpellier II-Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier cedex 5, France

Abstract

Silica aerogels were subjected to isostatic pressure using a Hg porosimeter. Nitrogen adsorption experiments were performed to estimate specific surface area, porous volume and pore size distribution. In a same way, gas permeability measurements have been carried out. During the first stages of compression, the specific surface area seems to be constant. The difference between the total pore volume and that measured by the BJH method (using the desorption part of the isotherm) is less important in compressed aerogels than in sintered ones. Permeability decrease with densification is faster in partially compressed aerogels. This behavior is correlated to disappearance of largest pores and has been associated to the evolution of the pore size distribution which evolves toward smaller pore diameters. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Silica aerogels; Permeability; Adsorption

1. Introduction

It is well established that isostatic pressure applied using a Hg porosimeter allows aerogel densification [1–3]. The small pore size does not permit mercury intrusion. Consequently, aerogel is compressed and for a given pressure pressure induced densification is not reversible because of plastic behavior. Previous studies demonstrated the effect of starting density and oxidation thermal treatment on aerogel compressibility [4]. Densification is proposed to occur by a mechanism totally different from sintering. For low density aerogels, fractal features associated with fractal geometry allowed a densification model proposal [5]. We compare textural properties of aerogel for two kinds of densification. The

comparison is done by means of specific surface area, porous volume and pore size distribution. In addition, permeability which is correlated to previous data has been investigated.

2. Experimental procedure

Silica gels were prepared from tetramethoxysilane (TMOS) diluted in ethanol. Hydrolysis was performed under neutral conditions and the ratio $H_2O/TMOS$ was four. The percent volume ratio $TMOS/V_t$ where V_t is the whole volume of the solution varied between 18 and 40%. Aerogel was obtained by supercritical drying [6]. Aerogels were heat treated for 5 h at 400°C to eliminate organic groups. Samples were subjected to two types of densification treatment. Densification was provided by either heat treatment at 1000–1050°C or isostatic compression. Isostatic compression experiments are done using a Hg porosimeter. The samples were

^{*} Corresponding author. Tel.: +33-4 67 14 47 81; fax: +33-4 67 54 48 01; e-mail: scalas@crit.univ-montp2.fr.

out-gassed 1 h at about 1 mm Hg. Hg pressure varies from 5 to 120 MPa. The aerogels were compressed to a given pressure at a rate of 1 MPa/min. They were immediately depressurised to atmospheric pressure at 0.5 MPa/min.

Partially sintered aerogels were labelled PSA x while partially compressed aerogels were labelled PCA x . x refers to the bulk density of samples multiplied by a factor of 100. The letter i between brackets indicates the initial untreated aerogel. Bulk densities vary in the range 0.13–0.22 g/cm³ for 18% TMOS, 0.23–1 g/cm³ for 33% TMOS and 0.27–1 g/cm³ for 40% TMOS. Bulk density was obtained by weighting samples and measuring volumes after compaction. Density accuracy was 10^{−2}. The difference between bulk density calculated during compaction and measured after compaction is about 10%. Nitrogen physical adsorption–desorption isotherms were performed at 77 K. They were used to estimate specific surface area from BET [7] and to calculate the porous volume and the pore size distribution from BJH method [8]. Pore volume and pore size distribution were evaluated from desorption curve. Using our experimental conditions, the smallest size of pore which can be measured was 17 Å and the largest size was 3000 Å. These values were deduced from BJH calculations and Kelvin equation [8]. Calculations begin at a P/P_0 of about 0.967 and finish at about 0.004. Consequently, the pore size curves correspond to pore sizes within the range of 17–3000 Å. Permeability measurements were carried

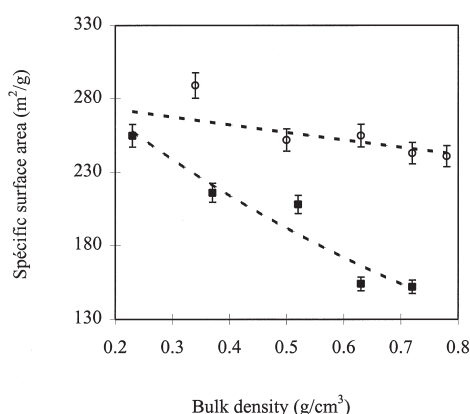


Fig. 1. Evolution of the PSA (■) and PCA (○) specific surface area with densification (%TMOS = 33).

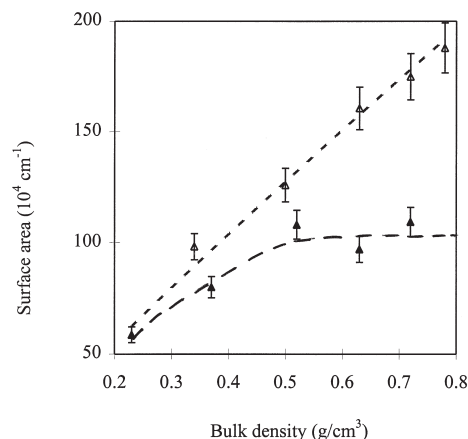


Fig. 2. Evolution of PSA (▲) and PCA (△) surface area per volume unit of material (%TMOS = 33).

out using argon [9]. The measured parameter is the apparent diffusion coefficient of the material D_a , deduced from the expression: $D_a = P \frac{dV}{dt} \frac{1}{\Delta P} \frac{L}{A}$ where $P \frac{dV}{dt}$ is the gas flow through the sample (calculated from the volume variation dV and the pressure P before sample), ΔP is the pressure drop across the sample. L and A are respectively the sample length and the cross-sectional area. The unit of D_a is m²/s.

3. Experimental results

Fig. 1 shows the variation of specific surface area for two aerogels sets corresponding to a TMOS

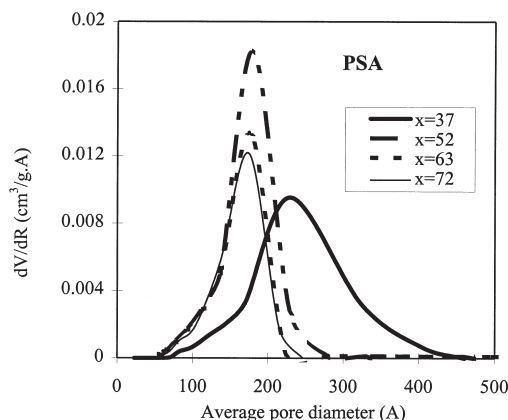


Fig. 3. Pore size distribution of PSA23(i) (%TMOS = 33) during sintering.

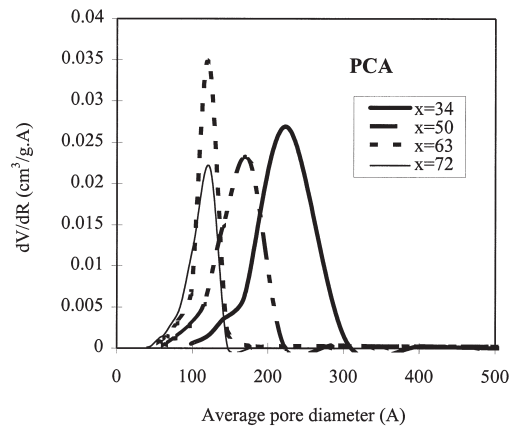


Fig. 4. Pore size distribution of PCA23(i) (%TMOS = 33) during isostatic compression.

percent volume of 33. The first point, on the left, is common to the two curves. It corresponds to the aerogel obtained after oxidation heat treatment. Thermal sintering induces a clear decrease in specific surface area. Contrarily, densification occurring by isostatic compression does not induce a specific surface area change.

Fig. 2 displays the same results expressed by the

volume unit of material (not matter). It can be seen that the surface area by volume unit of compressed aerogels increases more rapidly than that of sintered ones.

Evolution of pore size distribution with densification depends on the way the densification is done (Figs. 3 and 4). Both distributions pass through a maximum which shifts toward the low values of pore size as densification proceeds. This shift appears more rapidly for PCA. For instance, given a density of 0.72 g/cm^3 , all the pores of PCA have a size lower than 15 nm while only 20% of pores of PSA have a size smaller than that value. This percentage is given by the cumulative pore volume evolution (data not shown). PSA average pore size is centered around 17.5 nm while that of PCA is located at 12.3 nm .

PSA and PCA show very different textural properties as illustrated in Fig. 5. During the first stages of densification to a bulk density of about 0.5 g/cm^3 , D_a decreases more rapidly for PCA than for PSA. The insert in Fig. 5 shows that analogous results can be obtained for aerogels having smaller initial bulk density (%TMOS = 18). The same remark can be made: D_a decreases faster for PCA.

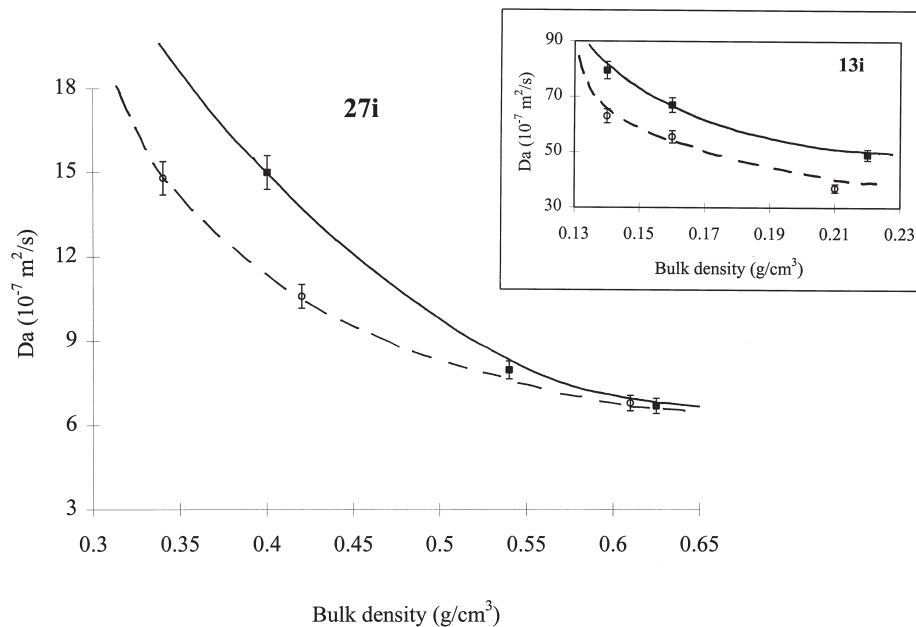


Fig. 5. Evolution of argon diffusion coefficient with densification for PCA (○)/PSA27(i) (■) and PCA (○)/PSA13(i) (■).

4. Discussion

The texture of silica aerogels consists of an assembly of primary particles connected to form clusters. These clusters aggregate to establish the solid network. Schematically, pores belong to three family of sizes. Micropores are mainly located between primary particles. Mesopores are associated to pores located between the arms of clusters and the largest pores must be associated to volume located between clusters. The routes to perform densification act on different textural entities. Sintering induces a matter transport which results in an increase of primary particle size. Micropores disappear, mesopores size decreases. Accordingly, the largest pores also decrease in size. The net result of sintering is a rapid decrease in the specific surface area which must be associated with micropore vanishing.

Contrarily, compression stress causes an interpenetration of the clusters. Pores located between clusters decrease in size. Small angle X-ray scattering experiments show that the cluster volume does not vary [5]. The cluster density increases according to the correlation length decrease. These changes occur without change of elementary particle size. The whole volume change is not associated to a surface decrease which is mainly due to small pores. It is noteworthy that the surface per volume unit (Fig. 2) displays a great increase with densification. That feature indicates a new way to develop high specific surface area for a given volume of material. Such a result may be of interest for catalyst applications. The small surface area increase of the first compressed samples is not presently well understood. This result has been observed in a few series but most of series exhibits a more regular behavior. This effect may be due to the collapse of highest size pores which, as a consequence, enter the domain of measurement. A few macropores transform into mesopores according to the irreversible shrinkage.

The measured porous volume V_m (at $P/P_0 \sim 0.97$) is lower than that estimated from the bulk density ρ_a and the skeletal density ρ_s using the relation $V_p = (1/\rho_a) - (1/\rho_s)$. ΔV is the difference between these two values. Skeletal density values are measured from the He pycnometry and have been previously reported [10]. Since this technique provides a default value of ρ_s (1.9), we have chosen a

mean value of 2 g/cm³ for computations. Two effects can account for this discrepancy.

During the nitrogen adsorption experiment, capillary forces can cause aerogel shrinkage if it can not resist the associated stress without shrinkage. According to this shrinkage, the pore volume measured may be underestimated [11]. Aerogel volume shrinkage during adsorption/desorption experiment has been estimated using a previously reported equation [12]. Aerogels investigated are not very light weight and ΔV correction do not fully explain the observed volume discrepancy (Fig. 6).

Until now, aerogels were considered as devoid of large interconnected macropores. Diffusion and permeability show that large pores do not percolate. However, a few ones may be present in the texture. They do not practically take part in the specific surface area but participate to the pore volume. We remember here that BJH method does not account for pores having a size larger than 3000 Å.

In a recent work [13], Scherer showed that the under-estimate of pore volume is related to the peculiar shape of the interface between the adsorbate and vapor. Considering the model of cylinders, he shows that adsorption can be arrested before condensation occurs if the distance between the nodes of the network is large compared to the radius of cylinders. So, part of pores could remain empty.

ΔV decreases more rapidly for compressed than for sintered ones. Compression mainly acts on largest pores by reducing their size. Consequently, they can

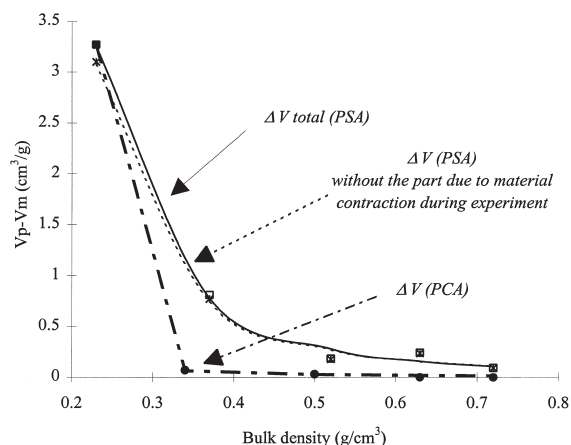


Fig. 6. Evolution of PCA (●) and PSA (□, *) (%TMOS = 33) ΔV with densification.

enter the measured range. Moreover, by reducing the size of largest pores, compression decreases the distance between the nodes of the network. Then, the part of pores which remain empty can be very less important. Contrarily, sintering which drags mesopores toward micropores may give rise to pores which are no longer accessible to nitrogen.

The comparison between the pore size distributions of PSA52 and PCA50 (Figs. 3 and 4) shows that sintered aerogels have pores larger than compressed ones. The largest pores between clusters are reduced owing to compressive stress. Consequently, the mean pore size decreases. Additionally, the distribution becomes much more well defined.

Previous work has shown that argon flow through PSA and PCA corresponds to the Knudsen regime [9]. However, for the initial untreated aerogels (which are not represented on the Fig. 5), the phenomenon is more complicated. Due to a more important pore size, the collisions between molecules and the viscous flow must be taken into account. The values of D_a are then much more important. Permeability is controlled by the proportion of largest pores. Their size decreases more rapidly in PCA and the permeability decrease is also faster. This effect is very distinct in the beginning of densification and until a bulk density of 0.6 g/cm^3 . The important difference between PCA and PSA at 0.4 g/cm^3 must be related to the different pore size distributions (Figs. 3 and 4). Although the distribution of PSA is more underestimated (see ΔV Fig. 6), it reveals the presence of largest pores. Above 0.6 g/cm^3 , the difference between PCA and PSA pore size distribution is still present but permeability values are so low that they can not account for the different textural properties.

5. Conclusion

Evolution of textural properties of aerogels which have been densified by sintering and by isostatic

compression were compared. Compression acts on pores located between clusters to decrease their size. The elementary particle size is not modified and specific surface area remains constant. Macropores size decrease induces a shift of pore size distribution toward the lower values of average diameter. Sintering acts on micropores and their disappearance is associated with rapid specific surface area decrease. Pore size distribution shifts with densification but the shift is less pronounced. For a given bulk density, partially sintered aerogel has larger pores than partially compressed aerogel.

Gas permeability of aerogels is governed by largest pores and evolves in the same way as pore size distribution. Diffusion coefficient decrease is faster for partially compressed aerogel than to partially sintered aerogel.

References

- [1] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 321.
- [2] G.W. Scherer, D.M. Smith, X. Qiu, J. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 316.
- [3] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1.
- [4] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* 194 (1996) 283.
- [5] I. Beurroies, L. Duffours, P. Delord, T. Woignier, J. Phalippou, to appear in *J. Non-Cryst. Solids*.
- [6] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, *J. Mater. Res.* 19 (1984) 1656.
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [8] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. Halenda, *J. Phys. Chem.* 73 (1951) 373.
- [9] I. Beurroies, D. Bourret, R. Sempere, L. Duffours, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 328.
- [10] T. Woignier, habilitation report, Montpellier, 1993.
- [11] G.W. Scherer, D.M. Smith, D. Stein, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 309.
- [12] G.W. Scherer, these Proceedings, p. 192.
- [13] G.W. Scherer, Adsorption in sparse networks. I: cylinder model, to appear in *J. Colloid Interf. Sci.*

CHAPTER 25

Aerogel Processing

J. Phalippou, T. Woignier, F. Despetis and S. Calas

INTRODUCTION

A gel results from a condensation of molecules or particles in a solvent. It is constituted by tenuous and entangled chains of solid wetted by a liquid which occupies the whole volume located between solid chains. The liquid is a mixture of solvent, unreacted molecules inducing gelation and by-products of chemical reactions. It is obvious that only the network is of interest for material applications. There are many ways to remove the liquid located within the pores of the gel. A dried gel is named "xerogel" (from the Greek work *xerros* that means dried).

Drying is often performed by a gentle solvent evaporation at temperatures close to room temperature. In the course of solvent evaporation, the shape of the liquid-vapour interface changes with time. The curvature radius of the meniscus decreases (Fig. 25-1) and, associated to this curvature, capillary forces take place. The pressure difference, ΔP , between vapour and liquid is given by Laplace's relation:

$$\Delta P = -\frac{2\gamma_{LV}}{R} \quad (25-1)$$

where γ_{LV} is the liquid-vapour surface energy and R is the curvature radius of the meniscus (here assumed spherical). The liquid is consequently under a tension stress and conversely the solid network is submitted to a compression stress. Because of the weak mechanical properties of the gel network a shrinkage occurs. The pore volume of the xerogel is well lower than that of the starting gel.

Hence pronounced textural modifications happen. This is the first serious drawback that we must avoid to preserve the expanded texture of the solid network.

The volume shrinkage of the gel during drying induces an increase of its stiffness. At a given time, the solid network is no more compliant and the meniscus recedes in the pores. At this moment, the stress is maximum since the curvature radius corresponds to that of the shrunk pore (assumed cylindrical). Associated to evaporation, the liquid flows from the core of the gel to the surface. This flow is hindered by the solid arms of the gel. A gel is badly permeable because the size of the pores lies mainly within the range 0.2–10 nm indicating that a gel is a mesoporous material. According to the Darcy's law, the liquid flow, J , is related to permeability, D , by the relation:

$$J = -\frac{D}{\eta} \nabla P \quad (25-2)$$

where ∇P is the pressure gradient and η is the liquid viscosity.

Because of the stress gradient, the solid network may crack. This kinetic approach explains why cracking is related to the evaporation rate. Indeed the evaporation rate controls the liquid flow. The drying of the gel has been very precisely studied by G.W. Scherer in a series of papers listed in Chapter 8 (Brinker, 1990). A gel dried very slowly will produce a free crack xerogel. Many authors report drying treatments the duration of which is of several months. That is usually done by covering the gels with a plastic film in which many holes are punctured.

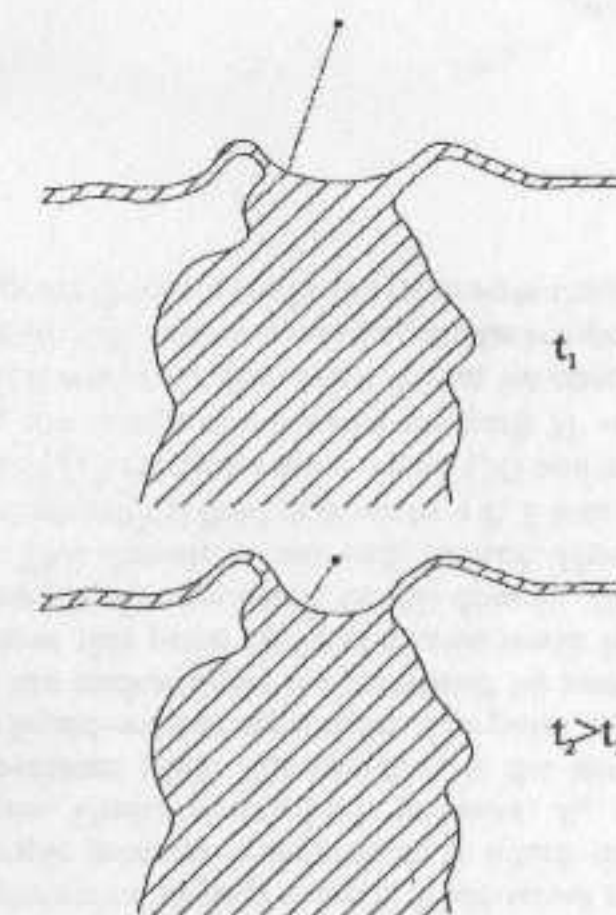


Figure 25-1. Evolution of the curvature of liquid-vapour meniscus at the surface of a pore as a function of drying time, t .

Cracking of the solid part of the gel is the second drawback usually encountered during drying. Freeze drying and supercritical drying are two processes which have been investigated to circumvent these difficulties.

Freeze drying consists of lowering the temperature of liquid to induce a crystallization phenomenon. The solvent is then removed from its vapour state by decreasing the pressure (sublimation). This process applies well to solvents showing an appreciable vapour pressure at temperatures lower than crystallization temperature. Low molecular weight alcohols have very low crystallization temperatures (methanol: -94°C , ethanol: -117°C). Water which transforms into ice crystal shows an important volume change associated to this transformation. The solid part of the gel is highly stressed and usually breaks into small pieces (Pajonk, 1989). Moreover the sublimation rate is quite slow. It is of about $140 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ at 15°C . A solution which may, in imagination, avoid the large volume change produced by crystallization, is to transform liquid into glass. Unfortunately glass formation domain often occurs near eutectic point composition. As exemplified the glass temperature of mixture $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ is too low (-157°C) (Vuillard, 1961) to perform then sublimation at appreciable rate. Finally, one among the best liquids seems to be tertbutanol whose the melting temperature is 25°C and which has a sublimation rate of $2800 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ at 0°C . This solvent is not usual and a previous solvent exchange is often required. The textural properties of the gel such as the pore volume and the pore size distribution are approximately preserved. Nevertheless it seems difficult to obtain monolithic samples having significant thickness (higher than 10 mm) (Degn Egeberg, 1989). A detailed analysis of the nucleation and crystallization phenomena occurring in the liquid wetting the solid part of the gel has been done by Scherer (Scherer, 1993). Crystallization starts from the liquid located at the external gel surface and the crystal-liquid interface moves from the

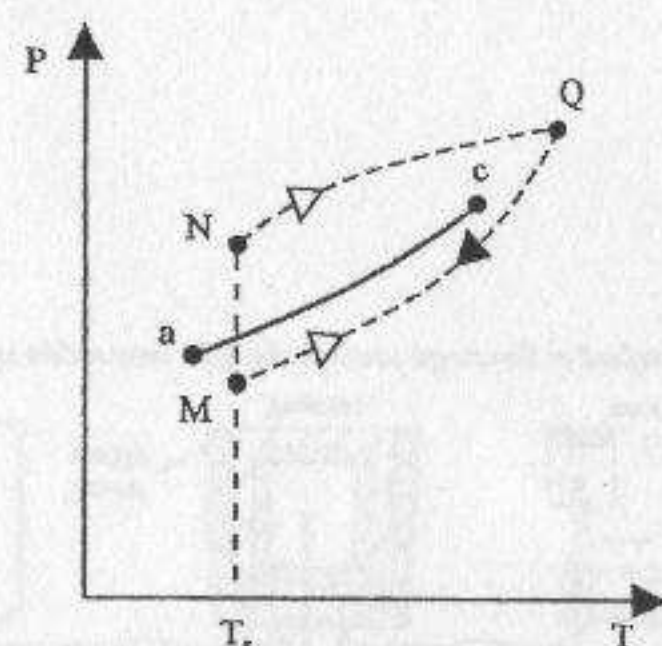


Figure 25-5. Different paths to reach the supercritical fluid domain.

Thus we have obtained the same homogeneous and unique state using different paths. For a given compound, its properties depend obviously on the pressure and temperature values and can be easily varied accordingly.

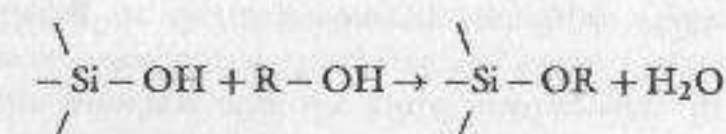
It is evidenced that starting from the liquid state (point N) and increasing the temperature and pressure up to the supercritical fluid state (point Q), an adequate decrease in the temperature and pressure (see full arrow) will lead to the vapour state (point M). The net effect of these successive steps results in the transformation of liquid into vapour. A drying step has been carried out. The change from the liquid to the vapour follows a path that avoids the vaporisation curve (ac). During heating, the surface energy associated to the interface liquid-gas progressively decreases and vanishes when the superfluid state is attained. Consequently capillary forces (see equation (1)) are no more acting and the solid part of the gel does not suffer stresses. Drying does not induce stresses and the texture of the solid network does not collapse. The aerogel theoretically does not exhibit shrinkage, its porous volume is identical to that of the starting gel. In addition, this drying process must lead to crack free material when performed under controlled conditions. Table 25-1 summarises the different solvents used to perform supercritical drying (SCD). The critical

TABLE 25-1. CRITICAL PARAMETERS OF COMPOUNDS USED TO PERFORM SCD

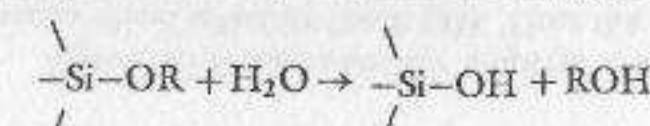
	P_c (MPa)	T_c (°C)
Ether	3.6	192.5
Acetone	4.6	235
1-Butanol	4.3	290
1-Propanol	5.1	265
Ethanol	6.3	240
Methanol	7.9	240
N ₂ O	7.2	36.5
CO ₂	7.3	31.1
H ₂ O	22	375

pressure and temperature values can be easily obtained by using classical autoclave made of stainless steel.

Supercritical drying solvents belong to two families organic and inorganic solvents. The organic solvents are mainly alcohols, ether and acetone. For safety conditions, ether and acetone will be rarely used. Among the alcohols, those having short length are preferred because they do not decompose at high temperature and pressure. Moreover, because of their quite high critical temperature, organic solvents usually react with the solid network. An esterification reaction often occurs. In the case of silica gel prepared from hydrolysis of organometallic compounds diluted in alcohol, the nature of the surface of solid particle is modified according to the reaction:



The silanol (Si-OH) surface groups are replaced by chemical groups $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si-OR} \\ \diagdown \end{array}$ which exhibit a hydrophobic effect. A silica aerogel obtained by alcohol SCD floats when placed onto water. With time, air moisture will react again with $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si-OR} \\ \diagdown \end{array}$. Consequently the aerogel becomes hydrophilic according to the reaction



Water absorbs again on the pore walls of the aerogel inducing again capillary forces. The monolithicity of the aerogel can be lost. The second drawback of organic solvent used in supercritical SCD process is associated to the nature of the solid network. Because the required high critical temperature, only gels built up with by strong chemical bonds are able to resist the heat treatment. Physical gels are gels formed with quite weak chemical bonds such as hydrogen or Van der Waals. After setting, this sort of gel is easily transformed into a liquid state by a vigorous stirring. These gels are damaged when submitted to a heat treatment. That means that only chemical gels whose the solid network consists of strong (covalent or ionic) bonds are able to be transformed into crack free aerogels. Inorganic gels which obey to these conditions are not very numerous (silica and binary silicates doped with Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, B₂O₃). Most of organic gels are not strong enough to be dried using alcohol supercritical drying. However a recent paper reports an organic gel dried using alcohol (Albert, 2001).

Inorganic solvents which allow supercritical drying are fluorinated compounds (freon), SO₂ and carbon dioxide (Woignier, 1984). Fluorinated compounds are not authorized because they cause serious damaging of ozone atmospheric layer. On the other hand, water is always avoided because under supercritical conditions it behaves as a strong mineraliser toward inorganic material and more particularly with respect to amorphous silica. Contrarily to quartz for which a retrograde solubility allows the synthesis of monocrystals in the supercritical region, the solubility of silica gel continues to increase and reaches values in the range of 0.23% in weight (Kennedy, 1950). The most attractive solvent is the carbon dioxide. It is chemically unreactive and its critical temperature is close to room temperature. It permits to dry gels which do not suffer temperatures higher than 100°C under suitable safety conditions. However the starting gels are synthesized at room temperature using alcohol, water or acetone as solvents. Consequently the first step of the drying procedure must include a solvent exchange with CO₂ liquid or CO₂ supercritical fluid. This exchange involves solvents miscible with CO₂ (Francis, 1954; Baker, 1957). However

when the network of organic gel resists high temperature such as phenolic furfural gel a drying procedure using methanol may be used (Albert, 2001). It is worth noticing the recent success in forming directly aerogels in supercritical carbon dioxide (Loy, 1997). This synthesis way seems attractive since avoiding initial hazardous organic solvent extraction.

A disadvantage of CO_2 supercritical drying is related to the hydrophilic property of resulting aerogels. They absorb water with time and capillary condensation can occur inducing again capillary forces that in turn can lead to textural damage. Consequently CO_2 supercritically dried aerogel must be preserved into a closed evacuated dessicator.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Experimental Set-Up

Figure 25-6 shows a schematic autoclave set up. Sometimes the autoclave is equipped with sapphire windows permitting observation and optical measurements. A CO_2 SCD equipment needs a pressure compressor and a chiller to transform CO_2 vapour into CO_2 liquid (or SF).

Alcohol SCD is performed directly with gel imbedded with alcohol. The usual thermal schedule (Fig. 25-7) consists in a heating step up to a temperature (T_w) higher than the critical one. Accordingly, the pressure (P_w) reaches a value higher than the critical pressure (P_c). At this moment (point Q) an isothermal treatment is performed while the output valve is gently opened to vent the autoclave. When the pressure in the autoclave approaches the atmospheric pressure (point M), the autoclave is fluxed with a neutral gas (nitrogen or argon). The autoclave is then cooled down to room temperature, T_R . The autoclave fluxing may be carried out during cooling at any temperature higher enough to avoid liquid condensation within the smallest pores of the gel. Since the solvent vapour is changed by an inert gas, no liquid condensation arises.

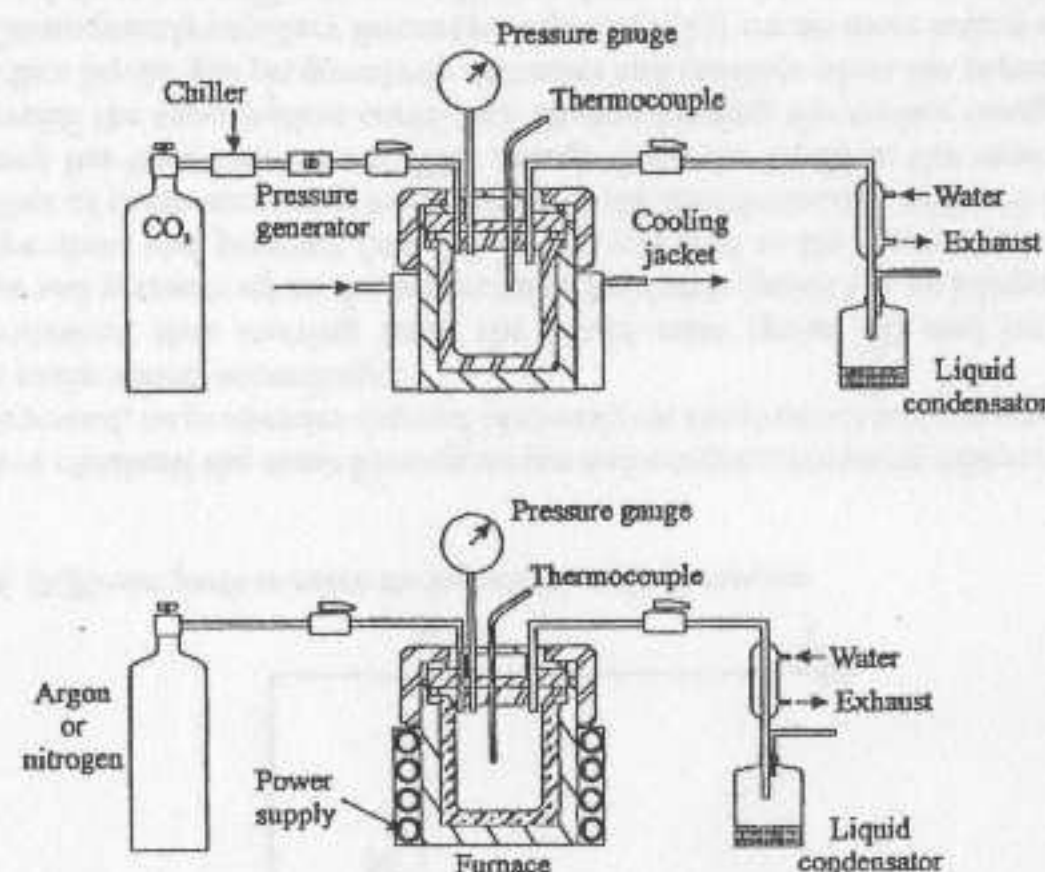


Figure 25-6. A schematic apparatus with equipment allowing to perform supercritical drying.

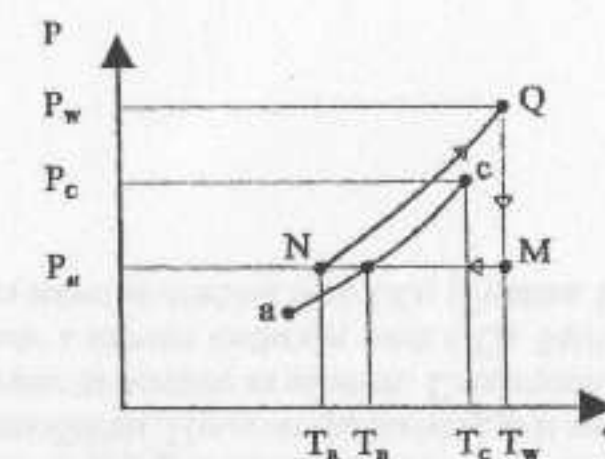


Figure 25-7. Usual P, T path allowing to obtain aerogel.

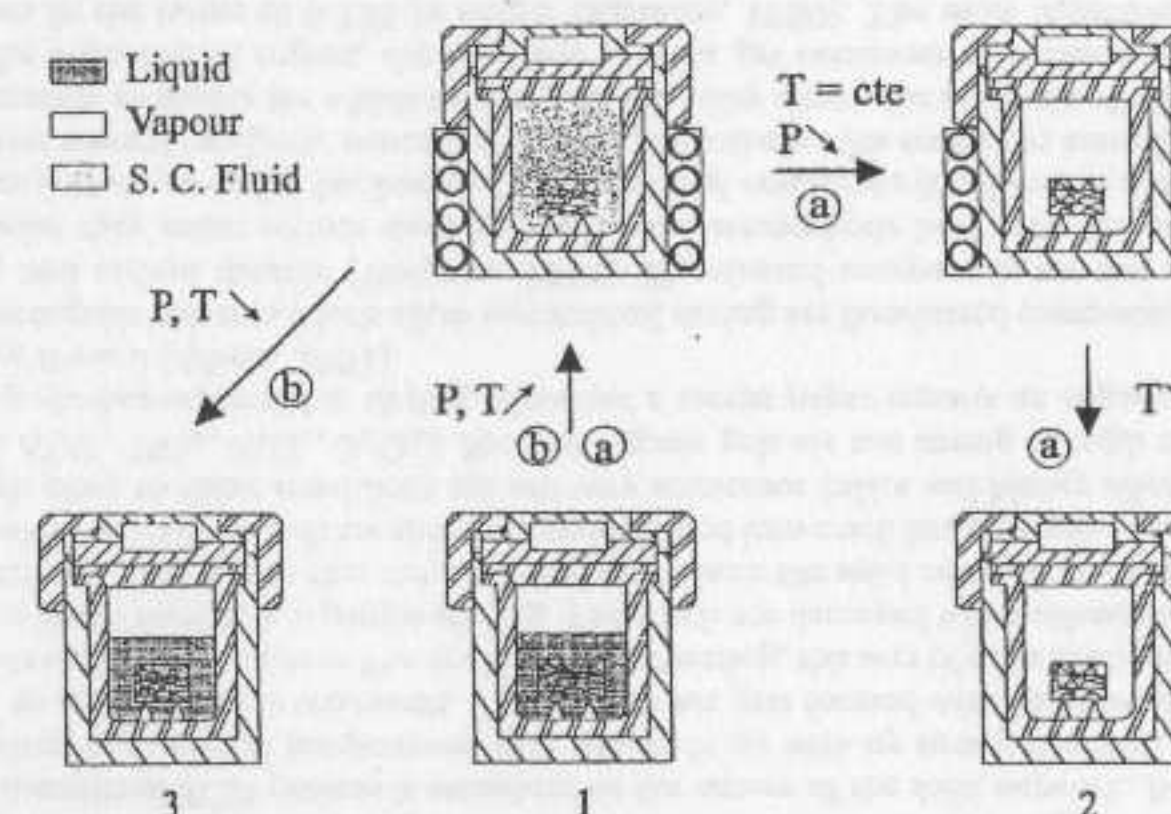


Figure 25-8. Ways to compare the geometrical dimensions of samples as a function of the different steps leading to aerogels.

Figure 25-8 schematically displays the different steps corresponding to a classical supercritical schedule (path (a)). Thus the geometrical dimensions of the gel and aerogel can be directly estimated by comparing the state 1 and 2. The volume lost is easily calculated from the bulk density of aerogel. The skeletal density measured by helium pycnometry is 2 g/cm^3 for silica aerogel. On the other hand, the path b is sometimes employed to have information about the textural changes induced by chemical reactions occurring during the temperature (and obviously, the pressure) increase. This path consists in cooling down the autoclave after the initial heating step. In that case an isothermal treatment is not performed. The SCF separates again into vapour and liquid as the temperature decreases. Using the thermoporometry technique which works on wetted samples, the difference in textural properties between the starting gel (state 1) and the gel which has been only submitted to the initial heating step (state 3) is evaluated (Pauthe, 1991).

We must underline that several authors (Woignier, 1924; Mulder, 1986) suggest to pressurize the autoclave cell with a neutral gas and then to increase the temperature. The

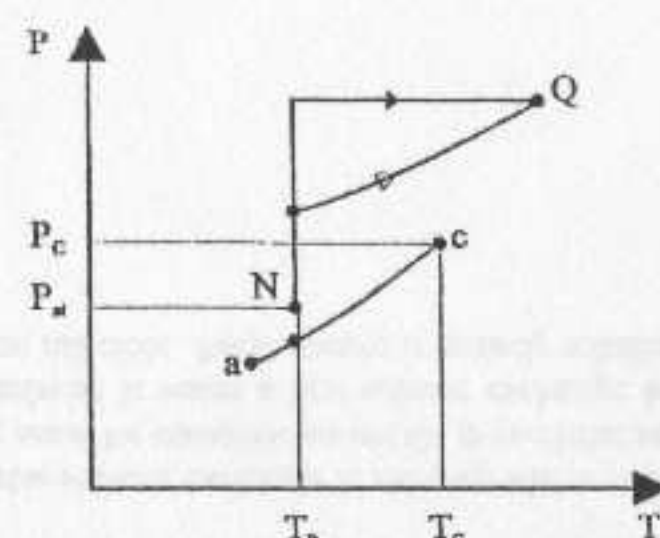


Figure 25-9. Pressurization of autoclave at the onset of supercritical drying.

pressure increases with temperature or can be maintained constant by a gentle opening of a venting valve while the temperature rises (Fig. 25-9). The escaping gas is always condensed (during heating and/or depressurization step) to be further analysed.

With respect to low temperatures involved in the CO₂ SCD, it is possible to increase the pressure using a piston located inside the autoclave vessel or by introducing directly CO₂ pressured with an external compressor.

Critical Volume

In the case of alcohols (and obviously acetone or ether) the autoclave is usually filled with an additional amount of SCD solvent. This additional solvent is often poured on the top of the gel and between the walls of the autoclave and the container in which the gel has been formed (Fig. 25-10). The role played by the additional solvent may be understood thanks to Figure 25-11. The specific volume, v , is the ratio volume of autoclave/mass of alcohol. The manner to fill the autoclave with alcohol modifies this parameter since the volume of the autoclave is constant. When the autoclave contains a high amount of liquid, the specific volume is low and conversely an autoclave mainly filled with vapour corresponds to a high v value.

Assuming that the autoclave is previously evacuated, A and B points correspond to room temperature differently filled autoclave. Obviously, the autoclave contains an amount of liquid and vapour which may be estimated from points E and D.

Starting with a mixture represented by A and increasing the temperature of autoclave, the respective quantities of liquid and vapour vary (line A → a). When the temperature

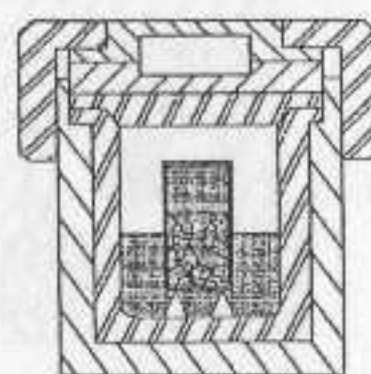


Figure 25-10. Autoclave vessel containing an additional amount of solvent.

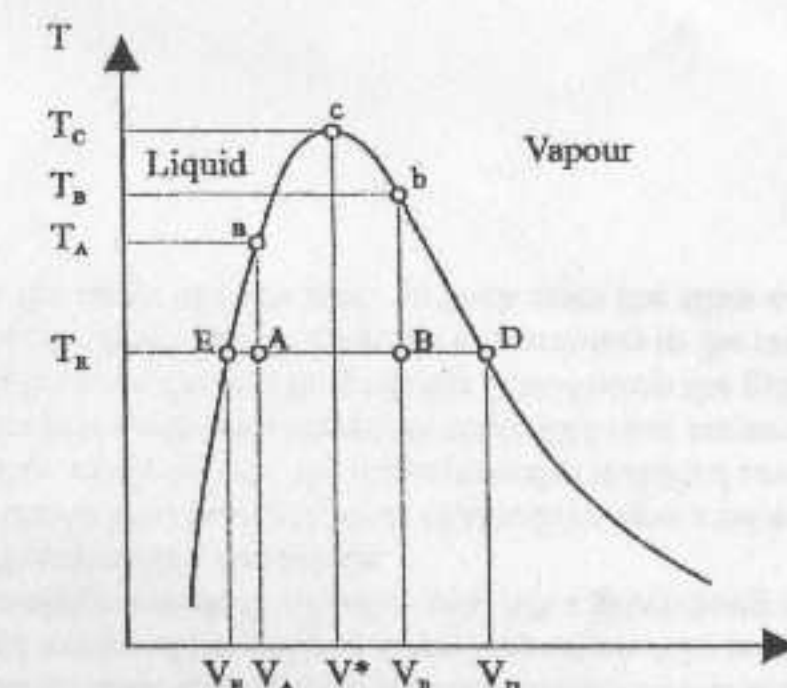


Figure 25-11. Liquid-vapour separation curve in the T, v diagram. Note that solid-liquid and solid-vapour domains are not shown for clarity.

reaches T_c , the solvent is under a liquid state. This means that the interface of the liquid-vapour interface moves toward the top of the autoclave during heating.

Under classical experimental conditions the vapour consists of solvent vapour and atmospheric gases (N₂, O₂). These latter play a minor role regarding the high pressures involved by the solvent heating.

Conversely a mixture of liquid and vapour corresponding to v_b (point B) will transform into gas at a temperature above T_b . Consequently, since the solvent is entirely converted into vapour that means that the interface recedes and disappears when the last drop of liquid located at the autoclave bottom evaporates. Figure 25-12 summarizes the different evolutions of the liquid-vapour interface when the temperature is ramped. Obviously there is a peculiar specific volume, v^* , for which the level of the interface liquid-solid remains about constant with temperature rise.

Thus addition of an amount of liquid solvent is advised to avoid the moving of interface downwards. If additional solvent is too low (such as v_A), at a moment during heating, the solid part of the gel is not wetted with liquid and capillaries forces are created. The upper part of the gel shows an extended shrinkage due to capillary stresses while the bottom exhibits a small shrinkage. Such differential shrinkage between the upper and the lower part of aerogel indicates that the SCD has been performed with an inadequate solvent amount. For silica gels prepared with alkoxysilane and alcohol as solvents, the critical specific volume has about the same value:

Methanol: 3.67 cm³/g

Ethanol: 3.62 cm³/g

It has been experimentally evidenced that the shrinkage and the monolithicity of aerogel depend on the amount of additional solvent (Phalippou, 1990).

It must be underlined that the effect of the initial prepressure corresponds to a shift on the v scale in Figure 25-11. A nitrogen (or argon) prepressure is roughly equivalent to a decrease in the available volume of autoclave. Consequently for a given amount of solvent the specific volume is lowered and the temperature increase causes the liquid

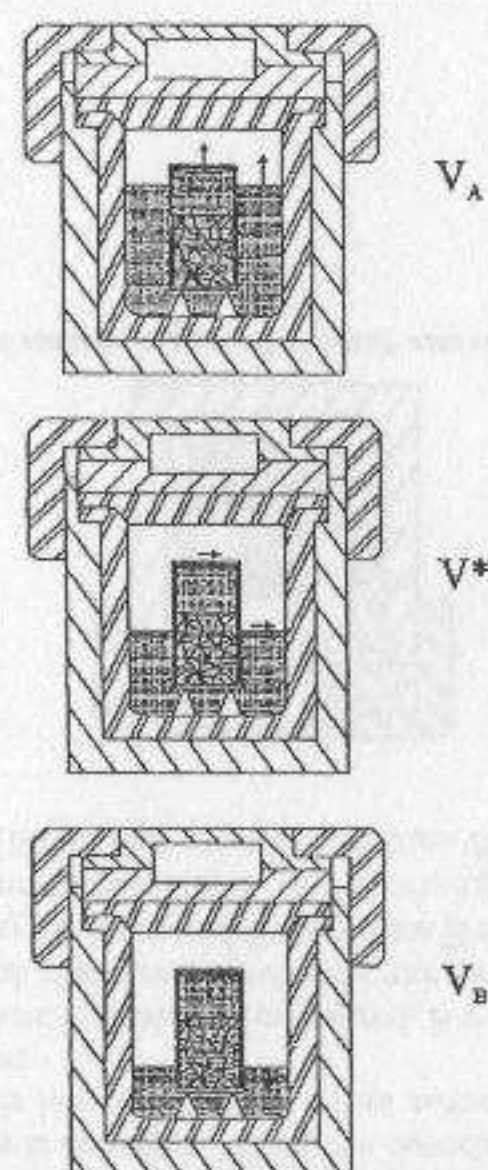


Figure 25-12. Evolution of liquid-vapour interface during a heating treatment as a function of specific volume values. The arrows indicate the interface displacement.

level to climb. Thus the prepressure, when perfectly controlled, permits to decrease the quantity of solvent required to perform SCD under conditions preserving the texture of the solid.

A few variants can be found in the literature. It has been observed that for silica gels obtained from alkoxide compounds, the gelation can be done during the temperature rise (Prassas, 1984). On the other hand it is possible to faster the aerogel production owing to a fast pressure increase associated to liquid expansion in a mould. A fritted mould permits the internal fluid to escape slightly to maintain the pressure constant (Gross, 1998). In this process the rate of leakage is equal to that of alcohol expansion.

For CO₂ SCD the critical volume is not a parameter of interest since the gel is synthesized in an organic solvent (alcohol, acetone, ether) or in water which must be replaced with CO₂ liquid or SF prior to supercritical drying.

Solvent Exchange

In the CO₂ SCD the solvent exchange is the step which is the most time consuming. The solvent exchange must be complete to obtain monolithic aerogels.

When the initial solvent is water a first solvent exchange is required because liquid CO₂ and water are not miscible. Amyl acetate is entirely soluble with water and CO₂. It

is the main solvent used for CO₂ drying of living organisms before observations using transmission electron microscopy.

Alcohol and acetone which are miscible with CO₂ liquid are the favorite solvents when the starting gel has been synthesized in water.

When the washed gel yet contains small quantities of water, the phase diagrams (CO₂-H₂O-ethanol) (Baker, 1957) and (CO₂-H₂O-acetone) (Panagiotopoulos, 1985) permits to select parameters (P, T) corresponding to one phase region. A complete removing of water traces is required if one wants to avoid some difficulties occurring during SF depressurisation. These difficulties originate from the selective extraction of organic compounds with CO₂ while water is not eliminated. For silica gel, a water free gelation has been produced from TMOs and formic acid within SF CO₂. Since this organic solvent is miscible with SF CO₂ (Loy, 1997) the solvent exchange which is the limiting step of CO₂ is avoided and the supercritical drying directly performed.

The quality of the liquid replacement is crucial for obtaining monolithic aerogel sample. This crucial stage has been investigated by several authors. Starting with gels containing an amount of alcohol required to avoid a too fast solvent evaporation, it was evidenced that the alcohol removing depends on its location. Free alcohol located outside the gel is rapidly extracted by CO₂, while alcohol within the gel is difficult to remove. For cylindrical gel with a diameter, d , of 15 mm, 3 h are needed to replace alcohol with CO₂-SCD. This duration does not depend on the temperature. It depends mainly on the details of the gel texture. It is expected to vary as (Van Bommel, 1994):

$$t \propto d^2 \quad (25-3)$$

where d is the diameter of cylindrical samples.

The diffusion of liquid CO₂ into a gel filled with ethanol has been followed by the interface motion between the transparent and the damaged zone observed in the resulting aerogel. An aerogel completely exchanged is monolithic and transparent while the part of the gel which contains residual alcohol is damaged (Rogacki, 1995). The evolution with time of the alcohol concentration in liquid CO₂ removed has been recently precisely measured using online chromatograph (Wawrzyniak, 2001).

It is noteworthy that the solvent exchange with CO₂ induces a dimensional change of gel sample. For example the gel sample shrinks as acetone is replaced with CO₂. The shrinkage is due to compressive stresses which act on the solid part as a result of osmotic pressure. This osmotic phenomenon arises from the increase of interface energy when solid acetone transforms into solid-liquid CO₂ (Yeng Wang, 1998).

GEOMETRICAL DIMENSIONS AND KINETIC PARAMETERS

When aerogels are obtained free of cracks, we can say that during SCD process the gel has suffered minor stresses. Experiments indicate that both thermodynamic parameters (P , T) dimension and nature of the gel play a very important role on monolithicity.

Numerous investigations deal with silica gels. Silica gels belong to two families depending upon the pH preparation conditions.

Silica gels obtained from acid hydrolysis of alkoxides have a mean pore size in the range of 3–4 nm. For base catalysed gels, the mean pore size is shifted toward higher values. The behaviour of silica gels varies with respect to these different textural properties.

Associated to the pore size and the pore size distribution the gels have different permeability values. Base catalysed gels have a liquid permeability in the range of 10–20 nm², acid catalysed gels in the range of a few nm². In both cases the silica network is covered with

silanols Si-OH groups which react together with time to form water and siloxane Si-O-Si bridges. Such a reaction leads to the shrinkage of the solid part of the gel while the liquid within the pores is expelled out of the sample. This phenomenon is called syneresis. It is thermally activated and its intensity depends on the details of the solid network texture. When silanol groups borne by the arms of solids are very close such a phenomenon is very efficient and causes a significant shrinkage.

In comparison, base catalysed gels which consist of an arrangement of large particles and which exhibit a higher mean pore size are less sensitive than acid ones. Basic gels show a weak syneresis phenomenon and the associated shrinkage is quite of low extent.

The first stage of SCD consists in autoclave heating. Both the solid part of the gel and solvent are heated. Several features are related to this thermal treatment. As above mentioned, syneresis phenomenon takes place and the solid shrinks. On the other hand, the liquid expands. The solvent located outside the silica network moves as mentioned previously (see Section EXPERIMENTAL PROCEDURE). The solvent located within the pores tends to expand and consequently the liquid must escape from the solid network. However the silica framework is not expected to expand as a function of temperature according to the very low thermal expansion of amorphous silica.

The net effect of these two phenomena is to place the liquid located within the pores under a compressive stress and consequently the solid phase under an associated tensile stress. A detailed calculation of the stresses created during this first stage of SCD has been reported. Stresses depend on the geometrical dimensions and the permeability of gels (Scherer, 1992). The results clearly indicate that for acid or neutral gels, syneresis is the main phenomenon giving rise to high stresses which can lead to gel failure. The observed framework of cracks (Fig. 25-13a) is in good agreement with offered explanations and calculation. Base catalysed gels can be considered as macroporous. They exhibit a higher permeability and syneresis is reduced. The gel shrinkage is quite weak and often the gel sticks to the walls of the container. Under such conditions the liquid mainly escapes through the free upper surface of the gel. The gel network is consequently submitted to a pure uniaxial tensile stress. If the stress developed during heating becomes higher than the rupture stress the gel breaks into several slides as indicated in Figure 25-13b.

Sample dimensions and kinetic parameters play also a significant role during the depressurisation step. Depressurisation is carried out at about 300°C for alcohol and at

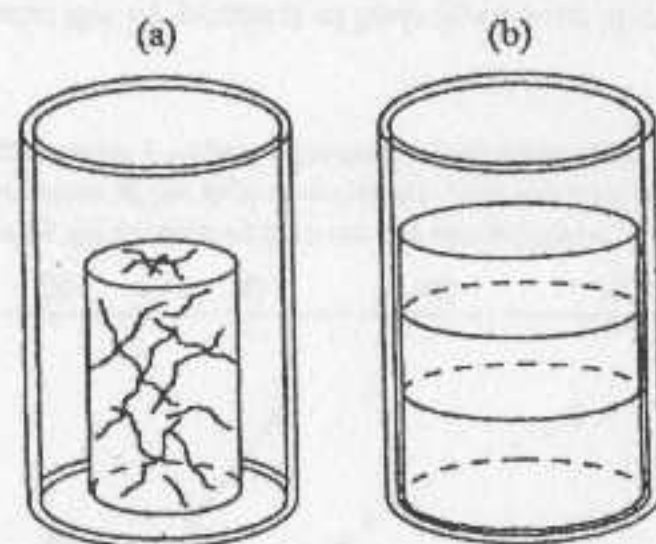


Figure 25-13. Example of samples submitted to a fast heating rate inducing an aerogel damage: (a) acid or neutral silica aerogel; (b) basic aerogel.

about 50°C for CO₂. It is performed during an isothermal treatment. The pressure in the autoclave is lowered at a rate controlled by the opening of a microvalve. As soon as the pressure decreases in the autoclave the superfluid invading the pores of the gel tends to escape from the surface. Thus a fluid flow occurs from the core to the surface. If the network shows a low permeability a pressure gradient is created and stresses occur.

As explained above, the fluid within the pores is under compressive stress and the solid network under tension. According to the low elastic constant of the gel, the network expands and cracks can happen. It is noteworthy that several authors take advantages of such a phenomenon to synthesize mineral nanoparticles. During the depressurisation step the fluid which is at once a supercritical fluid becomes progressively a gas as the pressure decreases. Correlatively the mean free path of molecules increases and the fluid transport changes with pressure.

At high pressure the fluid transport can be considered as laminar. On the side of low pressure and according to the small size of pores the fluid transport occurs by a Knudsen diffusion. The mean free path of gaseous molecule is now close to the pore size. Hence the fluid is no more considered as incompressible during the depressurisation. The compressibility of alcohol increases sharply below 2 MPa. G.W. Scherer has provided the theory allowing to estimate the stresses which develop in gels as a function of their shape, their geometrical dimensions and depressurisation times (Scherer, 1994). It is worth noticing that the calculation is more complicated than in the case of temperature increase because the permeability and the viscosity of the fluid depend both on the pressure. Moreover the calculation requires the knowledge of fluid compressibility which is connected to the gas density change with pressure.

As exemplified, the permeability of aerogel to vapor should be three times higher than for a liquid (Stumpf, 1992). G.W. Scherer showed that the depressurisation stresses become significant in the 0.1–2 MPa range. The theoretical results agree well with experimental ones (Woignier, 1994).

As expected for a series of aerogels, monolithicity is easier to obtain for light materials for which the permeability is relatively high. On the other hand, cylindrical acid catalysed gel which exhibit the lower permeability will crack, especially those having a wide diameter and depressurized at a high rate. The experimental results are reported in Figure 25-14 for gels obtained under different catalytic conditions. Consequently, according to the above explained phenomena which may occur during the supercritical drying process, we can say that this process requires a good knowledge of the textural and geometrical parameters of the samples. The heating and depressurization rates must be fitted to these parameters which vary according to the nature and the preparation details of the samples.

SPECIAL AEROGELS

Materials which exhibit insulating properties and which are light find applications in space technology. They are used for Cerenkov radiators and for nuclear reaction performed by inertial confinement fusion (Hrubesh, 1998). These light weight aerogels have porosities higher than 95%. Both silica and carbon aerogels have been investigated.

To obtain light silica aerogels it is first necessary to optimise the gel formation. The connectivity of the gel network must be as high as possible and the presence of dead arms must be avoided.

Firstly, the hydrolysis is advantageously improved by using a previous treatment step which consists of performing a hydrolysis with a sub-stoichiometric amount of an acidic aqueous solution. In such a case most of Si-OCH₃ or Si-OC₂H₅ groups are replaced

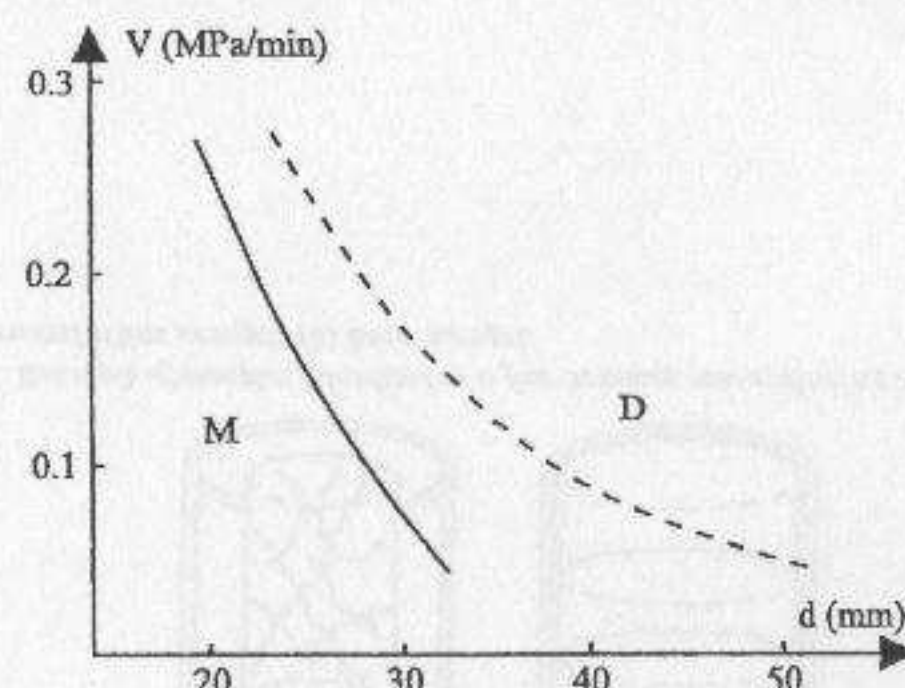


Figure 25-14. Curves showing the boundary between the monolithicity region (M) and the damaged region (D) as a function of the depressurization rate (v) and the diameter (d) of cylindrical aerogels for respectively: (—) gels obtained under acidic condition; (---) gels obtained under basic condition.

for Si-OH groups. Because the by-product of hydrolysis is an alcohol, the reaction is not complete. Thus the solution is distilled to remove alcohol which hinders the completion of the reaction. This concentrated highly hydrolysed solution is then diluted with a non-alcoholic solution like acetone. In a second step the gelation (condensation reaction) is performed by using basic aqueous solution diluted in the non alcoholic solvent. This two step process permits to prepare transparent aerogels having densities within the range 8–80 kg/m³ (Boonstra, 1988).

A more simple two step process performed with alcohol as solvent permits to gelify solutions containing a small amount of alkoxides (Tillotson, 1992). In any case, the density of aerogel obtained—mainly depends on the sample shrinkage which occurs inside the autoclave and which obviously induces a density increase.

The shrinkage is mainly due to clusters restructuring which is related to the strength of the links connecting clusters. Silica dissolution leads to a weakening of these links. The decrease in the silica solubility can be improved using by an appropriated solvent composition (Kocon, 1998) or by adding solid specific oxide like zeolite in the alcoholic solvent (Yoda, 1998). Furthermore it was assumed that zeolite catalyses methanol hydration during supercritical drying promoting the hydrolysis of unreacted alkoxi groups (Yoda, 1998).

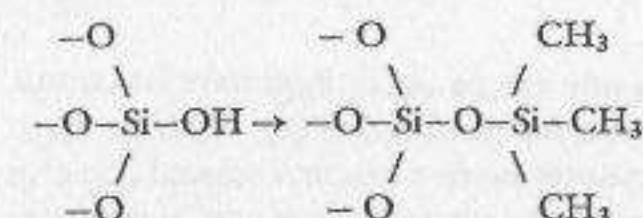
It seems that to obtain low density organic aerogels, a double step is also required. Gel formation from phloroglucinol and formaldehyde is carried out by using a base as catalyst. This first step provides methylol groups on phenolic rings. The second step consists of catalysing the polycondensation reaction using an acidic aqueous solution. Densities as low as 13 kg/m³ are produced (Barral, 1998).

On the other hand, several papers have been devoted to monolithic aerogels having the highest densities. These aerogels are comparatively very strong and their transformation into dense material requires shorter time of sintering. This goal can be achieved by adding silica particles (fume silica) in the starting solution (Toki, 1988) then performing a supercritical drying treatment (Woignier, 2000). Another way to prepare dense aerogel

consists of minimising the amount of alcohol. At the onset of reaction, the solution is not homogeneous. A vigorous mechanical or ultrasonic stirring is required to form droplets with a significant increase in the reacting surface. As soon as the hydrolysis reaction starts, alcohol molecules are formed and with time the different liquids become miscible. Densities higher than 0.98 g/cm³ are obtained (Esquivias, 1988).

Silica aerogels dried using alcohol as SC solvent show hydrophobic properties as they are obtained. As explained before an esterification reaction occurs inside the autoclave and Si-OH groups are transformed into Si-OR (R = CH₃, C₂H₅). However with time these chemical groups react with air moisture and the material becomes again hydrophilic. Water then condenses in the pores and creates again capillary forces. Silica aerogels dried using CO₂ are hydrophilic and air moisture adsorption cannot be avoided.

To circumvent these problems some authors suggest to prepare gels using chemical precursors such as R-Si-(OR)₃ where R is a methyl or ethyl group. These particular chemical Si-R groups are not subject to hydrolysis and polycondensation reactions. They cover the entire surface of the solid network (Schwertfeger, 1992). Another way is to perform a reaction of trimethylsilation which transforms silanol groups according to:



Such a reaction is generally done with trimethylchlorosilane or using hexamethyldisilazane (Yokogawa, 1995).

It is worth noticing that such a reaction permits to dry several kinds of gels at room temperature. The solvent of hydrophobic gels is exchanged for water which no more wets the solid surface. Capillary forces are very weak and during drying the shrinkage is reduced.

This process is applied to gels issued from alkoxysilane (Deshpande, 1996; Mezza, 1999). It may be used to passivate the surface of low cost gels issued from water glass solutions (Schwertfeger, 1998).

These special aerogels belong to a family of “aerogel like” materials. However the pore volume of the aerogel like materials is comparatively lower than that of conventional aerogels (Land, 2003).

Organic aerogels were proposed first from resorcinol-formaldehyde reacted in aqueous solution (Pekala, 1989). Water is exchanged with alcohol or acetone. These solvents are miscible with liquid CO₂. Supercritical drying is performed with CO₂. Transparent organic aerogels has been prepared from a mixture of melamine-formaldehyde (Pekala, 1992). Gels of the same family are also prepared from phloroglucinol (Barral, 1998) and polyurethane (Biesmans, 1992). We must mention that phenolic furfural gel can be prepared in methanol. This recipe is convenient since the supercritical drying is directly performed avoiding solvent exchanges which are time consuming (Albert, 2001).

A recent way to increase the mechanical strength of silica aerogels consists of filling the pores of the gel with a solution of diisocyanate. A deposition and a growth of poly hexamethylene diisocyanate occurs and causes an increase of the neck between silica particles. This composite aerogel is less hydrophilic than silica. In addition the denser samples exhibit a non fragile behaviour and their mechanical strength is 100 times higher than that corresponding to pure silica aerogel (Leventis, 2002).

CONCLUSION

The supercritical drying process which was first proposed by S.S. Kistler is now well controlled. It requires a good knowledge of the role played by the different process parameters. These parameters must be carefully selected as a function of the structural, textural and dimensional properties of samples.

Supercritical drying is an almost universal way to dry gel sample avoiding the shrinkage and the loss of pore volume. It may be applied to a lot of mineral gels (Kistler, 1932; Gash, 2001) and organic ones. Alcohol and acetone (Pauthe, 1989) are the preferred solvents when the solid network resists temperature within the range 100–300°C. For the lowest temperatures CO₂ is the most suitable solvent. It usually requires a previous solvent exchange.

The variety of chemical precursors allows to synthesize very striking aerogels such as aerogels containing a Si–H group. These aerogels which are hydrophobic react with oxygen at temperature higher than 300°C. They gain weight and rapidly sinter in this temperature range (Pauthe, 1993).

We must also underline that the chemical nature of the aerogel can be changed by reacting the porous solid with an invading gas. Silica aerogels have been nitrified by ammonia. They are converted into dense homogeneous oxynitride glasses having about 10 wt% of nitrogen. This thermal resistant material requires temperatures close to 1600°C to be fully sintered (Szaniawska, 2001).

Obtained aerogels are usually monolithic. They are used as obtained but owing to their huge porous volume they are often considered as a host matrix into which guest molecules can be trapped. Consequently it is possible to modify the properties of the aerogel according to the nature of the guest molecules. This very amazing material is no more a curiosity. According to the possibility to tailor their textural properties and the possibility to sinter them up to a chosen density they are now considered as precursors to prepare new composite materials.

References

- Albert D.F., Andrew G.R., Mendenhall R.S., Bruno J.W. *J. Non-Cryst. Solids*. 2001; 296: 1–9
- Baker L.C.W., Anderson T.F. Some phase relationships in the three-component liquid system. *J. Am. Chem. Soc.* 1957; 79(2): 2071–2074
- Barral K., Low density organic aerogels by double-catalysed synthesis. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 46–50
- Biesmans G., Randall D., François E., Perrut M. Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 36–40
- Boonstra A.H., Mulder C.A.M. effect of hydrolytic polycondensation of tetrathoxysilane on specific surface area of SiO₂ gels. *J. Non-Cryst. Solids*. 1988; 105: 201–206
- Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science* New York: Academic Press Inc., 1990
- Degn Egeberg E., Engell J. Freeze drying of silica gels prepared from siliciummethoxide. *Rev. Phys. Appl.* 1989; C4-24: 23–28
- Deshpande R., Smith D.M., Brinker C.J. US Patent 5,565,142 (1996)
- Einarsrud M.A. Light gels by conventional drying. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 1–7
- Esquivias L., Zarzycki J. Sonogels: an alternative method in sol-gel processing. In *Ultrastructure Processing of Advanced ceramics*, J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, eds. New York: John Wiley, 1988, pp. 255–270
- Francis A.W. Ternary systems of liquid carbon dioxide. *J. Phys. Chem.*, 1954; 58: 1099–1114
- Gash A.E., Tillotson T.M., Satcher Jr J.H., Hrubesh L.W., Simpson R.L. New sol-gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursors. *J. Non-Cryst. Solids*. 2001; 285: 22–28
- Gross J., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Elastic properties of silica aerogels from a new rapid supercritical extraction process. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 282–286
- Hench L.L. Use of drying control chemical addition (DCCAs) in controlling sol-gel processing. In *Science of Ceramic Chemical Processing*, L.L. Hench, D.R. Ulrich, eds. New York: John Wiley, 1986, pp. 52–64
- Hrubesh L.W. Aerogel applications. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 335–342
- Kennedy G.C.A. portion of the system silica–water. *Econ. Geol.* 1950; 45: 629–653
- Kistler S.S. Coherent expanded aerogels. *J. Phys. Chem.* 1932; 34: 52–64
- Kocon L., Despetis F., Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998; 225: 96–100
- Land V.D., Harris T.M., Henshaw J.M. Effect of gel modulus on the porosity of low-density silica. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003; 316: 238–245
- Leventis N., Sotiropoulos C., Zhang G., Rawashdeh A.M.M. Nanocengineering strong silica aerogels. *Nano. Lett.* 2000; 2(9): 957–960
- Loy D.A., Russick E.M., Yamanaka S.A., Baugher B.M., Shea K.J. Direct formation of aerogels by sol-gel polymerization of alkoxysilanes in supercritical carbon dioxide. *Chem. Mater.* 1997; 9: 2264–2268
- Mezza P., Phalippou J., Sempere R. Sol-gel derived porous silica films. *J. Non-Cryst. Solids*. 1999; 243: 75
- Mizuno T., Nagata H., Manabe S. Attempts to avoid cracks during drying. *J. Non-Cryst. Solids*. 1988; 100: 236–240
- Mulder C.A.M., Van Lierop J.G. Preparation, densification and characterization of autoclave dried SiO₂ gels. In *Aerogels, Springer Proceedings in Physics*, vol 6. J. Fricke ed. Heidelberg: Springer Verlag, 1986, pp. 68–75
- Pajonk G.M. Drying methods preserving the textural properties of gels. *Rev. Phys. Appl.*, 1989; C4-24: 13–22
- Panagiotopoulos A.Z., Reid R.C. High pressure phase in ternary fluid mixtures with a supercritical component. *Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chemistry*. 1985; 30(3): 46–56
- Pauthe M., Phalippou J. Silica aerogels elaborated by hypercritical acetone evacuation. *Rev. Phys. Appl.* 1989; C4(4): 215–220
- Pauthe M., Quinson J.F., Hdach H., Woignier T., Phalippou J., Scherer G.W. Autoclave treatment effect on silica aerogel texture. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991; 130: 1–7
- Pauthe M., Despetis F., Phalippou J. Hydrophobic silica CO₂ aerogels. *J. Non-Cryst. Solids*. 1993; 155: 110–114
- Pekala R.W., Kong F.M. A synthetic route to organic aerogels. Mechanism, structure and properties. *Rev. Phys. Appl.* 1989; C4(4): 33–40
- Pekala R.W., Alviso C.T., Kong F.M., Hulsey S.S. Aerogels derived from multifunctional organic monomers. *J. Non-Cryst. Solids*. 1992; 145: 90–98
- Phalippou J., Woignier T., Prassas M. Glasses from aerogels. Part I: the synthesis of monolithic aerogels. *J. Mater. Sci.* 1990; 25: 3111–3117
- Prassas M., Phalippou J., Zarzycki J. Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation. *J. Mat. Sci.* 1984; 19: 1656–1665
- Rogacki G., Wawrzyniak P. Diffusion of ethanol-liquid CO₂ in silica aerogel. *J. Non-Cryst. Solids*. 1995; 186: 73–77
- Sarkar A., Chaudhuri R., Wang S., Kirkbir F., Murata H. Drying of alkoxide gels. Observation of an alternate phenomenology. *J. Sol-Gel Science and Techn.* 1994; 2: 865–870
- Scherer G.W. Stress development during supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids*. 1992; 145: 33–40
- Scherer G.W. Freezing gels. *J. Non-Cryst. Solids* 1993; 155: 1–25
- Scherer G.W. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: I. Theory. *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* 1994; 3: 127–139
- Schwertfeger F., Glaubitt W., Schubert U. Hydrophobic aerogels from Si(OMe)₄/MeSi(OMe)₃ mixtures. *J. Non-Cryst. Solids*. 1992; 145: 85–89

- Schwertfeger F., Frank D., Schmidt M. Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1998; 225: 24–29
- Shoup R.D. Complex fused silica shapes by a silicate gelation process. In *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich eds. New York: John Wiley, 1988, pp. 347–354
- Stumpf C., Gässler K.V., Reichenauer G., Fricke J. Dynamic gas flow measurements on aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.* 1992; 145: 180–184
- Szaniawska K., Murawski L., Pastuszcak R., Walewski M., Fantozzi G. Nitridation and densification of SiO_2 aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.* 2001; 286: 58–63
- Tillotson T.M., Hrubesh L.W. Transparent ultralow density silica aerogels proposed by a two-step process. *J. Non-Cryst. Solids.* 1992; 145: 44–50
- Toki M., Miyashita S., Takeuchi T., Kande S., Kochi A. A large-size silica glass produced by a new sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids.* 1988; 100: 479–482
- Van Bommel M.J., de Haan A.B. Drying of silica gels with supercritical carbon liquid. *J. Mater. Sci.* 1994; 29: 943–948
- Vuillard G., Sanchez M. Vittrification et cristallisation dans le système binaire eau-méthanol. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961; 10: 1877–1880
- Wawrzyniak P., Rogacki G., Pruba J., Bartczak Z. Effective diffusion coefficient in the low temperature process of silica aerogel production. *J. Non-Cryst. Solids.* 2001; 285: 50–56
- Woignier T. Contribution à l'obtention de verres par la voie sol-gel. PhD, Montpellier, France, 1984
- Woignier T., Scherer G.W., Alaoui A. Stress in aerogel during depressurization of autoclave: II Silica gels. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* 1994; 3: 141–150
- Woignier T., Reynes J., Phalippou J., Dussossoy J.L. Nuclear waste storage in gel derived materials. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2000; 19: 833–837
- Yen Wang S., Wu N.L. Tin acid gel shrinkage during CO_2 supercritical drying. *J. Non-Cryst. Solids.* 1998; 224: 259–266
- Yoda S., Tasaka Y., Uchida K., Kawai A., Ohshima S., Ikazaki F. TiO_2 -impregnated SiO_2 aerogels by alcohol supercritical drying with zeolite. *J. Non-Cryst. Solids.* 1998; 225: 105–110
- Yoda S., Ohshima S., Ikazaki F. Supercritical drying with zeolite for the preparation of silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids* 1998; 231: 41–48
- Yokogawa H., Yokoyama M. Hydrophobic silica aerogels. *J. Non-Cryst. Solids.* 1995; 186: 23–29



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Non-Crystalline Solids 325 (2003) 224–229

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Sintering of compressed aerogels

L. Perin, S. Calas-Etienne *, A. Faivre, J. Phalippou

Laboratoire des verres, UMR 5587, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

Received 19 June 2002

Abstract

Two different ways of densification of monolithic silica aerogels have been proposed in the literature. The first one corresponds to sintering, the second one to isostatic compression using a Hg porosimeter. In this paper, we analyse a combination of these two different methods. It is shown that a first isostatic compression followed by a further heat treatment reduces considerably the time required to achieve partial to almost full densification. This ‘two steps densification-process’ is analysed in the framework of a classical sintering model.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.05.Rm; 81.20.Ev; 83.50.Da; 81.40.E

1. Introduction

Thermal sintering of gels is of great interest because it allows us to obtain dense non-porous glasses at quite low temperature (around 1000 °C for silica for example), as well as partially densified intermediate materials. Only few experiments have been devoted to sintering of xerogels because of experimental problems (accurate geometrical measurements require samples of measurable dimensions). Using a slow thermal treatment, it was shown that base catalysed xerogels sinter at temperatures higher than acid catalysed ones [1]. On another hand, investigations of silica aerogels thermal sintering are easier to perform, and nu-

merous papers have been devoted to the analysis and interpretation of this densification mechanism.

Silica aerogels are usually considered to consist of primary dense particles that assemble to form clusters. These clusters are then connected to each other to create the solid network. Thermal sintering is known to occur by local viscous flow of the solid parts of the aerogel [2,3]. The evolution of the relative density or the whole porosity allows one to follow sintering as a function of temperature and time [2]. Additional information can be obtained by specific surface area, pore size and small angle X-rays scattering measurements [4–6]. All experiments demonstrate that at the beginning of sintering the primary particles of silica increase in size. A model considering porous material as a cubic array of cylinders has been developed by Scherer to describe sintering of open-pores materials, such as ‘silica soot’ preform from which optical fibres are fabricated. This model correctly

* Corresponding author. Tel.: +33-4 67 14 32 84; fax: +33-4 67 54 48 01.

E-mail address: scalas@univ-montp2.fr (S. Calas-Etienne).

describes the evolution of density with sintering of aerogels [7].

For fractal aerogels, SAXS measurements show that while the primary particle size increases, the correlation length which can be associated with the cluster size, decreases. A scaling theory has been proposed to account for these features. The specific surface area change, calculated using this model, agrees well with that measured using nitrogen adsorption experiment [8,9].

Another way of densifying aerogels has been proposed more recently. The method consists in compressing the sample under isostatic conditions in a mercury porosimeter at room temperature [10–12]. Unfortunately usual pressure levels only lead to a partial densification of the sample and do not allow to achieve the fully dense glass. During aerogels compression, densification appears to be due to an interpenetration of clusters. The specific surface area, as well as the size of the primary particles of the aerogel remain unchanged while the density increases at least up to about 40% [13]. Densification under isostatic compression has been associated with a mechanism of breaking and rebonding of the links between clusters, which implies the decrease of the largest pores under usual levels [10–12].

These two methods, sintering and isostatic compression, correspond to different physical mechanisms of densification and lead consequently to different reorganisation of the texture and structure of the aerogel as densification proceeds.

In this paper we propose to combine these two methods of densification and to analyse the thermal sintering of compressed aerogels. The gain of density obtained by compression without changing the specific surface area, which is the driving force for thermal sintering, is shown to fasten densification. This investigation is performed in two series of aerogels obtained under base and acid catalysis conditions.

2. Experimental procedures

Silica gels were synthesised by standard sol–gel techniques. They were prepared using the same amount of tetramethoxysilane (TMOS) diluted

(60%) in ethanol. The hydrolysis and polycondensation reactions were performed with both acidic, A, and basic water, B, with always the same amount of water per mole of TEOS. Consequently gels and obviously resulting aerogels differ only in the catalyst nature. Monolithic aerogels were obtained using already described supercritical drying [14]. An oxidation heat treatment was also performed at 400 °C overnight to remove organic residues remaining at the surface of pores.

Two series of five samples of 7 mm height and 12 mm diameter were cut from the same rod of A or B aerogel. The density was measured by weighting samples of perfectly defined dimensions. In each series A and B, four samples were compressed using a Hg porosimeter [10] at 50, 100, 150 and 200 MPa and one sample was kept uncompressed. Under those pressure levels we have never observed any mercury intrusion, and aerogels remain transparent or slightly translucent.

To analyse the sintering process of compressed aerogels, the five samples of each series were then heat treated at 1050 °C. Such a temperature allows to correctly follow the density evolution as a function of time. At different times (from 15 min up to 8 h) during sintering, samples were taken out of the oven (quenched at room temperature), in order to measure their density, and then reintroduced at 1050 °C. A few samples showing bloating phenomenon [4] have been discarded.

3. Results

Base catalysed aerogels (B) have a starting density of 0.217 g/cm³ while acid catalysed aerogels (A) which shrink during the different steps of preparation have a starting density of 0.347 g/cm³. Regarding further sintering, acid aerogels which show a density more than 1.5 time that of base catalysed are expected to require a lower sintering time.

Fig. 1 presents the density evolution resulting from isostatic compression of A and B aerogels, as a function of applied pressure. The density of base catalysed aerogel B increases very quickly as soon as external pressure is applied. For higher pressure level the density increase slows down and seems to

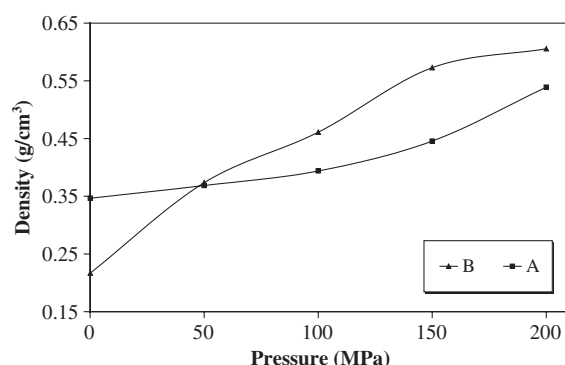


Fig. 1. Bulk density of base B and acid A catalysed aerogels as a function of applied pressure.

reach a plateau. Conversely the density of acid catalysed aerogels A does not change a lot for applied pressure smaller than 100 MPa. Real densification appears only for higher pressure levels and increases all the more the pressure gets bigger. It is interesting to remark that A and B aerogels compressed up to 50 MPa exhibit the same density, also their starting density was so different. Regarding the curves shapes of Fig. 1, there is likely an other higher pressure level, at which A and B aerogels should also exhibit the same density.

Density evolution of the five A samples during sintering is reported in Fig. 2. The first experimental points (time = 0) are not reported here because sintering begins during the heating schedule at 1050 °C. For acid catalysed aerogels compressed

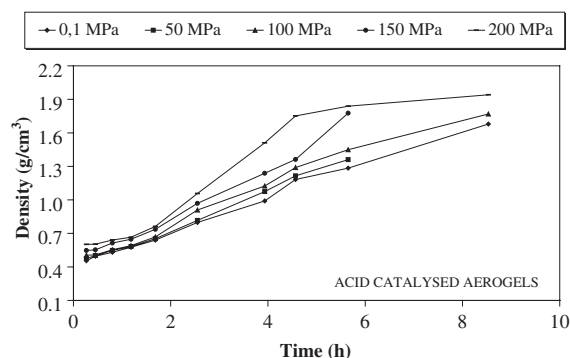


Fig. 2. Sintering kinetics at 1050 °C of acid catalysed aerogels compressed at different pressure levels.

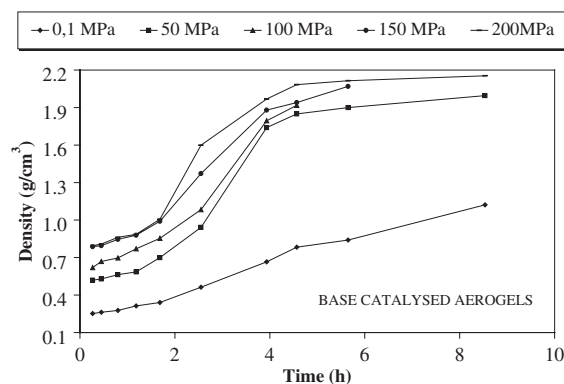


Fig. 3. Sintering kinetics at 1050 °C of base catalysed aerogel compressed at different pressure levels.

up to 100 MPa, the evolutions of density as a function of temperature exhibit almost the same shape. The curves superimpose for sintering times smaller than 2 h. For longer heat treatments, the curves shift slightly on the density scale. When pressure exceeds 100 MPa, sintering is enhanced: the density increase induced by compression favours the sintering which is faster for times within the range of 4–5 h. The density increase seems to slow down for further time duration. In the case of acid catalysed aerogels, the compression at room temperature does not induce significant density increase and consequently, the evolution of sintering with time is not greatly modified. On the contrary, for base catalysed aerogels, compression induces an appreciable density increase at room temperature and an acceleration in sintering is clearly observed for all compressed samples between 2 and 4 h (Fig. 3). After 8 h, the density of the B aerogel compressed under 200 MPa is 2.15 g/cm³ while the density of as prepared aerogel is only 1.12 g/cm³. Obviously, primary isostatic compression favours sintering phenomenon. As for A samples, the density increase seems to slow down for time duration exceeding 5 h.

4. Discussion

The size of the primary silica particles constituting aerogels is known to be larger for base catalysed aerogels than for acid ones. On the other

hand, structure analysis reveals that the fractal dimension is lower for base aerogels than for acid ones. That means that the clusters, build from primary particles, have a more open structure.

The whole porosity can be expressed as

$$F = 1 - \rho_r, \quad (1)$$

where ρ_r is the relative density as defined by the ratio $\rho_r = \rho_a / \rho_s$. ρ_a is the bulk and ρ_s the skeletal density. In the case of silica aerogels ρ_s is assumed to correspond to the density of dense silica (2.2 g/cm³) for both base and acid catalysis conditions. At the onset of densification, B aerogels which have a lower bulk density than A ones, are more porous. Moreover, due to their ‘open’ structure, clusters can easily rearrange and interpenetrate each other. As shown in Fig. 1, densification of base catalysed aerogels occurs as soon as pressure increases. At higher pressure levels, densification slows down because of the hindrance of clusters arms. Due to the large size of primary particles of B aerogels, cluster’s arms are bigger and stiffer and impede network reorganisation and densification. Conversely A aerogels are constituted of small primary particles arranged in well connected clusters. Consequently, at the onset of compression the aerogel resists the stress and no shrinkage can be measured. Higher pressures levels are needed to bend or to break the links providing connection between clusters. At these pressure levels (above 150 MPa), the density increases faster in acid than in base aerogels probably because the compaction of clusters made of small particles is easier than the one of large particles.

It is sometimes asserted that acid catalysed aerogels which are composed of small silica particles and micropores, sinter faster than base catalysed one. A and B samples compressed up to 50 MPa exhibit the same density (0.39 and 0.4 g/cm³ respectively) and are consequently good candidates for the comparison of their sintering aptitude. Fig. 4 evidences that, after a preliminary compression at 50 MPa, densification is faster for B than for A aerogel. After 6 h of treatment, base catalysed aerogel compressed at 50 MPa is almost totally dense ($\rho_r \sim 86\%$) and transparent while acid catalysed one has a relative density of about 54%.

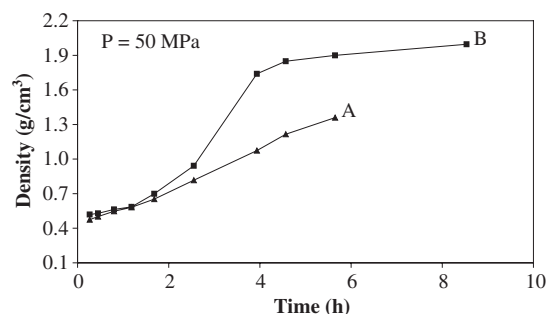


Fig. 4. Comparison of sintering kinetics of base B and acid A catalysed aerogels having the same starting density after compression at 50 MPa.

As clearly demonstrated in Fig. 2 and especially in Fig. 3, preliminary isostatic compression modifies aerogels sintering. It is interesting to check if Scherer’s sintering model, which has been shown to well describe ‘as prepared’ silica aerogels sintering, can also account for sintering of partially compressed aerogels.

The parameter used to follow the sintering process is the aerogel density. The method [15] consists in measuring the relative density ρ_r of samples and in fitting the results on a theoretical curve to get an estimation of the parameter $K(t - t_0)$. t_0 corresponds to a fictitious time at which the relative density should tend to zero, t is the real sintering time at one temperature and K is a parameter depending on the viscosity, the surface energy and the mean number of pores per volume unit of matter. Plotting the obtained $K(t - t_0)$ values as a function of real time should give a straight line if the model applies to this kind of material. Such analysis has been performed for partially compressed aerogels. Results obtained for sintering of two acid catalysed aerogels initially compressed at 0.1 and 150 MPa are plotted in Fig. 5. Similar linear behaviours are obtained for the three other compressed samples. K and t_0 can be determined from the slope and the intercept at the origin of these straight lines. This allows one to replot the relative density on the theoretical sintering curve, as shown in Fig. 6. The model agrees quite well with experimental data obtained for partially compressed A aerogels sintered at 1050 °C.

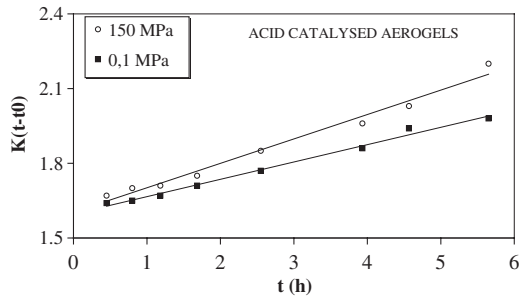


Fig. 5. Plot of $K(t-t_0)$ parameter versus time for two acid catalysed aerogels initially compressed at 0.1 and 150 MPa.

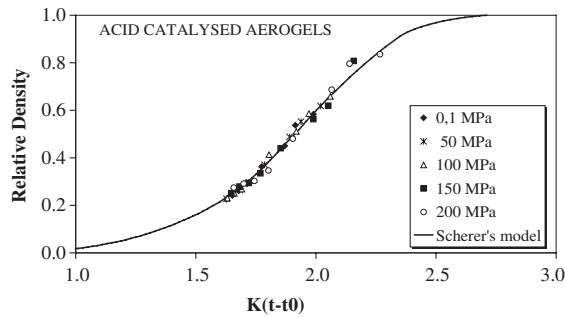


Fig. 6. Relative density versus reduced time for acid catalysed compressed aerogels (symbols) compared to Scherer's theoretical curve (line).

Analogous analysis has been performed on base B catalysed aerogels (Fig. 7). Comparing Figs. 6 and 7, we can observe that a larger domain is explored for B than for A aerogels. This is obviously due to the lower initial density of B aerogels, and to the fact that they sinter faster after partial

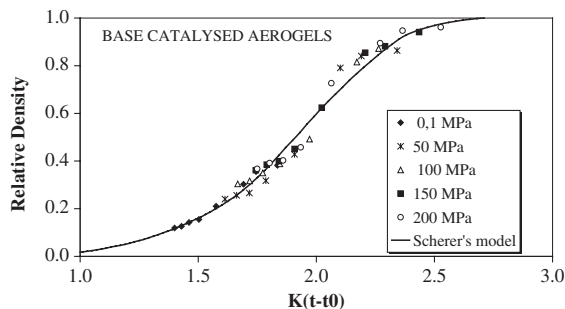


Fig. 7. Relative density versus reduced time for base catalysed compressed aerogels (symbols) compared to Scherer's theoretical curve (line).

compression. In this large domain, the shape of the theoretical curve is quite well reproduced, although scatter is more important than for A aerogels.

We can consequently state that the microstructural model consisting of cylinders in cubic array describes satisfactorily the sintering of partially densified aerogels. Here compression leads to a redistribution of pore sizes toward lower sizes [16], which does not influence the sintering kinetics.

Additional information can be inferred from this sintering analysis. Parameter K can be written as follows [17]:

$$K \propto \frac{n^{1/3}\gamma}{\eta}, \quad (2)$$

where η is the viscosity at the selected temperature, γ the surface energy and n the mean number of pores per volume unit of matter. We must underline that n depends on the geometry of the solid cells chosen to describe the texture of the porous material and that this parameter is difficult to relate to the real texture details of the aerogel. At a given temperature, both γ and η can be considered as constant. Parameter K only depends on the mean number of pores. We can consequently express the relative number of pores at pressure P as follows:

$$\frac{n_P}{n_0} = \left[\frac{K_P}{K_0} \right]^3, \quad (3)$$

where n_0 and K_0 correspond respectively to the number of pores and the K value of uncompressed aerogels. From the pressure dependence of K parameter (see insert of Fig. 8 for A aerogels), we can deduce the evolution of the mean number of pores n_P per volume unit as a function of applied pressure. As observed in Fig. 8, isostatic compression leads to an increase of n_P .

The volume of pores V_P per volume of matter can be written as follows:

$$V_P = A n_P r_P^3 \propto \frac{F}{\rho_r}, \quad (4)$$

where $A r_P^3$ is the volume of one pore and F the porosity as indicated in Eq. (1). Hence decreasing the pore volume and increasing the mean number of pores implies that the mean pores dimension

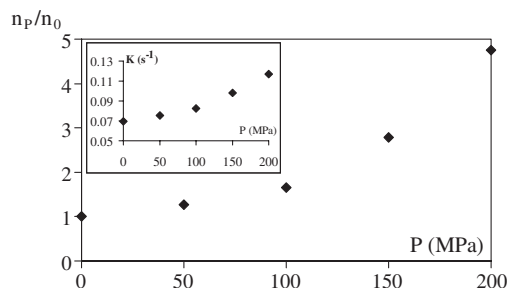


Fig. 8. Relative mean number of pores as a function of applied pressure for acid catalysed A aerogels. Insert: Evolution of parameter K as a function of applied pressure.

decreases with compression. Such a conclusion agrees well with previous experiments using N_2 adsorption–desorption analysis and small angle X-ray scattering which evidence that the mean pore size decreases with the isostatic applied pressure [11]. Similar analysis has been performed on base catalysis aerogels and results exhibit the same qualitative evolution, leading to the same conclusion.

5. Conclusion

Two series of base and acid catalysed aerogels have been prepared using the same amount of compound giving rise to silica solids. They have subsequently been isostatically compressed using an Hg porosimeter. Base and acid catalysed aerogels exhibit different density evolution with the applied pressure. Base catalysed aerogels which are the lighter really densify at the onset of compression, when density of acid remains almost constant. This densification by compression at room temperature which does not affect the specific surface area allows an acceleration in sintering process at relatively low temperature.

Sintering which occurs by viscous flow is shown to be correctly described in these partially densified

aerogels using Scherer's model. Moreover, further analysis demonstrates that room temperature densification induces an increase of the mean number of pores. Such an increase can be associated with the pores size reduction previously evidenced using classical textural analysis experiments. So, compression acts on the largest pores transforming them into more numerous pores of smaller size, allowing a further faster sintering ability.

References

- [1] C.J. Brinker, W.D. Drotning, G.W. Scherer, in: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better Ceramics through Chemistry*, Elsevier, New York, 1984, p. 25.
- [2] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, in: L.L. Henck, D.R. Ulrich (Eds.), *Science of Ceramic Chemical Processing*, John Wiley, 1986, p. 156 (Chapter 17).
- [3] S.R. Su, P.I.K. Onorato, in: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Better Ceramics Through Chemistry II*, North Holland, New York, 1986, p. 237.
- [4] T. Woignier, J. Phalippou, M. Prassas, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3118.
- [5] D.W. Schaefer, K.D. Keefer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 1383.
- [6] A. Emmering, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 113.
- [7] G.W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 709.
- [8] R. Sempere, D. Bourret, T. Woignier, J. Phalippou, R. Jullien, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 3307.
- [9] R. Jullien, N. Olivi-Tran, A. Hasmy, T. Woignier, J. Phalippou, D. Bourret, R. Sempere, *J. Non-Cryst. Solids* 188 (1995) 1.
- [10] G.W. Scherer, D.M. Smith, X. Qiu, J. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* 18 (1995) 316.
- [11] L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids* 186 (1995) 321.
- [12] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers, J.P. Pirard, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 1.
- [13] S. Calas, R. Sempere, *J. Non-Cryst. Solids* 225 (1998) 215.
- [14] J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3111.
- [15] G.W. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 236.
- [16] Ph. Dieudonné, J. Phalippou, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 14 (1999) 249.
- [17] J.K. MacKenzie, R. Shuttleworth, *Proc. Phys. Soc.* 62 (1949) 833.

Fracture study of organic–inorganic coatings using nanoindentation technique

S. Etienne-Calas ^{*}, A. Duri, P. Etienne

Laboratoire des verres, UMR 5587, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05, France

Abstract

The mechanical response of different coating-substrate systems are investigated using the nanoindentation technique. From the load–penetration depth curves, we determined the hardness H_c and the elastic modulus E_c of the coatings. Moreover, as the force increases, cracks, delamination and chipping can appear. These effects induce discontinuities on the indentation curves. Measuring crack lengths or calculating the dissipated energy during indentation allows the determination of residual stress in the coating and interface toughness. Two kinds of organic–inorganic coatings on different substrates (silicon and glass) are studied. The coatings were prepared by the sol–gel process and deposited using the spin–coating technique. The first coating is a mixture of methyltrimethoxysilane, colloidal silica and tetraethylorthosilicate and the second one is based on 3-(trimethoxysilyl)propyl-methacrylate. The first one reveals better general mechanical properties (lower residual stress, better adhesion, higher interfacial toughness) on silicon than on glass. For the second one, the elastic modulus and hardness are comparable with those of polymers. In contrast, coating toughness is lower.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

PACS: 81.20.F; 68.60.B; 81.07.Pr

1. Introduction

Hybrid organic–inorganic coatings find applications in different domains, particularly in optics with non-reflecting, anti-abrasion, or scratch resistant surfaces [1] and in optoelectronics with integrated optical circuits [2]. Such coatings are fabricated by the sol–gel process. Compared with others processing techniques, the great interest of sol–gel process is its relative tailoring simplicity. It is now well known that organic–inorganic hybrid precursors are very effective materials for such applications. However, for an industrial use, mechanical prop-

erties of the film and of the interface between film and substrates have to be known because they play a crucial role in coating efficiency and aging.

The nanoindentation technique is well known to permit the mechanical characterization of coating-substrate systems. The principle of the experiments is to indent the sample and to record the force as a function of the penetration depth. From the force–indentation depth curves, the hardness H_c and the elastic modulus E_c of the coatings are parameters classically obtained when the indentation depth is small compared to the coating thickness (about less than 10%). As the force increases, cracks, delamination and chipping can appear. These effects induce discontinuities in the indentation curves. More recently, Malzbender and de With [3,4] showed that, by measuring cracks length or by calculating the dissipated energy during indentation, others mechanical

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 4 67 14 32 84; fax: +33 4 67 54 48 01.

E-mail address: sylvie.Calas@ldv.univ-montp2.fr (S. Etienne-Calas).

parameters such as residual stress in the film, fracture toughness of the coating, fracture toughness of the interface between coating and substrate can be determined.

In this paper, two kinds of organic–inorganic coatings are studied. The first one is based on 3-(trimethoxysilyl)propyl-methacrylate and is used in integrated optical circuits fabrication. The second kind of coating is a mixture of methyltrimethoxysilane, colloidal silica and tetraethylorthosilicate and is used to make anti-abrasion films. The structure of these coatings are different: the first one is a copolymer with an inorganic part containing Si and Zr and an important organic network. The second one has a highly mineral structure with a network made only by siloxane bonds. Consequently, the mechanical behaviour of these systems is expected to be different. The aim of this work is to evidence such a difference by nanoindentation technique.

2. Experimental

Experiments are performed by using two kinds of hybrid organic–inorganic coatings. The first one (named A) contains 30% (weight) solids components and 70% solvents. The precursors are methyltrimethoxysilane (MTMOS, assay > 98%), colloidal silica and tetraethylorthosilicate (TEOS, assay > 99%). The weight amounts of MTMOS and colloidal silica are equal and the amount of TEOS is 2% (weight) of MTMOS quantity. The solvents are methanol (64%), diethylene glycol (34%), H₂O (1%) and ethanol (1%). The coatings are deposited by spin-coating with free evaporation at 600 rpm. Two types of substrates are used: silicon wafers with SiO₂ thermic layer (the coating–substrate system is named A1) and soda lime glasses (the coating–substrate system is named A2). Coating are dried a few minutes at 100 °C to evaporate solvents and then heat treated at 250 °C for 18 h to perform the coating densification.

The second kind of coating (named B) contains 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MAPTMS, assay 99%), zirconium (IV) *n*-propoxide (Zr(O_nC₃H₇)₄ assay 70% in propanol), methacrylic acid (MAA, assay > 98%) and H₂O in molar ratio of 10:1.5:1.5:20. The Irgacure 1800 (CIBA) is used as photoinitiator to perform the polymerization of methacrylate bonds. The complete synthesis of this coating solution is described in Ref. [5]. Coatings are spin-coated with free evaporation at 1800 rpm on silicon substrates (the system is named B). They are dried for 15 min at 60 °C and UV cured for 30 s.

Indentation experiments are carried out using a home made instrumented microindenter [6]. The sample is maintained on a platen which can be moved horizontally and vertically with motors and also manually tilted to adjust the sample position perpendicular to the indenter. The indenter is a Berkovitch diamond. It is

mounted on a force sensor working within the range 0–1000 mN with an accuracy of 1 μN. The penetration depth is recorded using a displacement sensor measuring the displacement of a skirt surrounding the indenter. The sensor works within the range 0–10 μm with an accuracy of 10 nm. The displacement rate may be chosen between 0.1 and a few μm/min. An optical microscope allows us to observe the sample surface, before and after the indentation.

3. Results

Coatings thicknesses have been measured on cleaved sample using an optical microscope. The mean values are $5.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ for A coating and $14.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ for B coating.

3.1. Hardness and elastic modulus

The coating hardness H_c is defined by the ratio between the maximum load F and the contact area A . Knowing precisely the indenter geometry (by calibration), this area can be expressed in terms of contact depth h_c directly determined from measurements.

The standard way to determine the coating elastic modulus E_c is by using the initial slope S of the unloading curve [7,8]

$$E_r = \sqrt{\frac{\pi S}{A^2}}. \quad (1)$$

In this equation, E_r is the reduced modulus given by [7,8]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_c^2}{E_c} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2)$$

where ν_c , E_c , ν_i , E_i are the Poisson's ratio and the elastic modulus of coating and indenter.

To be sure that the substrate has no influence, the investigated depth corresponds to about 10% of the whole layer thickness. The results are, for A1, $E_c = 22 \pm 3 \text{ GPa}$ and $H_c = 2.0 \pm 0.2 \text{ GPa}$, A2, $E_c = 17 \pm 2 \text{ GPa}$ and $H_c = 1.1 \pm 0.2 \text{ GPa}$ and B, $E_c = 1.6 \pm 0.2 \text{ GPa}$ and $H_c = 0.21 \pm 0.05 \text{ GPa}$ (see Table 1).

3.2. Coating toughness, residual stresses and interface toughness

When the indentation load increases, several kinds of damage appear: cracks (originating from the edges of indenter), delamination (loss of contact between coating and substrate) and chipping (removal of coating segments). These events have been observed by microscopy and also associated to changes in the loading curves. They can be used to determine coating and interface

Table 1
Results summary

Coating	System	Substrate	Thickness (μm)	E_c (GPa)	H_c (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$)		K_{int} ($\text{MPa m}^{1/2}$)		σ_r (MPa)
						Geom.	Energ.	Geom.	Energ.	
A	A1	Si	5.1 ± 0.2	22 ± 3	2.0 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2	121 ± 25
	A2	Glass	5.1 ± 0.2	17 ± 2	1.1 ± 0.2	0.6 ± 0.2	–	0.31 ± 0.05	–	157 ± 28
B	B	Si	14.5 ± 0.2	1.6 ± 0.2	0.37 ± 0.06	0.21 ± 0.05	–	–	–	-40 ± 10

toughness and residual stresses in the coating. Basically, two kinds of approach are used: geometrical analysis and energetical one.

3.2.1. Geometrical approach

The most commonly used relationship between the length of the radial cracks c , the coating toughness K_{Ic} and the residual stresses σ_r is given by the relation [9,10]

$$\chi \frac{F}{c^{3/2}} = K_{Ic} - 2\sigma_r \sqrt{\frac{c}{\pi}} \quad (3)$$

where $\chi = 0.016 (E_c/H_c)^{0.5}$ for a Berkovitch indenter [10]. Therefore, by measuring c for different loads and plotting $\chi F/c^{3/2}$ versus $c^{0.5}$, we can determine K_{Ic} and σ_r .

To obtain interfacial toughness K_{int} , Rosenfeld et al. [11] provided a method based on the relationship between the size of the delaminated area and the corresponding load:

$$K_{int} = \frac{0.792 H_c \sqrt{(1 - \nu_c)^2 e}}{1 + \nu_c + \frac{2(1 - \nu_c) H_c \phi_d^2}{F}} \quad (4)$$

with e , coating thickness and ϕ_d the diameter of delamination area.

3.2.2. Energy-based approach

Malzbender and de With [4] suggested a method based on the energy dissipated during indentation which is equivalent to the area between the loading and unloading curves. By plotting the dissipated energy U as a function of maximum load F during indentation, it is possible to separate the different events. The energy dissipated into chipping U_c and delamination U_d , gives an estimation of the fracture energy, respectively, of coating Γ_c and interface Γ_{int}

$$\Gamma_c = \frac{U_c}{3\pi e \phi_c^2}, \quad (5)$$

$$\Gamma_{int} = \frac{U_d}{\pi \phi_d^2}. \quad (6)$$

Then, the coating and interface toughness can be determined using

$$K = \sqrt{\Gamma E} \quad (7)$$

with (Γ_c, E_c) for K_{Ic} and (Γ_{int}, E_{int}) for K_{int} . The interfacial modulus E_{int} is defined in Ref. [12].

These methods have been applied to our coatings-substrates systems. Fig. 1 shows the indentation curve for the A1 system. The three events occurring during indentation induce changes observed on the loading curve. Cracking, delamination and chipping appears at approximately 15, 20 and 100 mN. In Fig. 2 are the Scanning Electron Microscopy (SEM) images of the indentation prints at different maximum load. At 20 mN (Fig. 2(a)), radial cracks can be observed and white areas indicate that the delamination have just begun. With one delaminated and two chipped parts, the image for a load of 100 mN (Fig. 2(b)) shows the transition between delamination and chipping. On the last image, for $F = 650$ mN (Fig. 2(c)), we clearly evidence the three chipped areas.

Fig. 3 shows the graph of $\chi F/c^{3/2}$ as a function of $c^{0.5}$ corresponding to the A1 system. The intercept with the ordinate axis and the slope give respectively coating toughness K_{Ic} and residual stress σ_r . The values obtained are: $K_{Ic} = 0.5 \pm 0.1 \text{ MPa m}^{1/2}$ and $\sigma_r = 121 \pm 25 \text{ MPa}$. σ_r value implies tensile stresses. The energetic approach previously described has been used for this system. The values of U as a function of indentation load F are shown in Fig. 4. The dissipated energies during chipping and delamination are respectively $U_c = 49 \pm 5 \text{ nJ}$ and $U_d = 10 \pm 1 \text{ nJ}$. This resulted in fracture energies of $\Gamma_c = 26 \pm 2 \text{ J/m}^2$ for the coating and $\Gamma_{int} = 67 \pm 7 \text{ J/m}^2$ for the interface. The diameters of chipped and delami-

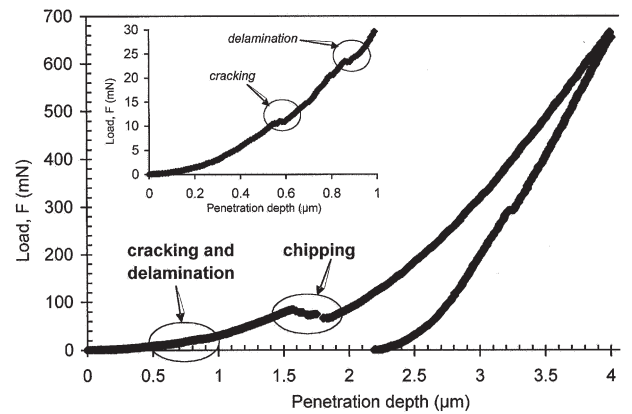


Fig. 1. Load-penetration depth curve for A1 system. Inset: details of cracking and delamination area.

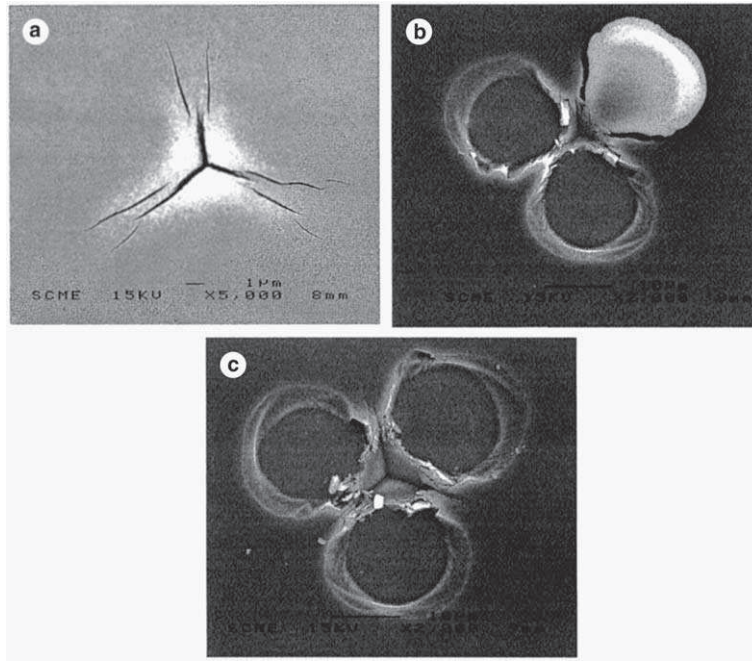


Fig. 2. SEM images of Al system indentation prints: (a) $F = 20$ mN; (b) $F = 100$ mN and (c) $F = 650$ mN.

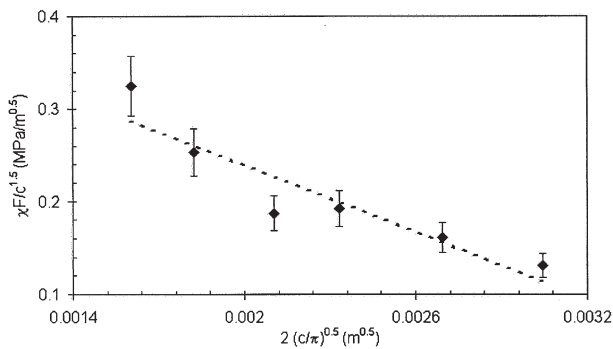


Fig. 3. $\chi F c^{3/2}$ as a function of $c^{0.5}$ for Al system.

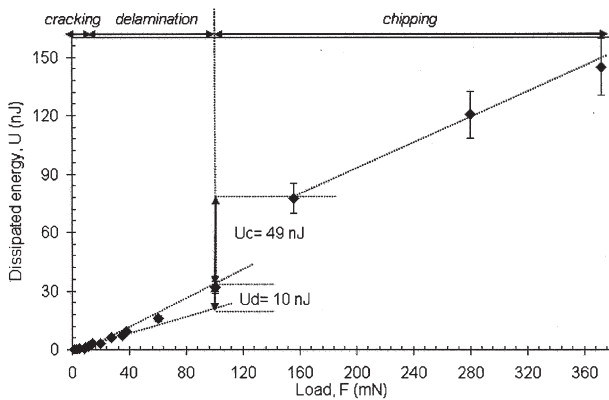


Fig. 4. Dissipated energy U as a function of load for Al system.

nated areas are $\Phi_c = 19.7 \pm 0.2 \mu m$ and $\Phi_d = 6.9 \pm 0.2 \mu m$, respectively. Finally, the values of toughness

are $K_{Ic} = 0.7 \pm 0.1 MPa m^{1/2}$ for the coating and $K_{int} = 1.5 \pm 0.2 MPa m^{1/2}$ for the interface. For this system, the interfacial toughness K_{int} is also obtained with the geometrical method provided by Rosenfeld [12] and based on the size of delaminated area. The value obtained with this method is $K_{int} = 1.3 \pm 0.2 MPa m^{1/2}$.

The same analysis is done for the A2 system. Fig. 5 shows the graph $\chi F c^{3/2}$ versus $c^{0.5}$. For this system, cracking and delamination are observed but not chipping (due to the load limits of our instrument). It gives $K_{Ic} = 0.6 \pm 0.2 MPa m^{1/2}$ and $\sigma_r = 157 \pm 28 MPa$. The value of interfacial toughness (by geometrical way) is $K_{int} = 0.31 \pm 0.05 MPa m^{1/2}$ with a diameter of delaminated area of $\Phi_d = 6.4 \pm 0.2 \mu m$. To avoid problems due to the load limit, a new instrument is now in progress, based on a modified traction INSTRON machine which permits to reach much more important loads.

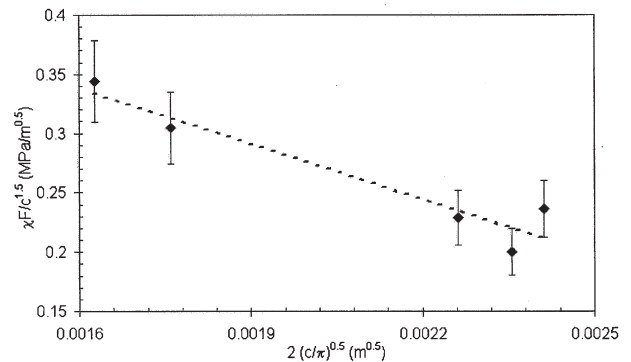


Fig. 5. $\chi F c^{3/2}$ as a function of $c^{0.5}$ for A2 system.

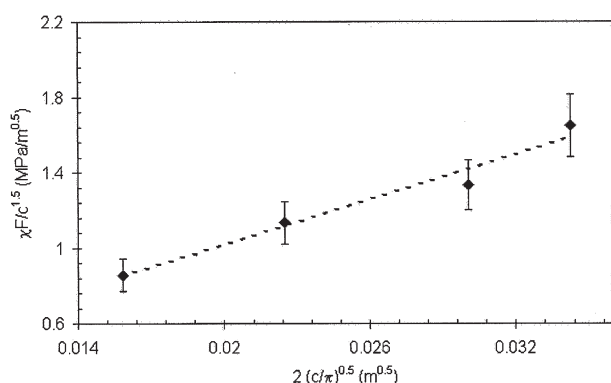


Fig. 6. $\chi F/c^{3/2}$ as a function of $c^{0.5}$ for B system.

For the B system, no delamination and chipping are evidenced. Cracks are observed but measured with difficulties because of the large elastic recovery which deforms the print. Only mechanical properties of coating can be inferred. Fig. 6 shows the graph of $\chi F/c^{3/2}$ as a function of $c^{0.5}$ for the B system. It permits to obtain $K_{Ic} = 0.21 \pm 0.05 \text{ MPa m}^{1/2}$ and $\sigma_r = -40 \pm 10 \text{ MPa}$. This result implies compressive residual stresses.

For easier reading and comparison, all the results are collected in Table 1.

4. Discussion

4.1. Hardness and elastic modulus

As measurements have been performed at indentation depth lower than 10% of coating thickness, hardness and elastic modulus values do depend neither on substrate type nor on coating thickness. However, H_c and E_c values obtained for A1 system (silicon substrate) are larger than those of A2 system (glass substrate). Coatings have been heat treated at 250°C and one possible explanation for lower mechanical properties is the diffusion of sodium ions from the soda lime glass substrate into the coating. Previous works [13] show that sodium ions diffuse very rapidly into the coating even for short time of heat treatment. For long time of heat treatment, they can accumulate at the coating surface, disturbing hardness and elastic modulus measurements. To confirm this assumption, same measurements are in progress on fused silica.

Although coating A has a highly mineral nature, its elastic modulus is much lower than the silica one (69 GPa). There is an effect of organic part which induces a decrease of network reticulation and then an increase of network flexibility. Moreover, this result can also be due to the incomplete condensation of silanols groups because of a low heat treatment temperature [14]. A decrease of inorganic network connectivity because of organic groups has a great influence on

mechanical properties. This result is widely observed in hybrid [1].

Hardness and elastic modulus of B system are much lower than these of A systems. Due to its composition (MAPTMS and MAA), the B coating contains not only a more important quantity of organic matter but also an organic network. This latter completely drives elastic and plastic properties and leads to a behavior close to polymers one.

4.2. Residual stress and coating toughness

Residual stresses value of the A coating indicates that it undergoes a tensile stress. They can appear at different steps. First, after deposition, due to the solvent evaporation, the film undergoes shrinkage and the substrates sets against this shrinkage. They also can be due to the densification treatment. Finally, residual stresses can appear during cooling due to the thermal expansion coefficient mismatch between coating and substrate. We know from literature that thermal expansion coefficient is higher for soda lime glass ($9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) than for silicon ($3 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$). Even if the σ_r values are close for A1 and A2 systems (regarding to uncertainty), our results seems to show that coating on glass is more stressed than on silicon. More experiments are required to confirm this tendency and to obtain coating thermal expansion coefficient estimation. Finally, it is worth noting that the residual stresses obtained for the A coating are slightly higher than that of vitreous silica mechanical resistance in tension (about 100 MPa).

Unlike in A systems, residual stresses in the B coating are compressive. In this system, the densification heat treatment is replaced by UV curing of organic parts. Moreover, we previously evidenced that UV curing leads to a coating expansion [5]. This effect puts the coating in compression. As the final result is compressive residual stresses, it means that drying shrinkage effect is far lower than UV curing one.

The K_{Ic} values for A1 and A2 systems are in good agreement each other and a bit lower than the silica one ($K_{Ic \text{ silica}} = 0.75 \text{ MPa m}^{1/2}$). In the same way, the hardness and elastic modulus values are low compared to silica ones. However, even if bonds density of A system is lower than dense silica because of methyl groups and non-condensed Si-OH [15] and taking into account the measurements accuracy, the required energy to break the material seems to be on a same order.

For A1 system, a slightly difference exists between the K_{Ic} values respectively obtained with geometrical and energetical methods. The overestimation induced by energetical way is due to the substrate effect. Indeed, this method uses coating chipping and then requires high indentation loads. The substrate influence has to be taken in account. A way (proposed by Malzbender [4])

to have a good approximation is to extrapolate the energy data to infinite coating thickness.

The B system exhibits a low K_{Ic} value ($0.21 \pm 0.05 \text{ MPa m}^{1/2}$). In this coating, the hybrid precursors (MAPTMS and Zr-MAA) are network formers. The polycondensation of MAPTMS mineral entities induces a silica network and the photopolymerization of MAPTMS and MAA methacrylate groups induces an organic network close to PMMA. Moreover, the Zr-MAA precursor leads to the formation of Zr–O–Zr clusters [16] and Zr–OH groups. With this texture, we might expect a K_{Ic} value closer than those of polymers (PMMA for example, $K_{Ic} = 1.3 \text{ MPa m}^{1/2}$) or at less a value between silica and PMMA ones. Considering that B coating has a highly organic nature, we can assume that we are studying the fracture of an elastoplastic material. In this case, the dissipated energy during fracture is the energy required to generate two surfaces but also consider the plastic deformation at the crack tip. Not taking this plastic deformation into account (as in the geometrical method), induces underestimated K_{Ic} values. We might confirm this assumption with experiments at higher load which permit to obtain the fracture energy directly from indentation curves. The K_{Ic} values might be compared more accurately.

Moreover, as previously explained, the cracks have been difficult to observe and then to measure. Due to the geometry of final print, cracks length has probably been overestimated leading to an underestimation of K_{Ic} and σ_r . For example, a c overestimation of 30% induces K_{Ic} and σ_r underestimations of, respectively, 70% and 100%.

4.3. Interfacial toughness

In the A coating, interfacial fracture toughness is lower for A2 system (glass substrate) than for A1 system (silicon substrate). This result is probably in relation with two effects: the first one is the omission of residual stress in the Rosenfeld's method used to calculate K_{int} . These higher residual stresses in A2 system could explain a lower K_{int} value. The second effect is the diffusion of sodium ions previously mentioned. This diffusion could be responsible of Si–O–Si breaking at the interface. In any case, the values of K_{int} express the global adhesion between coating and substrate taking into account the system history. In these conditions, the results obtained for A coating seems to show a best adhesion on silicon.

5. Conclusion

Nanoindentation technique has been used to estimate mechanical properties of hybrid coatings on substrates.

Hardness and elastic modulus have been determinate from indentation curves at small load values. At higher load values, coating toughness and residual stress as well as interface toughness were estimated from cracks, delamination and chipping occurring in the coating on the basis of geometrical and energetical analyses. The two kinds of coating which have been studied, have different structure: one has a highly mineral structure and the other one contains an important organic network. The first one reveals better general mechanical properties (lower residual stress, better adhesion, higher interfacial toughness) on silicon than on glass. Sodium ions, which are known to diffuse very rapidly from substrate to coating seems to have an important influence on mechanical properties. To confirm this assumption, same measurements are in progress on dense silica substrates. For the second one, the elastic modulus and hardness are comparable with those of polymers. On the contrary, coating toughness is lower. However, the K_{Ic} values may be underestimated because of plastic deformation at crack tip which is not taken into account with the geometrical method. Moreover, the important difficulty to measure cracks length because of elastic recovery in this coating shows that the geometrical method is probably not the best way to obtain toughness values. Finally, residual stresses are tensile stresses in system A and compressive stresses in system B.

References

- [1] P. Etienne, J. Phalippou, R. Sempere, J. Mater. Sci. 33 (1998) 3999.
- [2] M. Oubaha, M. Smaïhi, P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 305.
- [3] J. Malzbender, G. de With, J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) 51.
- [4] J. Malzbender, G. de With, Surf. Coatings Tech. 135 (2000) 60.
- [5] P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Porque, J. Sol–Gel Sci. Tech. 13 (1998) 523.
- [6] P. Etienne, S. Calas-Etienne, S. Portal, Phys. Chem. Glasses 42 (4/5) (2001) 320.
- [7] J. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, J. Tribol. 106 (1984) 43.
- [8] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [9] D. Broek, Elementary Engineering Fracture and Mechanics, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.
- [10] D.B. Marshall, B.R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 86.
- [11] L.G. Rosenfeld, J.E. Ritter, T.J. Lardner, M.R. Lin, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3291.
- [12] J.W. Hutchinson, Z. Suo, Adv. Appl. Mech. 29 (1992) 63.
- [13] F. Bel Hadj, R. Sempere, J. Phalippou, J. Non-Cryst. Solids 82 (1986) 417.
- [14] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol–gel Science, Academic, New York, 1990.
- [15] H. Schmidt, H. Scholze, G. Tunker, J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 557.
- [16] H. Krug, F. Teillantes, P.W. Oliviers, H. Schmidt, Proc. SPIE 1758 (1992) 448.

Study of the mechanical properties of hybrid coating as a function of their structures using nanoindentation

A. Ferchichi ^{a,*}, S. Calas-Etienne ^a, M. Smaïhi ^b, P. Etienne ^a

^a *Groupe d'Etude des Semiconducteurs, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France*

^b *Institut Européen des Membranes, CNRS, Route de Mende, 34293 Montpellier, France*

Available online 5 November 2007

Abstract

This paper is dedicated to the study of mechanical properties of various organic inorganic coatings in order to investigate the effect of a structural modification. The hybrid material is composed by a mixture of colloidal silica and an organo-silicate precursor whose organic part is a hydride, methyl or phenyl group to obtain simple structural change. These films were prepared by sol–gel process and set down by spin-coating. Mechanical properties such as elastic modulus, hardness, coating fracture energy, interfacial toughness and residual stresses are studied using nanoindentation technique. Relation between structural changes and mechanical properties are studied using solid ²⁹Si NMR spectroscopy. Three-functional species (T) and tetra-functional species (Q) quantity in the final solid state are discussed in relation to the mechanical properties.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 46.80.+j; 81.20.Fw; 82.56.–b

Keywords: Crack growth; Fracture; Hardness; Indentation, microindentation; Sol–gel, aerogel and solution chemistry; Organic–inorganic hybrids

1. Introduction

Organic inorganic hybrid materials have been intensively studied for last few years. Such materials are very interesting because they are combining properties of the inorganic and organic materials that constitute them and they offer an innovative way to build variety of materials. The most prominent applications for these materials are coatings for example: protective coatings [1], material with high transparency [1], transistor [2], luminescent diodes [3], solar cells [4], waveguides [5] and photochromic material [6]. Such coatings are elaborated by the sol–gel process with eventually an organic polymerization.

Related to industrial use, mechanical properties of coating and coating-substrate interface have to be controlled

because they play a crucial role in coating efficiency and aging. Those properties depend on the structure, and therefore on the composition. To study this dependence, we choose a hybrid material composed by a mixture of colloidal silica and an organo-silicate precursor which organic part is modified to obtain a simple structural change.

The studies of mechanical properties are performed using the nanoindentation [7].

In this paper, we measured hardness, elastic modulus, coating fracture energy, interface coating toughness and residual stresses. Analysis of the force as a function of the indentation depth curve gives hardness and elastic modulus of the coating. At higher force, the cracks of the coating allow the calculus of coating fracture energy, interfacial toughness which can be determined with two methods: a geometric approach based on the length of the radial cracks and an energy approach based on the analysis of the energy dissipation during indentation. Geometric approach also allows obtaining residual stresses. In order

* Corresponding author.

E-mail address: ferchi@ges.univ-montp2.fr (A. Ferchichi).

to link mechanical behavior to the structure, we chose ^{29}Si NMR solid spectroscopy on bulk materials.

2. Experimental

2.1. Hybrid synthesis and coating preparation

Three different compositions were prepared. For the three systems, the mineral part is constituted of alcohol colloidal silica, with a 13 nm particles diameter, and also the mineral part of organosilicate precursors.

Concerning the organosilicate organic part, we choose to modify the group size using hydride, methyl or phenyl groups (Table 1).

Each precursor was hydrolyzed with an aqueous solution of 0.1 N hydrochloric acid, in a molar ratio 1 for 3 during 6 h, and mixed with colloidal silica. The hybrid composition is maintained to 70% mass of colloidal silica and 30% mass of organo-silicate.

Solutions were spin-coated with free evaporation at 1200 rpm during 15 s on silicon substrates. The coatings are dried at 100 °C for 15 min, and densified by a thermal treatment at 250 °C during 10 h.

Table 1
The three used precursors

System	Name of precursor	Formulates developed
A	Triethoxysilane	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
B	Methyltriethoxysilane	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	Phenyltriethoxysilane	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

2.2. Mechanical characterization

The mechanical tests are carried out using a home made nanoindenter. This apparatus allows indentation speeds range from 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ to a few $\mu\text{m}/\text{min}$, indentation depth range from 50 nm to 10 μm and force values until 1 N [8]. Moreover, an optical microscope allows us to observe the sample surface, before and after the indentation.

Using spin-coating process, the obtained coatings thickness is about some micrometers. This is a relevant value to realize mechanical tests in the best conditions.

Hardness (H_C) and elastic modulus (E_C) are obtained from loading–unloading curve before cracking.

Hardness was defined by Loubet et al. [7] and Oliver and Pharr [9] as the ratio between maximum load F_{max} and the contact area A between the indenter and the sample

$$H_C = \frac{F_{\text{max}}}{A}. \quad (1)$$

Elastic modulus is calculated using the unloading part of the curve

$$E_C = \frac{\frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}}E_i(1-v_c^2)}{E_i - \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}}(1-v_i^2)}, \quad (2)$$

where S is the slope of the linear zone at the beginning of the unloading, E_i is the Young modulus of indenter, v_i is the Poisson coefficients of indenter and v_c is that of the coating.

The contact area A , is obtained by a calibration procedure [8].

For important depth, indentation test damages the coating. Three phases can be observed (Fig. 1): cracking (a), delamination (b) and chipping (c). To calculate coating fracture energy (G_{IC}), interfacial toughness (K_{int}) and residual stresses (σ) we used two different methods: the first is based on the analysis of the cracks geometry [10–12]

$$\sqrt{G_{\text{IC}}} = 0.016 \frac{F_{\text{max}}}{c^{3/2}H_C^{1/2}} + \frac{Z}{E_C^{1/2}} \sigma c^{1/2}. \quad (3)$$

Z is a geometric factor depending on the indentation depth and the length of the crack c

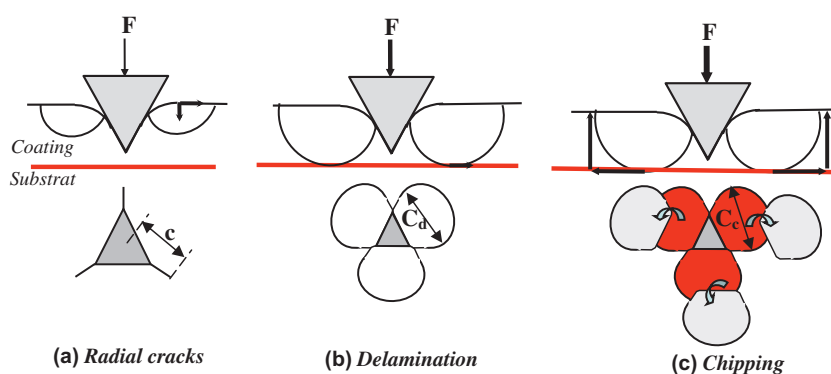


Fig. 1. Radial cracks, delaminated and chipped zones.

$$K_{\text{int}} = \frac{0.792 H_C \sqrt{(1 - \nu_c^2) e}}{[1 + \nu_c + 2(1 - \nu_c) H_C C_d^2 / F_{\text{max}}]} \quad (4)$$

The second method uses the determination of the dissipated energy during the indentation test as a function of the maximum load F_{max} [8,13–15,21]

$$G_{\text{IC}} = \frac{U_c}{3\pi e' C_c} \quad (5)$$

$$K_{\text{int}} = \sqrt{E_{\text{int}} \frac{U_d}{\pi C_d^2}} \quad (6)$$

U_c and U_d are the dissipated energy during chipping and the delamination respectively. e' is the efficient thickness of the coating. It is higher than real thickness (e) because cracks are not perpendicular to surface. C_c and C_d are the diameter of the chipping and the delamination disc respectively (Fig. 1). E_{int} is the composite modulus between the coating and the substrate.

2.3. ^{29}Si NMR solid characterization

CP MAS solid-state ^{29}Si NMR spectra were recorded on an ASX400 Bruker spectrometer (79.49). As it was impossible to perform such a measurement on coated samples because of lack of solid, we decided to fabricate bulk sample in conditions as close as possible of those of coatings.

Spin-coating technique used with sols is known to cause a higher evaporation rate during the movement of the sample, associated to a structural rearrangement due to the shearing strength and inducing denser system [18]. To approach these conditions, the sol was spread out in large dugs with only one to two millimeter thickness. Drying was then performed under an air flow to enhance the natural evaporation. Moreover, previous experiment on hybrids materials showed that refractive index, macroscopic picture of the structure, did not change under spin-coating conditions. It was probably due to a lower reactivity of hybrid precursor compared to pure mineral ones [19].

3. Results

As pointed in the literature, our system showed the three types of cracking: First, at a given force, radial cracks

appear at each corner of the indenter and propagate in the direction of applied strength (Fig. 2(a)). When they reach the interface, radials cracks curve and move through the interface, forming the delaminated zones (white color area in Fig. 2(b)). For higher strengths, these cracks go back up to the surface and circular parts of the coating are taken off, that marks the chipping phase (Fig. 2(c)).

Resulting loading–unloading curves for the systems A, B and C are given in Fig. 3 showing a very different mechanical behavior. All mechanical results are listed in Tables 2 and 3. First of all, it is shown that thickness decreases when the molar mass of organic part increases (Table 2).

Hardness and elastic modulus for A and C systems are quite similar but lower than B indicating a non correlation with the molar mass of organic group (Table 2).

Moreover, the A system has a twice bigger cracking resistance than B and C systems which have a quite similar value (Table 3). For the interfacial toughness, value obtained for system B is higher than the others. Finally,

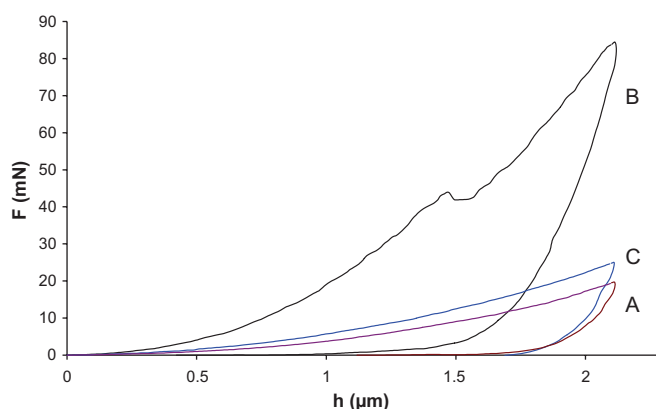


Fig. 3. Load–unload curves for the system A, B and C.

Table 2
Thickness, elastic modulus and hardness for the three systems

System	Thickness e (μm)	Elastic modulus E_C (GPa)	Hardness H_C (GPa)
A ($\text{H-Si}\equiv$)	2.1 ± 0.2	4.1 ± 0.5	0.9 ± 0.1
B ($\text{CH}_3\text{-Si}\equiv$)	3.2 ± 0.2	11.6 ± 0.9	2.1 ± 0.2
C ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}\equiv$)	4.2 ± 0.2	5.2 ± 0.4	0.5 ± 0.1

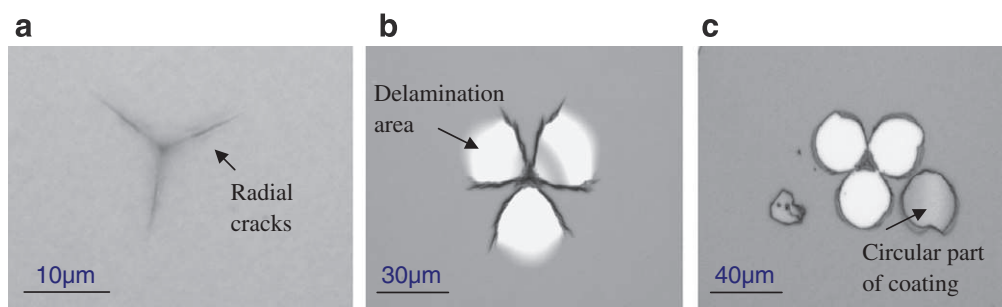


Fig. 2. Different cracks types in the film for the system B: (a) cracking, (b) delamination and (c) chipping.

Table 3
Coating fracture energy, interfacial toughness and residual stresses for the three systems

System	Coating fracture energy G_{IC} (J m ⁻²)		Interfacial toughness K_{int} (MPa m ^{1/2})		Residual stress σ (MPa)
	Geometric approach	Energy-based approach	Geometric approach	Energy-based approach	
A	4.1 ± 0.8	6.2 ± 0.8	0.18 ± 0.02	0.23 ± 0.06	26 ± 6
B	2.2 ± 0.5	3.8 ± 0.6	0.28 ± 0.04	0.33 ± 0.06	25 ± 5
C	1.9 ± 0.4	–	0.08 ± 0.02	–	23 ± 6
Silica glass	~8 [22]	–	–	–	–

we obtained the similar values of residual stresses for all systems. Mechanical properties results evidence that the system A seems to have a singular behavior.

It must be noted that for system C, coating fracture energy and interfacial toughness values are only given by the geometric method because, for an indentation depth equal to the thickness of the coating, energy required for chipping was not reach (Table 3). Experiments on thicker coatings are in progress to make the energetic calculations possible.

Fig. 4 shows the solid ²⁹Si MAS NMR spectra for the systems A, B and C. Two main groups of bands appear. The first one corresponds to three-functional condensed species T (where n represents the number of bridging oxygen) and the second one originates from tetra-functional condensed species Q. It corresponds to colloidal silica.

Each group was decomposed in Tⁿ and Qⁿ. Table 4 lists each specie quantity. For the A system, it is very difficult to put in evidence the first group of bands. The decomposition of spectra shows a little band at –75 ppm corresponding to T³ species. On the other hand, there is a lot of Q¹, Q³ and Q⁴ species but no Q². This result is unexpected because the A system is synthesized with a high quantity of Triethoxysilane which is a three-functional precursor.

For the B and C systems, the two groups of bands appear clearly. The T bands for the B system are shifted to lower chemical displacement compared to C. In each case, the T/Q ratio is nearly the same (T²/T³ and Q³/Q⁴). Finally, very low quantity of Q² specie is evidenced in C system.

4. Discussion

Even if the synthesis process is the same, the theoretical final solid concentration in the sol (C_0) is different depending on the molar mass of the organic group. Simple calculation shows that C_0 increases with the molar mass of the organic part. Moreover, in the spin-coating process it has been shown that thickness increases with C_0 [16]. Our results are in a perfect agreement with this assumption for a given spin speed, thickness increases from A to C system.

Whereas the A and C systems elastic modulus and hardness values are close, those obtained on system B are higher. The organo-silicate precursors have a functionality equal to three which allows a three-dimensional polycondensation. However, the calculation of hydrolysis rate con-

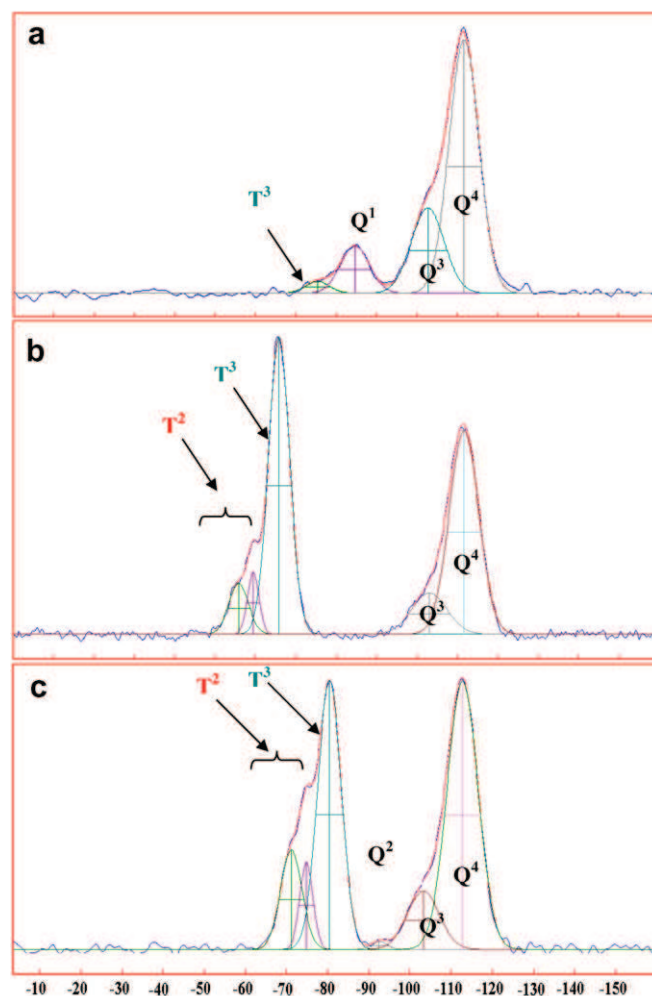


Fig. 4. Solid ²⁹Si NMR spectra of systems A, B and C.

Table 4
Proportions of T and Q species for the three systems

System	% T		% Q			
	% T ²	% T ³	% Q ¹	% Q ²	% Q ³	% Q ⁴
A	–	2	11	–	23	64
B	11	41	–	–	8	40
C	17	31	–	1	10	41

stants shows that, when the alkyl group length increases, the hydrolysis kinetic decreases [17]. This phenomenon is due to an inductive effect and a steric hindrance of organic

group bounded to the atom of silicon, preventing the nucleophilic attack of water molecules [18]. The same analysis can be made for the kinetic of condensation. Consequently, the more the organic part precursor is important, the more the residual quantity of hanging links will be present in the final material, lowering the mechanical properties.

Results for B and C system follow this assumption. Elastic modulus and hardness of B is higher than C. Moreover, when we compare the proportion of condensed species T^3 , results show that B system is more reticulated than C.

System A has elastic modulus and hardness lower than B which is in contradiction with our previously assumption. It should have the best mechanical properties. NMR spectra show in the expected three-functional species zone, the absence of T^1 and T^2 (which should appear at -61 and -71 ppm, respectively) and only the presence of T^3 (at -76 ppm) in a very small quantity (2%). Literature reports that Si–H groups are subject to hydrolysis under acidic conditions [20]. During our synthesis, Si–H probably vanished and new Q species are generated. The low mechanical properties could be induced first by the existence of Q^1 species ($(_3(HO)-Si-O-Si-(OH)_3)$). Secondly, we could imagine that new Q^3 and Q^4 species which are issued from the hydrolysis and condensation of Si–H groups form a low reticulated network with a high content of residual OH groups. Near and middle infrared spectroscopy measurements are in progress to study this hypothesis.

Regarding now fracture energy of coatings and interfacial toughness, the first observation is that calculus using geometric method is always lower than using the energetic one. The geometric method is based on radial cracks length measurement (in our case about $10\text{ }\mu\text{m}$) and two kinds of errors can be done. Firstly the cracks length is short compared to the accuracy of our measurement apparatus (optical microscope $\times 1000$). Secondly, cracks length increase is possible after the withdrawal of the indenter due to residual stresses. This phenomenon, well-known in glasses, is linked to the existence of subcritical propagation cracks under stress and water vapor atmosphere [21]. Consequently, for a given maximal force, the crack length can be overestimated and the mechanical properties underestimated. However, as we have not results on C system with energetic method, to be able to compare the three systems we used the geometric one.

First of all, G_{IC} results are lower than silica glass but in the same order. In view of accuracy, even if G_{IC} (B) seems to be higher than G_{IC} (C), values can not be assumed as different. However, ^{29}Si NMR results show that system B has higher T^3 species quantity than system C.

G_{IC} (A) seems tend to silica glass one, results correlated with NMR results which show a Q species and especially totally condensed Q^4 ones. This is in contradiction with the low elastic and hardness properties. To understand and validate this peculiar behavior, new experiments are in progress.

Interfacial toughness follows the same behavior. It is decreasing from system B to C. When the size of organic part is increases the interfacial toughness decreases due to steric hindrance which hinders the adhesion on silicon substrate.

Positive residual stresses calculated value show that identical tensile stresses take place in the coatings. These stresses may occur during the spin-coating step or during the thermal treatment. Similar values indicate that the properties of coating have a low influence on residual stresses compared to the process.

5. Conclusion

The mechanical properties of three hybrid coatings have been investigated using the nanoindentation technique. Results show that a change of the organic part bounded to silicon operates a structural change. Systems with methyl and phenyl groups have a mechanical behavior and a structure as expected in literature. It is not the case of system with a hydride group. We suspect that Si–H group involves a peculiar hydrolysis and condensation reactions. Moreover, lost of Si–H are hydrolyzed during the synthesis. Liquid NMR ^{29}Si experiments on the sol are in progress to follow the T^n and Q^n quantity evolution during the synthesis.

References

- [1] Etienne, P. Phalippou, R. Sempere, J. Mater. Sci. 33 (1998) 3999.
- [2] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, Science 286 (1999) 945.
- [3] T.W. Lee, O. Park, J. Yoon, J.J. Kim, Adv. Mater. 3 (2001) 211.
- [4] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, Science 295 (2002) 2425.
- [5] Yoshida, P.N. Prasad, Chem. Mater. 8 (1996) 235.
- [6] Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, G.M. Tsivgoulis, J.M. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Levy, Chem. Mater. 10 (1998) 1945.
- [7] J. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, G. Meille, J. Tribol. 106 (1984) 43.
- [8] S. Etienne-Calas, A. Duri, P. Etienne, J. Non-Cryst. Solids 344 (2004) 60.
- [9] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [10] D.B. Marshall, B.R. Lawn, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977) 86.
- [11] D. Broek, Elementary Engineering Fracture and Mechanics, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.
- [12] L.G. Rosenfeld, J.E. Ritter, T.J. Lardner, M.R. Lin, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3291.
- [13] J.W. Hutchinson, Z. Suo, Adv. Appl. Mech. 92 (1992) 63.
- [14] J. Malzbender, G. de With, J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) 51.
- [15] J. Malzbender, G. de With, Thin Solid Films 359 (2000) 210.
- [16] L.E. Scriven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 717.
- [17] K.C. Chen, T. Tsuchiya, J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 81 (1986) 227.
- [18] C.J. Brinker, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 31.
- [19] F. Bissuel, PhD thesis, University of Montpellier, 1996.
- [20] Pauthe, J. Phalippou, R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, J. Non-Cryst. Solids 113 (1989) 21.
- [21] S.M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 407.
- [22] S. Dériano, A. Jarry, T. Rouxel, J.-C. Sangleboeuf, S. Hampshire, J. Non-Cryst. Solids 344 (2004) 44.

Organic–inorganic materials for fabrication of integrated optical circuits

J. Jabbour^{a,b,*}, S. Calas-Etienne^{a,*}, M. Smaïhi^c, S. Gatti^b, R. Kribich^b,
G. Pille^b, Y. Moreau^b, P. Etienne^a

^aGES “Materials Group”, UMR CNRS, Université Montpellier 2, Case Courrier 069, Place Eugène Bataillon,
34095 Montpellier Cedex 5, France

^bIES “Nanosolo Group”, UMR CNRS, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, Montpellier, France

^cIEM, UMR CNRS, 1919 route de Mende, Montpellier, France

Available online 25 February 2007

Abstract

In the last few years, ORganically MODified Silicates (ORMOSILS) [$R_xSi(OR)_{4-x}$] prepared by sol–gel process were particularly attractive for integrated optics fabrication. A composition based on 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MAPTMS) has already allowed the industrial fabrication of optical integrated devices. For this kind of materials, the polymerization of the organic network is typical of free radical curing.

In this work, we try to obtain waveguides with another hybrid precursor [2-(3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane)] using cationic polymerization. The main advantage of cationic polymerization is its ability to allow spontaneous cure reaction in presence of oxygen, in contrast with radical polymerization. We choose cycloaliphatic compounds because of their well-known high polymerization rates. The polymerization of the organic network of this hybrid material requires a cationic photoinitiator.

The purpose of this paper is dedicated to the inorganic part of the material. Hydrolysis and polycondensation are followed by ^{29}Si NMR. The main objective is to obtain the highest reactive multifunctional oligomer with the lowest OH groups content.

Based on our results, we obtained 3D waveguides with a cross-section of $5\ \mu m \times 5\ \mu m$.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Organic–inorganic; Epoxides; Sol–gel; Waveguides; ^{29}Si NMR spectroscopy

1. Introduction

During the last 10 years, the fabrication of 3D waveguides and more recently integrated optical circuits (IOC) using organic–inorganic hybrid precursors has received an increasing amount of attention [1–5]. The simplest and lowest cost way is based on a peculiar precursor with general formula $R'Si(OR)_3$. This precursor has two reactive parts in such a way that it offers a two-step polymerization process. A mineral network can be fabricated by hydrolysis and polycondensation of the sol–gel part of the precursor ($-Si(OR)_3$) and an organic network can be created by UV photopolymerization of a double bond present in the R' group.

Building a 3D waveguide on silicon substrate corresponds to replicate the optical fibre structure. Four steps are then necessary. First, a buffer layer is deposited on silicon. It must have first a thickness high enough to insulate the future 3D guide from the high refractive index of silicon, and second a refractive index lower than the future 3D guide. A second layer is then deposited using the peculiar precursor cited above. It is then locally UV cured through a mask or using the movement of a laser beam. The unpolymerized part is soluble in classical alcohols which reveal 3D guides. Finally, a heat treatment around $100\ ^\circ C$ allows the polycondensation of sol–gel part and gives to the guide good mechanical properties and very long time stability. In the last step, the relief guide is covered by the same layer used as buffer to protect against external aggressions.

Until the end of 90s years, 3D waveguides from ORganically MODified Silicates (ORMOSILS) or organically modified ceramics (ORMOCERS) were fabricated and optimized using the well-known photolithographic process [1,6]. However, the use of a mask has several main

* Corresponding authors at: GES, Université Montpellier 2, Case Courrier 069, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.
Tel.: +33 4 67 14 34 58; fax: +33 4 67 54 48 01.

E-mail addresses: jabbour@cem2.univ-montp2.fr (J. Jabbour),
scalas@univ-montp2.fr (S. Calas-Etienne).

disadvantages for the fabrication of complex components such as wavelength division multiplexers (WDM). The accuracy necessary to allow a good working is far lower than the theoretical calculi. The definition loss is due to masks defaults replicated on the coating. That is why we develop a direct impression technique using a UV laser whose beam size corresponds to the future 3D waveguide width. Moreover, during the circuits optimization, this technique has two major advantages compared to the photolithographic process: its flexibility and its low cost. The fabrication of several expensive masks is replaced by a simple modification of the laser movement.

The more advanced and industrialized material is based on a mixture of methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS) and zirconate propoxide chelated by methacrylic acid [6]. However, this composition has some disadvantages which can complicate or prohibit specific IOC fabrication: for example low mechanical properties, poor adherence on silicon and even on glass, high propagation losses at 1.55 μm , important internal stresses after UV curing, etc. Moreover, the photopolymerization process is based on using free radicals generation from UV photoinitiators. The main very important problem of free radicals, especially in coating processes, is to be inhibited by oxygen. As a result, the polymerization process is uncompleted and final properties are not optimized.

Since the last year, our general work is based on the synthesis of a new generation of organic–inorganic materials whose organic part is photopolymerized using cationic way which is known to be insensitive to oxygen. Epoxy groups are good candidates because of their low shrinkage under polymerization and their good adherence on various substrates [7]. After literature study we choose the 2-(3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane) (EETMOS) because of its very important reactivity and its high conversion rate [8].

It is well known that Si–OH groups compete with the propagation of the light at 1310 and 1550 nm (second and third telecommunication windows). This phenomenon is associated to the presence of OH groups which absorb the light in this spectral range leading to the attenuation at the telecommunication wavelengths [4]. These groups are known to be present in hybrid materials because of the low temperature treatment necessary to preserve the organic part. To reduce losses, a peculiar attention has to be made in the sol synthesis which must contain after hydrolysis of the sol–gel part lowest Si–OH amount. This paper deals with the study of the synthesis of EETMOS sol in such a way. The evolution of Si–OH and Si–O–Si groups are followed by liquid ^{29}Si NMR spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Precursor EETMOS

The EETMOS (ABCR, purity 97%) is an ORMOSIL precursor with the structure showed in Fig. 1.

The reactive organic part is an epoxy ring which can be opened and condensed with another to form a polymeric

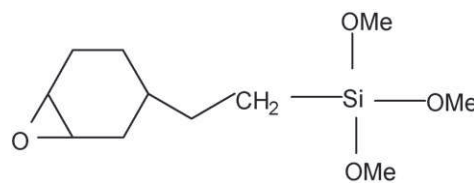


Fig. 1. EETMOS.

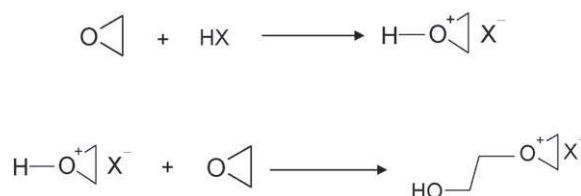


Fig. 2. Polymerization of epoxy ring in a cationic way.

network using a protonic acid HX. This kind of polymerization is named cationic. The reactions are given in Fig. 2.

The formation of active species for cationic polymerization occurs by attack of the epoxy ring to form an oxiranium ion. Initiation of the cationic polymerization takes place by nucleophilic attack of an epoxy monomer on the oxiranium ion what propagates the reactions in chain and leads to a formation of the organic network. The ring opening polymerization of epoxy proceeds through the oxiranium with formation of polyether chain [9,10].

The presence of the cyclohexyl group allows polymerization at a very high rate and the absence of aromatic unsaturations procures to final material good weathering properties [11]. To be polymerized under UV exposure, a special photoinitiator must be used whose photolysis leads to the protonic acid generation. Common photoinitiators are based on iodonium or triarylsulfonium salts $(\text{R}_1)_2\text{S}^+-\text{R}_2\text{X}^-$ where R_1 and R_2 are alkyl groups [12]. As we are using a laser beam at 262 nm wavelength, the chosen photoinitiator is the [4-(2-methylpropyl)phenyl](4-methylphenyl-hexafluorophosphate) (Fig. 3).

The reactive inorganic part is a due to three methoxy groups (–OMe) which can lead to a mineral network

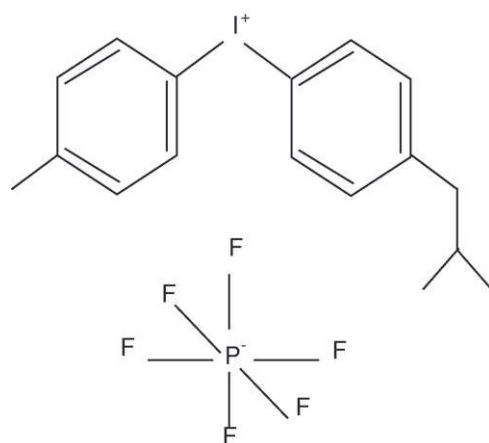
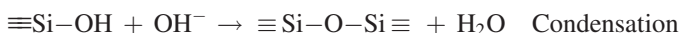
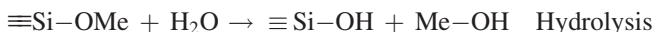


Fig. 3. [4-(2-Methylpropyl)phenyl](4-methylphenyl-hexafluorophosphate).

under hydrolysis and polycondensation reactions (sol–gel process):



Hydrolysis is usually enhanced by acid catalysis. In contrast, condensation reactions produce much faster in basic catalysis.

2.2. Building of the 3D waveguide

As already said, a 3D waveguide is composed of three layers: the buffer layer (BL), the guiding layer (GL) and the protective layer (PL). In our case, each layer is deposited by the dip coating technique at a specific speed to obtain appropriate thickness values. BL and PL composition are already given elsewhere [13]. After deposition, GL is dried at an appropriate temperature (80 °C for 20 min). This heat treatment essentially permits to evacuate solvent, leading to a mineral network weak enough to allow photoinitiator displacement during polymerization of epoxy rings. The core guide is performed using pulsed laser writing instead of a lamp and mask system. The system is based on the imaging of a finite distance object defined by the illumination of a pinhole. The diffraction pattern propagating for the object is collimated, filtered and focused to build the image of the object so as to ensure vertical energy walls during irradiation and circular symmetry. An acousto-optic modulator is placed on the laser beam path. Diffracted orders are selected using the pinhole and thus, power control and fast switching of the laser writing spot can be performed. During layer irradiation some photons are diffused and photoluminescence occurring in the blue can be observed. Capturing this image through a dichroic mirror with a camera permits us to monitor spot geometry and power. The laser source is a diode pumped Nd:YLF, which is frequency quadrupled to emit at 262 nm wavelength. Its repetition rate is adjustable between 3 and 60 kHz, and pulse duration is 10 ns for an average power of 12 mW. The layer to be exposed is dynamically irradiated by being translated under the fixed laser spot. The displacement is realized with high accuracy linear motors based micropositionners driven by a computer. Drawn designs are thus easy to modify; this gives flexibility to the patterning process and enables the realisation of different prototypes circuits. Low wavelength and pulse behaviour lead to easy maintaining, high resolution and high power density

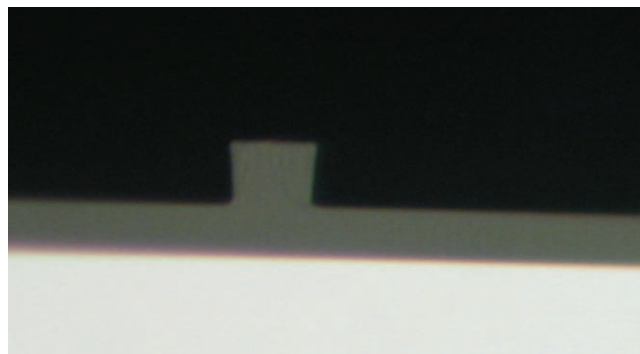


Fig. 5. Optical microscopy picture of the waveguide cross-section before covering.

reaction system. The unpolymerized part is dissolved in propanol (Fig. 4). The cross-section of the waveguide is $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 5).

2.3. Synthesis of the guiding layer sol

The objective is to prepare via a classical sol–gel route a sol with the lowest residual silanol (Si–OH) groups but which is still able to polycondense to form the mineral network. We need a total hydrolysis of the three alkoxide groups of the EETMOS and a partial condensation to form long linear oligomers or cyclic ones. We would have only one residual silanol group per EETMOS. Moreover, the oligomer would be a multifunctional epoxy precursor with higher reactivity than the EETMOS alone.

Literature shows that, for a total hydrolysis, we have to work in acidic conditions and with a high rate of hydrolysis ($R = \text{H}_2\text{O}/\text{EETMOS}$). However, the condensation is favoured in basic catalysis or using hydrofluoric acid (HF) which has a very specific behaviour in the sol–gel process. As our photoinitiator is an acid, we choose to use HF to avoid any reaction. In our work, we use four synthesis conditions.

Sol labelled A corresponds to EETMOS hydrolysis rate of 3 with HCl 0.1N (Fig. 6a). As EETMOS and water are not miscible, an addition of 0.8 mol of ethyl alcohol (99%) for 1 mol of EETMOS is necessary. The solution is kept stirring for 6 days.

In the sol labelled B, only water is used to perform hydrolysis in neutral conditions. It could be a compromise between a total hydrolysis and a low residual OH groups content. The solution is kept stirring for 6 days.

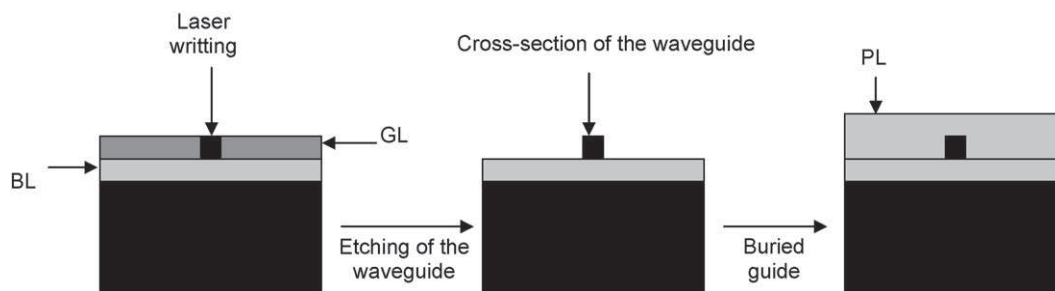


Fig. 4. Building of the 3D waveguide.

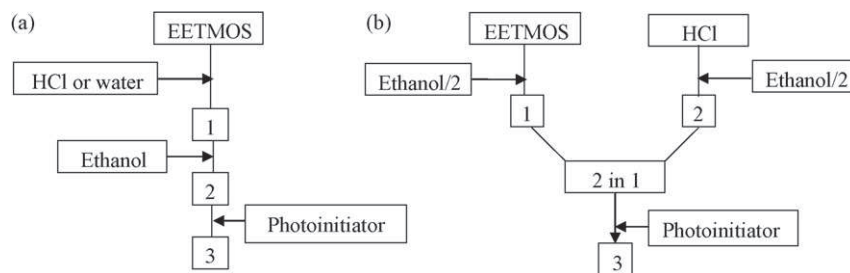


Fig. 6. (a) Sol A (HCl) or B (water) synthesis and (b) sol C synthesis.

The sol C corresponds to a hydrolysis rate of 10 with HCl 0.1N. Due to the important increase of water quantity, more alcohol must be added to obtain a homogeneous sol leading to a necessary modification of the synthesis (Fig. 6b). The ethanol is divided in two equal parts respectively mixed to HCl 0.1N and to EETMOS. The obtained HCl/ethanol solution is added dropwise to EETMOS/ethanol one and the solution is stirred for 6 days at room temperature.

Sol labelled D corresponds to the sol C with the dropwise addition of HF (0.3% of the EETMOS mass) in ethanol (molar ratio HF:ethanol 0.7:1) solution at the end of the synthesis. The solution is kept for stirring two more days at room temperature.

2.4. Liquid ^{29}Si NMR spectroscopy

This is a very convenient technique to follow the kinetics of hydrolysis and condensation. The signal chemical shift reference was trimethylsilane (TMS). The accumulations parameters are: frequency of 59.62 MHz, 7.5 recycle delay, $\Pi/3$ (7 μs) pulse, spectral width of 200 ppm and 512 scans.

The species formed during sol–gel process were followed according to their chemical shift (ppm). The substitution of a methoxy group by an OH group induces a conventional downfield shift while the shifts observed towards strong fields can be attributed to the substitution of methoxy group or hydroxy group by siloxane species [14].

Classical T_j^i notation is used for the different silicate species depending on the number of siloxane bonds. i represents the number of siloxanes and j the number of silanols.

3. Results and discussion

The ^{29}Si NMR spectrum (not presented) of the pure EETMOS presents only one peak at -42.47 ppm showing the high purity of the precursor.

Fig. 7 presents ^{29}Si NMR spectra for the first three different sols (A–C). Chemical shift for monomeric and oligomeric species obtained from hydrolysis–condensation of EETMOS are given in Table 1.

In each case, the monomer labelled T_0^0 disappears. In the sol A, species formed are in majority T_1^0 and a few T^1 , T^2 . Hydrolysis is not so important and only some oligomers appear in a very small quantity. In sol B, EETMOS is hydrolysed in only one species T_1^0 . Working in neutral conditions does favour neither the hydrolysis nor oligomers formation. Finally, the sol C has only T_3^0 and a remarkable high content in T^1 and T^2 species. Notice that T^1 and T^2 band broadening (10 ppm) is due to the large distribution of environments around the silicon [15].

A previous study of Babonneau and Maquet [16] indicates that the kinetics of hydrolysis depends mainly on the steric hindrance of the aliphatic chain, for a given type of ORMOSIL. The hydrolysis is enhanced by short aliphatic chain. As the chain bonded to silicon, in EETMOS, is cycloaliphatic type, it

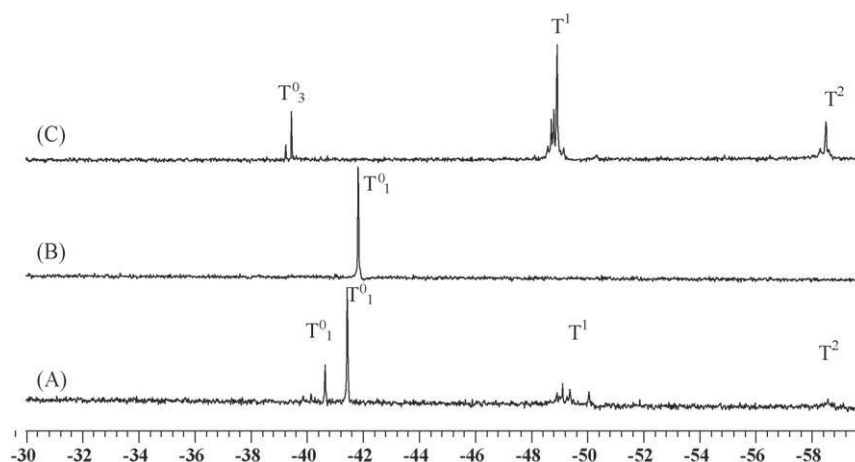


Fig. 7. ^{29}Si NMR spectra of solutions A–C.

Table 1
Chemical shift for monomeric and oligomeric species obtained from hydrolysis–condensation of EETMOS

Species	Chemical shift (ppm, ± 0.1 ppm)
T ₀ ⁰	−42.5
T ₁ ⁰	−41.5, −40.6
T ₂ ⁰	−40.1, −39.7
T ₃ ⁰	−39.5
T ¹	−48 to −51
T ²	−57.8 to −59
T ³	−67.4

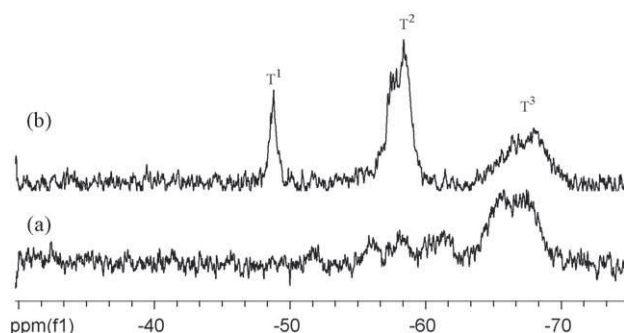


Fig. 8. ²⁹Si NMR spectra (a) molar ratio EETMOS:HF of 1:1 and (b) HF is 0.3% of EETMOS mass.

presents some sufficient steric hindrance to slow down the hydrolysis. It can further be concluded that anomalous low rate of the sol–gel process in the sol A can be due to the presence of the cycloaliphatic chain. Acid concentration in the solution is not sufficient to have an important kinetic effect on hydrolysis.

However, an increase of the water quantity with the same HCl concentration (sol C) leads to an enhancement of the hydrolysis kinetic. Only totally hydrolysis monomer species (T₃⁰) are still remained and the condensations reactions are more advanced to form oligomers with one or two siloxane bonds.

To obtain a total disappear of T⁰ species, we decided to use a derivative version of the double step process by replacing the base by HF [17]. Fig. 8 gives results of ²⁹Si NMR when HF is added at two concentrations. At a molar ratio of EETMOS:HF of 1:1, the spectrum shows the presence of neither hydrolyzed species nor T¹ species. Moreover, T³ species appear in a higher quantity than T². However the nearly total disappearance of the OH groups is not a really good thing for us because they are nevertheless necessary in the adhesion process on silicon. On the other hand, when only a little HF quantity is added to the

solution, the spectrum shows three different species T¹, T², T³ in respective proportions of 11%, 55%, 34%.

Solution D is then the best choice to have lowest OH groups and as a consequence, highly reactive oligomers for the organic polymerization.

4. Conclusion

In this work, we optimize the synthesis of a solution using a new generation of hybrid organic–inorganic precursors. We demonstrated the effect of HCl catalysis in a solution performed with a high water content in the hydrolysis step. Moreover, using HF like a base in a double step process increases the condensation reactions, leaving in the solution only a few silanol groups on oligomers species. This solution is now under study to realise integrated optical circuits. We have just succeed in imprinting guides whose cross-section is in the order of 5 μm $\times$ 5 μm adapted to the kind of circuits developed in the laboratory. Optical losses measurement are in progress.

References

- [1] P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Porque, in: Proceedings of the 9th International Work Shop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels; Sol–Gel 97, Sheffield, UK, September, 1997.
- [2] M. Oubaha, R.K. Kribich, R. Copperwhite, P. Etienne, K. O'dwyer, B.D. MacCraith, Y. Moreau, Opt. Commun. 253 (2005) 346.
- [3] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, P. Coudray, J.M. Nedelec, Y. Moreau, J. Sol–Gel Sci. Technol. 33 (2005) 241.
- [4] M. Oubaha, M. Smahhi, P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Non-Cryst. Solids 318 (2003) 305.
- [5] P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, Y. Moreau, Opt. Commun. 174 (2000) 413.
- [6] H. Krug, F. Teillant, P.W. Oliviers, H. Schmidt, Proc. SPIE 1758 (1992) 448.
- [7] M.J.M. Abadie, N.K. Chia, F. Boey, J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 1587.
- [8] J.V. Crivello, U. Varlemann, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 33 (1995) 2473.
- [9] C. Decker, Polym. Int. 45 (1998) 133.
- [10] S.K. Rajaraman, W.A. Mowers, J.V. Crivello, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 37 (1999) 4007.
- [11] P. Cardiano, R.C. Ponterio, S. Sergi, S. Loschiavo, P. Piraino, Polymer 46 (2005) 1857.
- [12] S.R. Akhtar, J.V. Crivello, J.L. Lee, J. Org. Chem. 55 (1990) 4222.
- [13] F. Bissuel, Ph.D. Thesis, Montpellier II, 1996.
- [14] H. Marsmann, Oxygen-17 and Silicon-29 NMR Spectroscopy, Springer, Berlin, 1981.
- [15] J. Livage, C. Sanchez, J. Non-Cryst. Solids 145 (1992) 11.
- [16] F. Babonneau, J. Maquet, Poly. Hedron. 19 (2000) 315.
- [17] T.N.M. Bernards, M.J. Van Bommel, J.A.J. Jansen, J. Sol–Gel Sci. Technol. 13 (1998) 749.

Relation between structure and mechanical properties (elastoplastic and fracture behavior) of hybrid organic–inorganic coating

A. Ferchichi · S. Calas-Etienne · M. Smaïhi ·
G. Prévot · P. Solignac · P. Etienne

Received: 21 December 2008 / Accepted: 17 February 2009 / Published online: 6 March 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract The mechanical properties of various inorganic organic films were studied and compared in order to investigate the relation between structural modifications and the mechanical behavior. Films were prepared by a sol–gel process and spin-coated on silicon substrate. The organic–inorganic hybrid is composed of a mixture of colloidal silica and organosiloxane precursors. The functionality of the organosiloxane and the nature of its organic part have been modified to obtain a structural change. Mechanical properties were studied using nanoindentation. Analysis of the strength evolution as a function of depth of indentation shows the layer hardness and elastic modulus. Moreover, coating and interface toughness and residual stresses were determined by a time resolved study of energy dissipation during indentation. The structural changes were determined using liquid and solid ^{29}Si NMR spectroscopy. Quantity of partially and fully condensed species in the deposited sol and final solid are discussed in relation to the mechanical properties.

Introduction

Since few years, organic–inorganic hybrid materials based on a mineral network issued from the sol–gel process and

an organic polymerized part are more and more intensively studied. They offer a very innovative way to develop a wide variety of new materials because of their structure at the nanometer scale which combines the properties of an organic and an inorganic entity.

For an industrial point of view, these materials are much more used as layer forms such as protective coatings [1], materials with high transparency [2], transistors [3], luminescent diodes [4], solar cells [5], waveguides [6] and photochromic coatings [7].

In all processes where coatings are used, the ability to have a crack-free system depends on the mechanical properties both of the layer and the interface versus the substrate. In such a case, coating and interface toughness are the properties that will play a major role in the “life or death” of the system. Those properties depend obviously on the composition and on the structure at nanometer scale.

The aim of this paper is to have a better understanding of such a problem by studying a reference material issued from a sol where slight and controlled composition change induces a little structure variation. Such a sol is a mixture of colloidal silica and an organosiloxane precursor ($\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{3-n}$). The structural changes are performed by modification of the functionality (n) and/or of the non-polymerizable organic group nature (R). The mechanical properties are studied using the well-known nanoindentation technique [8]. Analysis of the force as a function of the indentation depth gives the hardness and the elastic modulus of the coating. When cracks appear, another calculus based on even the crack length (geometric approach) or the dissipative work involved (energetic approach) allows determination of the coating and interface toughness [9, 10]. Note that the geometric approach also allows the measurement of the residual stresses [9, 10]. To analyze the structure and to understand the connection of the different

A. Ferchichi · S. Calas-Etienne (✉) · P. Solignac · P. Etienne
Groupe d’Etude des Semiconducteurs, Université Montpellier 2,
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France
e-mail: scalas@univ-montp2.fr

M. Smaïhi
Institut Européen des Membranes, CNRS, Route de Mende,
34293 Montpellier, France

G. Prévot
LCVN Université Montpellier 2, Place E. Bataillon,
34095 Montpellier, France

atoms in the material network, we have chosen the ^{29}Si NMR spectroscopy at a liquid state for the sols and at the solid one for the coatings [11, 12].

Experimental procedure

Sol synthesis and layers coatings

Each sol is composed of an alcoholic solution of colloidal silica particles (13 nm diameter) and an organosiloxane precursor, $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{3-n}$. The functionality effect is studied using the dimethyldiethoxysilane ($n = 2$) and the methyltriethoxysilane ($n = 1$). R group is methyl or phenyl group in order to study the effect of steric hindrance. Each organosiloxane precursor is mixed to colloidal silica and hydrolyzed with a 0.1 N aqueous hydrochloric solution. The sol was stirred for 24 h at room temperature. The hybrid composition is maintained to 70% mass of colloidal silica and 30% mass of organosiloxane.

Sols are spin-coated with free evaporation at 1200 rpm for 15 s on silicon substrates. This step is followed by a drying and densification step using an adapted thermal treatment. Thermogravimetric analysis has been done to optimize the thermal treatment in order to obtain a crack-free and most densified coating with a safe organic part.

Mechanical characterization

The mechanical properties are obtained using the nanoindentation technique. The force required to indent a material is monitored as a function of the depth. In our case, we used a home-made apparatus having a Berkovich indenter, an indentation range from 50 nm to 10 μm at a speed ranging from 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ to a few $\mu\text{m}/\text{min}$, and a maximal force value of 1 N. Surface before and after each experiment can be observed with an integrated optical microscope.

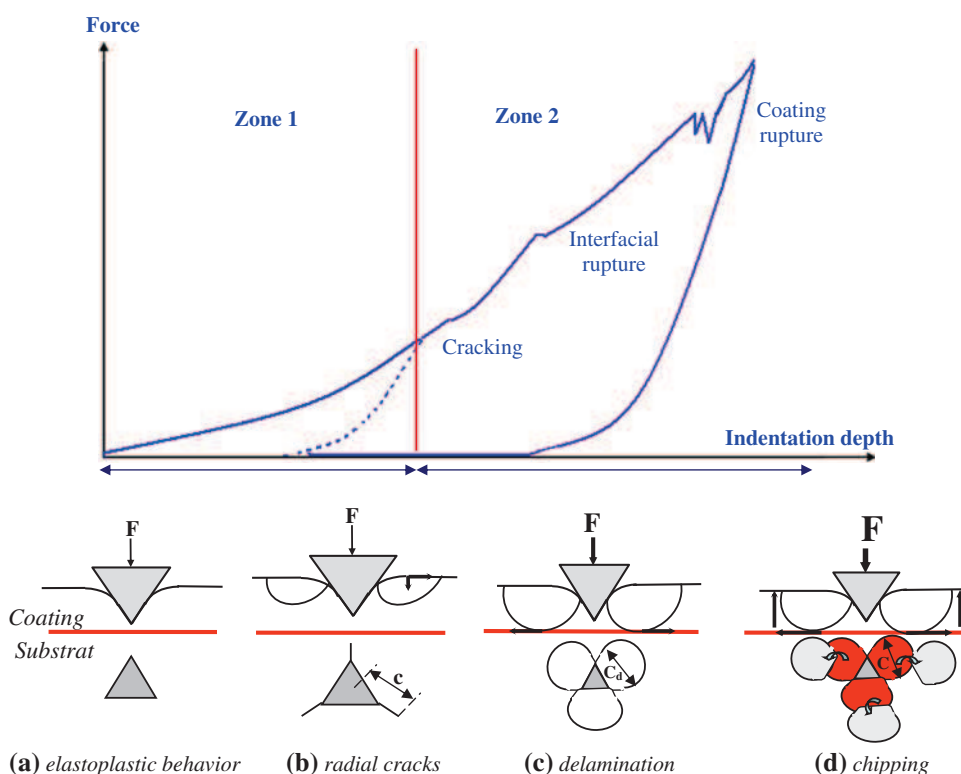
During an indentation experiment, several zones appear on the force versus indentation depth curve (Fig. 1), which are characteristics to the peculiar behavior of the coating. In the zone 1, the indenter is penetrating the material according to its elastoplastic properties such as hardness, H_C , and elastic modulus, E_C (Fig. 1a). Hardness is defined as the ratio between the maximum force, F_{max} , and the contact area, A , just before the unloading part of the curve [13, 14].

$$H_C = \frac{F_{\text{max}}}{A} \quad (1)$$

A is obtained thanks to a previously described calibration procedure [10].

The elastic modulus is calculated using the unloading part of the curve:

Fig. 1 Indentation curve and different cracking steps



$$E_C = \frac{\frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}}E_i(1 - v_c^2)}{E_i - \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}}(1 - v_i^2)} \quad (2)$$

where S is the slope of the linear zone at the beginning of the unloading, E_i is the elastic modulus of indenter, v_i and v_c are the Poisson coefficients, respectively, of indenter and coating.

At higher indentation depth, the coating can crack. This phenomenon is instantaneously monitored on the force versus indentation curve (zone 2). Three successive steps can be observed (Fig. 1b–d). First, radial cracks occur originating from the edges of the indenter (Fig. 1b). The initiation and the propagation of these cracks depend both on the toughness of the coating, K_{IC} , and on the residual stresses, σ_C . Theoretical calculus shows a relationship between such properties and the crack length, c , and the applied force, F_{max} [15].

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E_C}{H_C} \right)^{1/2} \frac{F_{max}}{c^{3/2}} + Z\sigma c^{1/2} \quad (3)$$

where Z is a geometric factor defined by Broek [15] depending on the indentation depth and the length of the crack.

Making experiments at different maximal force values allows to draw the linear curve $F_{max}/c^{3/2}$ versus $c^{1/2}$. The slope gives σ_C , and the intercept at zero crack length value gives K_{IC} . E_C and H_C have to be previously calculated with an experiment involving no cracks.

Secondly, when the cracks reach the substrate, they get curved and propagate at the interface forming the delamination zone (Fig. 1c). The stress field makes that the area appearing from one corner to another is quite circular with a mean diameter value C_d . In this case, two methods can perform the K_{IC} calculus. The first one, called “geometric method”, is based on the C_d measurement at F_{max} using the following relationship [9, 16]:

$$K_{int} = \frac{0.792H_C\sqrt{(1 - v_c^2)e}}{[1 + v_c + 2(1 - v_c)H_C C_d^2/F_{max}]} \quad (4)$$

The second approach, called “energetic method”, uses the dissipated energy, U_d , during the indentation experiment [9, 10, 16, 17]:

$$K_{int} = \sqrt{E_{int} \frac{U_d}{\pi C_d^2}} \quad (5)$$

where E_{int} is the composite modulus between the coating (E_C) and the substrate (E_s) [18].

$$\frac{1}{E_{int}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_C} + \frac{1}{E_s} \right) \quad (6)$$

Finally, at highest force values, these cracks get curved again to go up to the coating surface and segments of the

coating are taken off, marking the chipping phase (Fig. 1d). The energy required to crack the coating, U_c , gives another possibility to calculate the coating toughness using the following relationship [19, 20]

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{E_C U_c}{3 \pi e' C_c}} \quad (7)$$

where e' is the efficient thickness of the coating which is higher than real thickness e , because cracks are not perpendicular to the surface. C_c is the diameter of the chipping disc.

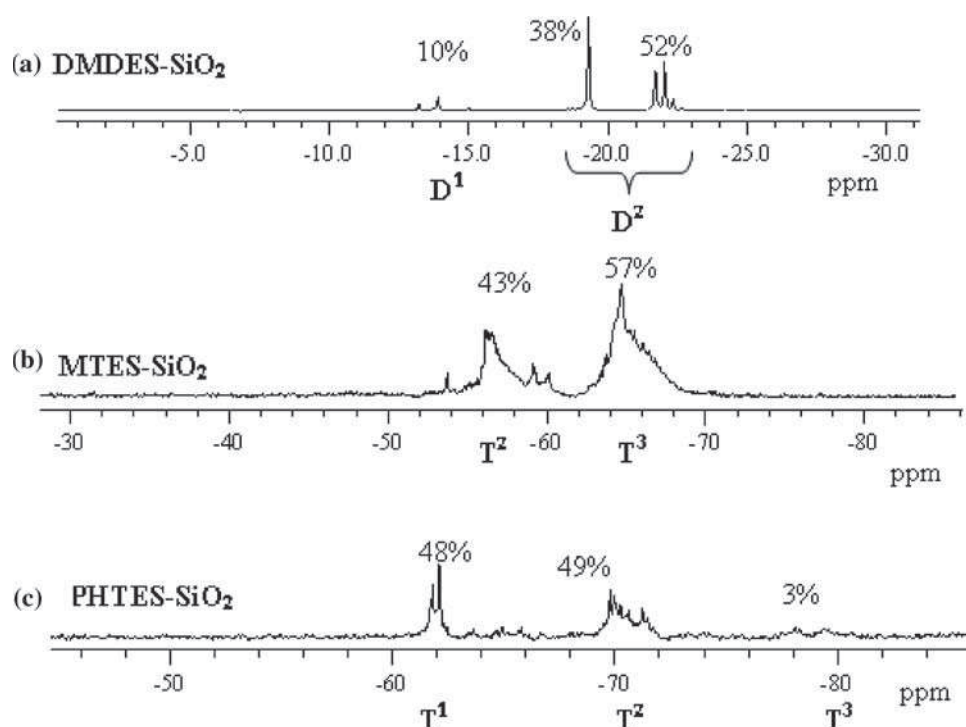
²⁹Si NMR characterization

²⁹Si NMR spectroscopy is a very useful technique to differentiate the silicon atom as a function of their neighbors. As already referenced in the literature, condensed species will be noted D^n , T^n and Q^n for dialkyl, trialkyl and tetraalkyl precursors, respectively. n represents the number of bridging oxygen [11]. These species can be partially or totally condensed and for some cases cyclic species can also be formed [12].

To better understand the material structure, we made experiments in the liquid state for the sols and in the solid state after the thermal treatment. For all the sols, liquid ²⁹Si NMR spectra were obtained using Bruker Avance 300 MHz spectrometer. Glass tubes were used for this analysis. For this reason it was not possible to analyze the tetrafunctional peak zone corresponding to Q species. ²⁹Si NMR CP MAS solid-state spectra were recorded on an ASX400 Bruker spectrometer (79.49). However, it was impossible to perform such a measurement on coated samples because of lack of solid. We decided to elaborate bulk samples in conditions as close as possible to those of the coatings. The spin-coating technique used with pure mineral sols is known to cause a higher evaporation rate during the movement of the sample, related to a structural rearrangement due to the shearing strength and inducing denser system [21]. Moreover, previous experiments on hybrids materials showed that the refractive index, a macroscopic picture of the structure, did not change under spin-coating conditions. This result was explained by the lower reactivity of hybrid precursors compared to pure mineral ones [22]. So, to be close to the deposition conditions, the sol was simply spread out in large dugs with only 1–2 mm thickness. Drying was then performed under an air flow to enhance the natural evaporation.

Results

Liquid ²⁹Si NMR spectra are presented in Fig. 2. They put in evidence the different condensed species content in the sol before deposition. All the positions of peaks are identified by comparison with literature data [11, 12, 23–25].

Fig. 2 Liquid ^{29}Si NMR spectra for the different systems

DMDES-SiO₂ system (Fig. 2a) has three peaks domains. The first one located around -14 ppm is attributed to D¹ species. The other ones correspond to two kinds of D² species. The thin peak located at -19.2 ppm is assigned to a cyclic arrangement of four siloxanes bonds, called D²_{4c} [25] while the peak around -22 ppm corresponds to linear oligomers. D² ratio of 90% indicates a high condensation state. MTES-SiO₂ system (Fig. 2b) has also two peaks domains. T¹ species are not detected and only T² and T³ species are put in evidence around -57 and -65 ppm respectively. Fully condensed species quantity is about 57%. On the other hand, when MTES is replaced by PHTES (Fig. 2c), a large part of T¹ and T² species appear on the spectrum with only 3% of T³ species. The sol is less condensed than the first systems.

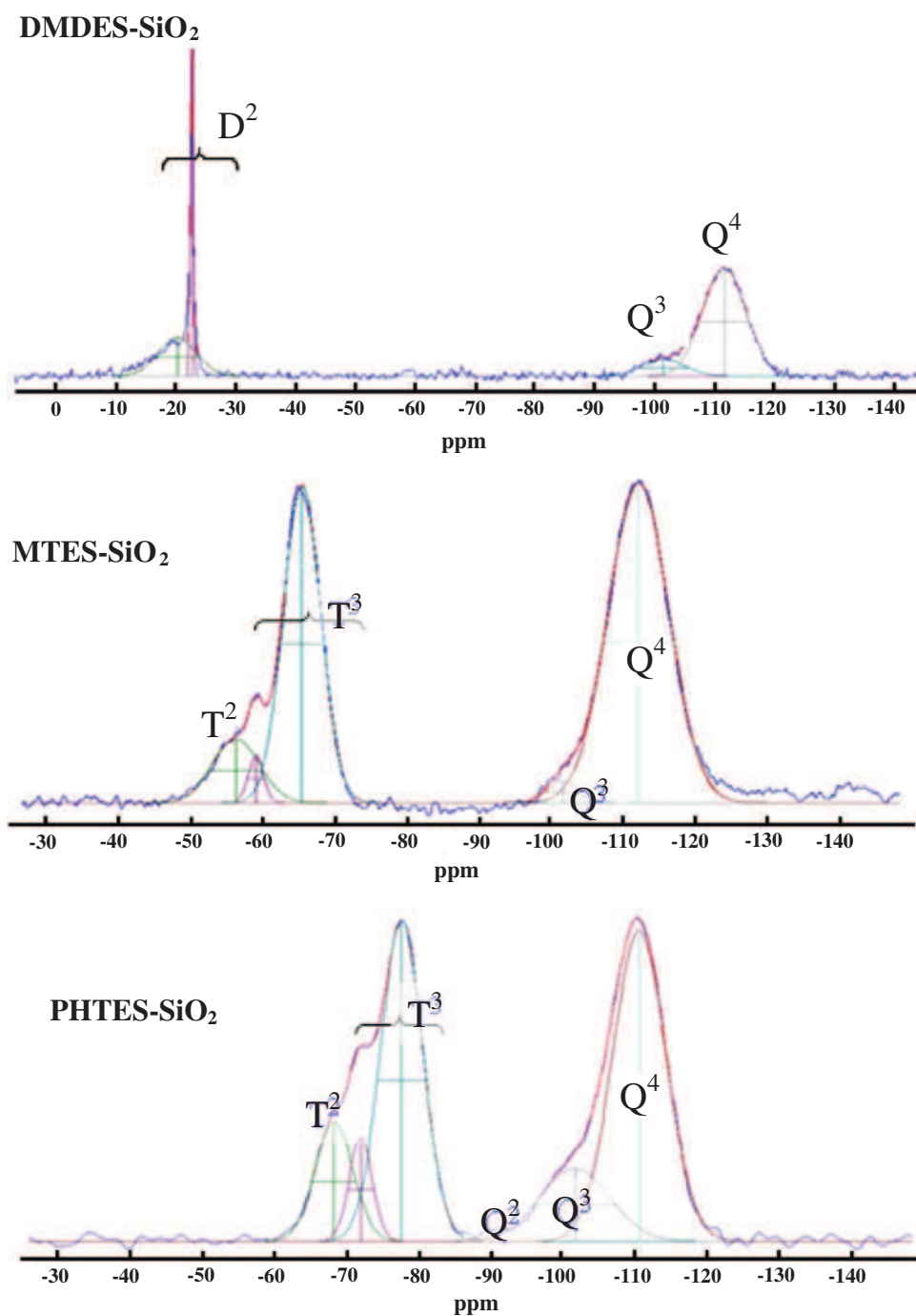
Solid ^{29}Si NMR spectra are represented in Fig. 3. Two main groups of bands appear. The first one corresponds to silicon atoms of the organosiloxane part of the system while the other represents the silicon atoms of the silica particles. As four siloxane bonds are possible, such species are called Qⁿ. A spectral decomposition is necessary to separate different species contributions and to calculate their respective quantity. Results are listed in Tables 1 and 2. DMDES-SiO₂ system (Fig. 3a) shows two D² peaks corresponding to D²_{4c} and linear D² species around -19 and -22 ppm respectively. D¹ species are not detected in the solid state. Moreover, more D²_{4c} species are present compared to the liquid state (61% against 38%). MTES-SiO₂ system (Fig. 3b) shows two T peaks domains assigned to T² and T³ species around -57 and -65 ppm

respectively. T³ quantity about 81% involves an important condensation state of the solid. On the other hand, PHTES-SiO₂ system (Fig. 3c) does not show the same behavior as at the liquid state. The condensed species undergo an important increase during the thermal treatment to reach a quantity close to MTES-SiO₂ system.

To give an example of mechanical measurements, nanoindentation curve and imprints pictures for MTES-SiO₂ system are represented in Fig. 4. Mechanical properties were calculated using both the geometric and the energetic methods. Figure 5 shows the example of such a calculation for the MTES-SiO₂ system. The method is the same for the other ones. All results are listed in Table 3. Coating toughness values, obtained using the geometric method, are lower than using the energetic one. The MTES-SiO₂ system has the best mechanical properties and the highest residual stresses while the DMDES-SiO₂ system has the lowest ones. The PHTES-SiO₂ system is in an intermediate state.

Discussion

MTES-SiO₂ system has the highest mechanical properties. NMR experiments show an important quantity of condensed species at the liquid state (57%), which increases at the solid state (81%), leading to a very condensed structure. Moreover, solid NMR spectra show that Q³ species exist in a very low quantity. Such a species are normally present at the silica particles surface. These two results indicate that

Fig. 3 Solid ^{29}Si NMR spectra for the different systems**Table 1** Percentage of the three-functional precursor systems species

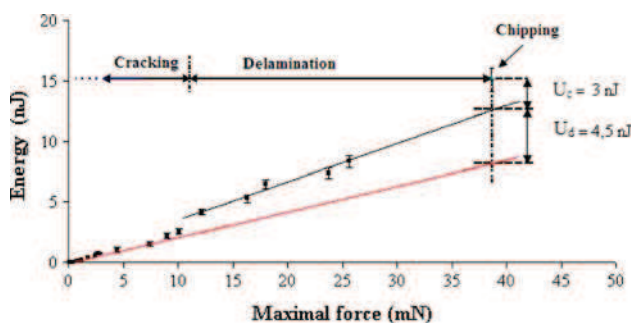
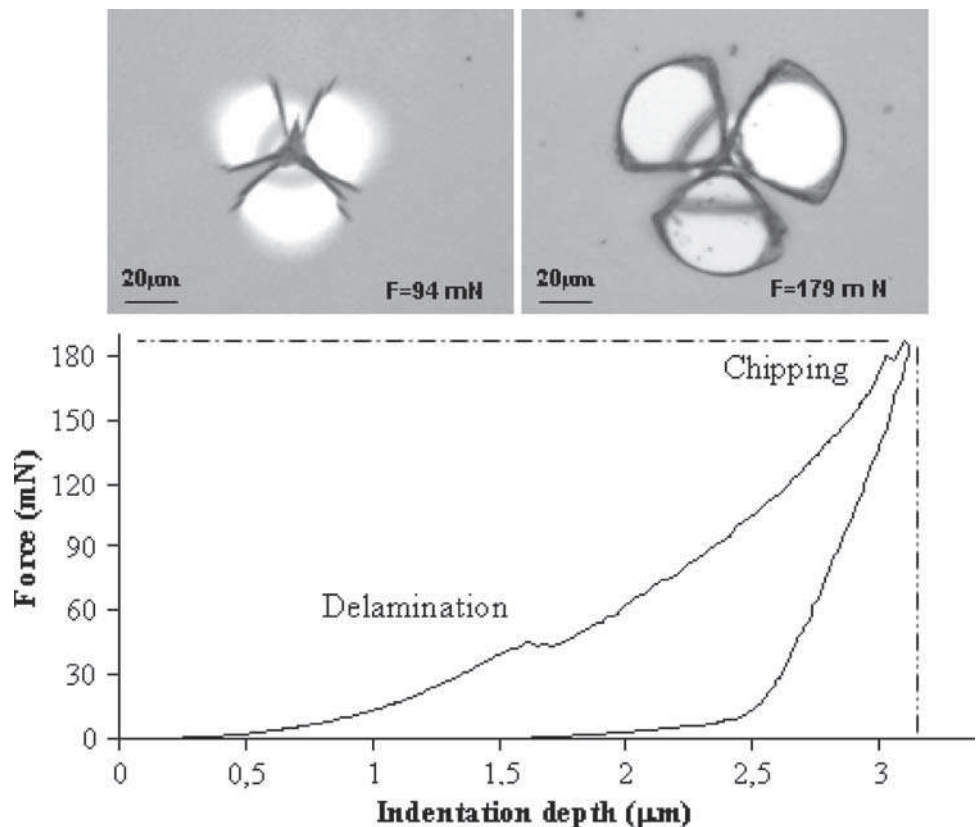
System	% T		% Q		
	% T ²	% T ³	% Q ²	% Q ³	% Q ⁴
MTES-SiO ₂	19	81	–	4	96
PHTES-SiO ₂	20	80	3	23	74

silanol groups issued from the hydrolysis of the MTES precursor are very reactive to condense and form siloxane bonds. They react with themselves and with silanol groups

Table 2 Percentage of the DMDES-SiO₂ system species

System	% D		% Q	
	% D ² _{4c}	% D ²	% Q ³	% Q ⁴
DMDES-SiO ₂	61	15	4	85

localized at the silica particles surface. The interface toughness value near the value of silica indicates that they react with silanol groups naturally present on the silicon

Fig. 4 Nanoindentation curve and imprints photos for the MTES-SiO₂ system**Fig. 5** Irreversible energy vs. the maximal force for the DMEDES-SiO₂ system

substrate. As a consequence, the MTES-SiO₂ system has a very reticulated structure involving mechanical properties which tend to silica ones. High residual stress value is then

due to the important shrinkage involved in the formation of siloxane bonds during the thermal treatment.

If MTES is replaced by DMEDES, mechanical properties decrease drastically. The DMEDES-SiO₂ system is difunctional, so it would have lower mechanical properties than MTES-SiO₂ system which is trifunctional. NMR experiments are in perfect agreement with this assumption but give additional interesting data. DMEDES-SiO₂ system is very condensed but with a large quantity of cyclic species (61% in the solid state). Obviously, they do not take part to the system reticulation [24]. We can conclude that this system is very condensed but poorly reticulated and as a consequence contributes to decrease the mechanical properties. Q³ species are in a quantity close to MTES-SiO₂ system while Q⁴ ones are slightly lower. It indicates that DMEDES is less linked to silica particles and it is in

Table 3 Mechanical properties of the different systems

System	E_c (GPa)	H_c (GPa)	K_{IC} (MPa m ^{1/2}) Energetic method	K_{int} (MPa m ^{1/2}) Geometric method	σ_r (MPa)
DMEDES-SiO ₂	2.7 ± 0.1	0.16 ± 0.04	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.01	13 ± 4
MTES-SiO ₂	18.3 ± 0.9	1.41 ± 0.1	0.32 ± 0.05	0.48 ± 0.06	30 ± 7
PHTES-SiO ₂	6.3 ± 0.4	0.27 ± 0.04	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	23 ± 6

accordance with the mechanical properties decrease. Concerning the interfacial toughness, we can link the quantity of partially condensed species in the liquid state to the adhesion properties. In fact, partially condensed species give an idea of the possibility of sol attachment to the surface of the substrate. Therefore, the small quantity of partially condensed species D^1 (10%), compared to the 43% of T^2 for the system containing the three-functional precursor in the final sol explain the better adherence on silicon substrate for the MTES-SiO₂ system. Finally, the less important residual stresses in the DMDES-SiO₂ film are the result of the poor adhesion (fewer anchoring points) and the poorer elastoplastic properties.

The second part of this work concerns the effect of the nature of the non-polymerizable organic groups. It is well known that the rate of hydrolysis and condensation reactions decreases when the organic group size increases [26]. Mechanical properties follow the same way. NMR results show a large quantity of partially condensed species and also small quantities of Q^2 species which do not appear in the case of the MTES-SiO₂ system. These not completely condensed species give proof of the low condensation state of the final solid and as a result poor mechanical properties. Concerning the adhesion properties, liquid NMR spectra show a large quantity of partially condensed species in the final sol for the PHTES-SiO₂ systems. Nevertheless, the interfacial toughness values are much lower than those of the MTES-SiO₂ system containing a lower quantity of partially condensed species. These results can be explained by the organic group hindrance during the substitution mechanism which controls the anchoring reaction on silicon surface. For this reason, even if the possibility of linking the surface is high, PHTES-SiO₂ systems have a low adherence on silicon substrate. Low elastic properties and low adherence on silicon substrate are the principal reasons for the weak residual stresses on the systems containing bulky groups. We can therefore conclude that voluminous organic groups involve a lower connectivity and a decrease of mechanical properties but they contribute to the weak residual stresses on the film.

Conclusion

The mechanical properties of different hybrid coatings have been investigated using the nanoindentation technique. Results show that the change of the organic part bounded to silicon induces a structural change. By relating mechanical properties to the structure, we conclude that MTES-SiO₂ system, which is trifunctional system, has the

best mechanical properties, due to its well condensed and well reticulated network. The PHTES-SiO₂ system is also a trifunctional one but less condensed and reticulated because of the phenyl groups steric hindrance. It shows the lowest mechanical properties. Concerning the adherence, in addition to the necessity of a large quantity of not completely condensed species in the final sol, it is important that the non-polymerizable organic group does not block the substitution mechanism.

In order to confirm these conclusions on the relation between the structure and the mechanical properties of hybrid coatings, the study must be extended to more complex systems coated on different substrates. Moreover, simulations are in progress to complete these conclusions.

References

1. Frings S, Meinema HA, Van Nostrum CF, Vander-Linde R (1998) *Prog Org Coat* 33:126
2. Etienne P, Phalippou J, Sempere R (1998) *J Mater Sci* 33:3999. doi:10.1023/A:1004609115560
3. Kagan CR, Mitzi DB, Dimitrakopoulos CD (1999) *Science* 286:945
4. Lee TW, Park O, Yoon J, Kim JJ (2001) *Adv Mater* 3:211
5. Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP (2002) *Science* 295:2425
6. Yoshida M, Prasad PN (1996) *Chem Mater* 8:235
7. Biteau J, Chaput F, Lahlil K, Boilot JP, Tsivgoulis GM, Lehn JM, Darracq B, Marois C, Levy Y (1998) *Chem Mater* 10:1945
8. Etienne-Calas S, Duri A, Etienne P (2004) *J Non-Cryst Solids* 344:60
9. Malzbender J, De With G (2000) *J Non-Cryst Solids* 265:51
10. Ferchichi AK, Etienne-Calas S, Etienne P (2008) *J Non-Cryst Solids* 354:712
11. Glaser RH, Wilkes GL (1989) *J Non-Cryst Solids* 11:373
12. Brunet F (1998) *J Non-Cryst Solids* 231:58
13. Loubet J, Georges JM, Marchesini O, Meille G (1984) *J Tribol* 106:43
14. Oliver WC, Pharr GM (1992) *J Mater Res* 7:1564
15. Broek D (1997) *Elementary engineering fracture and mechanics*. Kluwer Academic, Dordrecht
16. Marshall DB, Lawn BR (1977) *J Am Ceram Soc* 60:86
17. Rosenfeld LG, Ritter JE, Lardner TJ, Lin MR (1990) *J Appl Phys* 67:3291
18. Hutchinson JW, Suo Z (1992) *Adv Appl Mech* 92:63
19. Lawn BR (1993) *Fracture of brittle solids*. Cambridge University Press, London, p 378
20. Li X, Diao D, Bhushan B (1997) *Acta Mater* 45:4453
21. Brinker CJ (1988) *J Non-Cryst Solids* 100:31
22. Bissuel F (1996) Ph.D. thesis, University of Montpellier 2
23. Sugahara Y, Okada S, Kuroda K, Kato C (1992) *J Non-Cryst Solids* 13:925
24. Lux P, Brunet F, Virlet J, Cabane B (1996) *Magn Reson Chem* 34:100
25. De Monredon S (2004) Ph.D. thesis, University Paris VI
26. Osterholz FD, Pohl ER (1992) *Silanes and other coupling agents*. Utrecht, p 119

Study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by ^{29}Si NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides fabrication

J. Jabbour ^{a,b}, S. Calas ^{b,*}, M. Smaïhi ^c, S. Gatti ^a, P. Etienne ^b

^a Nanosolo Group, Institut d'Electronique du sud (IES), Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon 34090 Montpellier, France

^b Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES), Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon 34090 Montpellier, France

^c Institut Européen des Membranes (IEM), CNRS, 1919 Route de Mende, 34293 Montpellier, France

Received 20 September 2006; received in revised form 30 June 2007

Available online 14 September 2007

Abstract

In the last few years, ORganically MODified SILicates $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (ORMOSIL) prepared by the sol–gel process were particularly attractive for the making of integrated optics. A composition based on 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate (MAPTMS) has already allowed the industrial manufacturing of optical integrated devices. For this kind of material, the polymerization of the organic network is based on free radical curing under UV laser exposure. This type of polymerization has some disadvantages, in particular, it is inhibited by oxygen. To optimize the final properties, we tried to obtain waveguides with another hybrid precursor [2-(3,4 epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane)] (EETMOS) using cationic polymerization. The main advantage of cationic polymerization is its ability to allow cure reaction in the presence of oxygen, unlike radical polymerization. We have chosen cycloaliphatic compounds because of their well known high polymerization rates. The polymerization of the organic network of this hybrid material requires a cationic photoinitiator corresponding to our LASER writing wavelength ($\lambda = 262 \text{ nm}$). In this work, hydrolysis and polycondensation of EETMOS-based solution are followed by ^{29}Si NMR. The main objective is to obtain the highest reactive multifunctional oligomer with the lowest OH groups content. The effects of pH, hydrolysis rate, HF and photoinitiator additions are studied in order to obtain the most optimized solution. Based on our results, we obtained 3D waveguides with a cross section of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.07.Pr; 81.20.Fn; 42.82.Et; 82.56.–b

Keywords: Planar waveguides; Spin coating; NMR, MAS-NMR and NQR; Organic–inorganic hybrids

1. Introduction

During the last ten years, the making of 3D waveguides and more recently integrated optical circuits (IOC) using organic–inorganic hybrid precursors has received an increasing amount of attention [1–5]. The simplest and cheapest way is based on a peculiar precursor of the general formula $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ which has two reactive parts in such a way that it offers a two step polymerization process. Mineral network can be made by polycondensation

of the sol–gel part of the precursor ($-\text{Si}(\text{OR})_3$) and an organic network can be created by UV photopolymerization of carbon double bond group of the precursor ($\text{R}'-$).

Building a 3D waveguide on a silicon substrate amounts to replicating the optical fiber structure. Four steps are then necessary. First, a buffer layer is deposited on silicon. It must have both a thickness which is high enough to insulate the future 3D guide from the high refractive index of silicon, and also a refractive index which is lower than the future 3D guide. Then a second layer is deposited using the peculiar precursor cited above. It is locally UV cured through a mask or by using the movement of a laser beam. The unpolymersed part is soluble in classical

* Corresponding author. Tel.: +33 467143284; fax: +33 467144925.

E-mail address: scalas@univ-montp2.fr (S. Calas).

alcohols which reveal 3D guides. Finally, a thermal treatment around 100 °C allows the polycondensation of sol–gel part and gives the guide good mechanical properties and very long time stability. In the last step, the 3D guide is covered by the same layer used as the buffer to perform the optical fiber structure and to protect against external aggression.

Previous works were made on a material based on a mixture of methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAP-TMS) and zirconate propoxide chelated by methacrylic acid [6]. This material is the most advanced and industrialized but the composition has some disadvantages which can complicate or prohibit the making of specific IOC: for example low mechanical properties, poor adherence on silicon and even on glass, propagation losses which are too high at 1550 nm wavelength, important internal stress after UV curing. Moreover, the photopolymerization process is based on using free radicals generation from UV photoinitiators. The main and very important problem of free radicals, especially in coating processes, is to be inhibited by oxygen. As a result, the polymerization process is uncompleted and final properties are not maximized.

Since last year, our general work has been based on the synthesis of a new generation of organic–inorganic materials whose organic part is photopolymerized using cationic way which is known to be insensitive to oxygen. Epoxy groups are good candidates because of their low shrinkage under polymerization and their good adherence on various substrates [7]. We have chosen the 2-(3,4 epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane) (EETMOS) because of its very important reactivity and its high conversion rate [8].

Moreover, it is well known that Si–OH groups compete with the propagation of light by absorption process at 1310 nm and 1550 nm (second and third telecommunication windows). These groups are known to be present in hybrid materials due to the necessity of low temperature heat treatment to preserve the organic part. To minimize them, a peculiar attention has to be paid in the sol synthesis which must contain after hydrolysis, the lowest Si–OH part coming from the sol–gel process. This paper deals with the study of the synthesis of EETMOS sol in such a way. The evolution of Si–OH and Si–O–Si groups are followed by liquid ^{29}Si NMR spectroscopy.

2. Experimental

2.1. Building of the 3D waveguide

As already said, a 3D waveguide is composed of three layers: the buffer layer (BL), the guiding layer (GL) and the protective layer (PL). In our case, each layer is deposited by the dip coating technique at a specific speed to obtain appropriate thickness values. BL and PL composition are already given elsewhere [9]. After being deposited, GL is dried at an appropriate temperature (80 °C for 20 min) in such a way that mineral network is weak enough to allow the spreading of photoinitiator in the polymerization step of the epoxy rings. The core guide is performed using a laser beam mounted on a XY linear driven stage (the following error is 0.1 μm). A low frequency rate (2–60 kHz) pulsed laser beam is emitted from a diode pumped Nd: YLF source: $\lambda = 262 \text{ nm}$, pulse length = 10 ns, average power = 12 mW. The beam is focused onto the sample as a 5 μm diameter spot. Solid state pulsed laser and low wavelength lead to stability, high resolution and a high-power density reaction system. The unpolymerized part is dissolved into n-propanol (Fig. 1). The cross-section of the waveguide is $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Fig. 2).

2.2. Precursors

The EETMOS (ABCR, purity 97%) is an organic–inorganic hybrid precursor with the following structure (Fig. 3).

2.2.1. Organic part

The reactive organic part is an epoxy ring which can be opened and condensed with another to form a polymeric network. This kind of polymerization can be performed using a cationic photoinitiator.

The formation of active species for cationic polymerization occurs under attack of the epoxy ring by a protonic acid to form an oxiranium ion. Initiation of the cationic polymerization takes place under nucleophilic attack of an epoxy monomer on the oxiranium ion. The reactions propagate in chain and lead to a formation of the organic network (Fig. 4). The ring opening polymerization of epoxides proceeds through the oxiranium ion with the formation of a polyether chain [10].

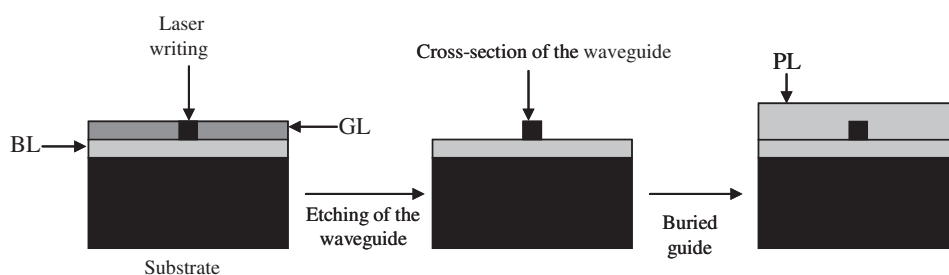


Fig. 1. Building of the 3D waveguide.

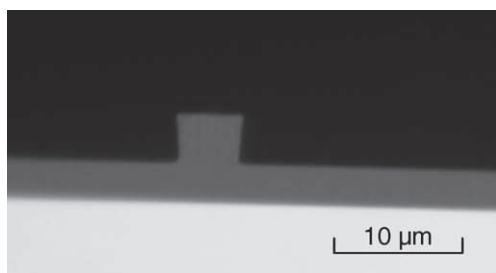


Fig. 2. Optical microscopy picture of the waveguide cross-section before covering.

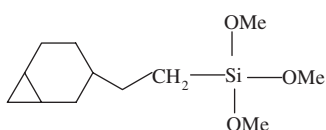


Fig. 3. EETMOS : 2-(3,4 epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane).

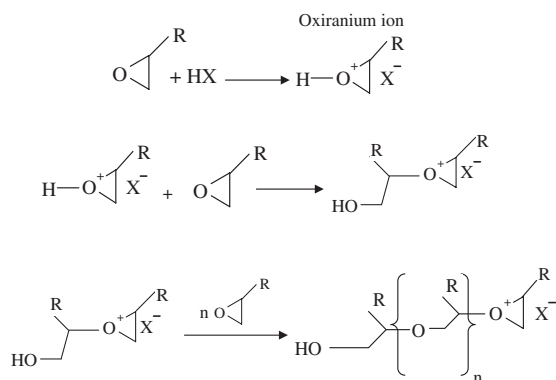


Fig. 4. Polymerization of epoxy ring in a cationic way.

To be polymerized under UV light, a special photoinitiator whose photolysis leads to the protonic acid generation (HX) must be used. Common photoinitiators are based on iodonium or triarylsulfonium salts $(R_1)_2S^+-R_2X^-$ where R_1 and R_2 are alkyl groups [11]. In our case, the photoinitiator must be sensitive to the wavelength of the laser beam (262 nm). We have chosen the iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate (Fig. 5). Salt UV adsorption induces the breaking of C–I

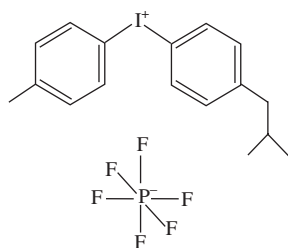


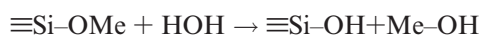
Fig. 5. Photoinitiator: Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate.

bondings and leads to the formation of Bronsted acid ($H^+PF_6^-$). This protonic acid allows the attack of the epoxide function.

2.2.2. Inorganic part

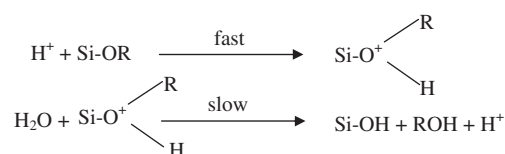
The reactive inorganic part is due to the methoxy groups (–OMe) which lead to a mineral network through hydrolysis and polycondensation reactions (sol–gel process).

2.2.2.1. Hydrolysis.

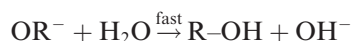
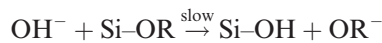


This step consists of the formation of Si–OH groups via a nucleophilic addition of negatively charged OH^- group. Hydrolysis is usually enhanced by acid catalysis.

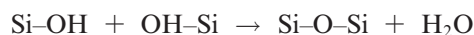
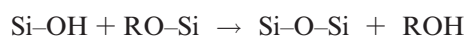
In acidic conditions, the OR groups become free. There is first an attack of OR groups by protons and then a nucleophilic addition of water on alcoxide groups. Hydrolysis is then faster.



In basic conditions, there is first the formation of an intermediate complex OR^- under nucleophilic attack of water on alcoxide groups. By reacting with water, this complex regenerates OH^- groups and makes condensation easier.

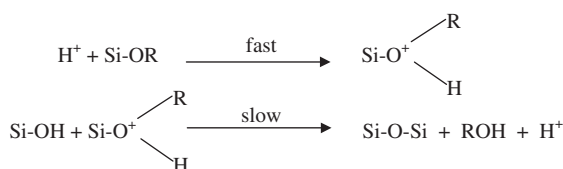


2.2.2.2. Condensation. In this step, the Si–O–Si groups are formed by condensation reactions between Si–OH and Si–OR groups.

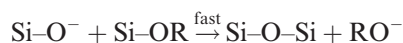
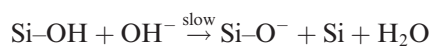


In contrast with hydrolysis, condensation reactions occur much faster in basic catalysis.

Acidic conditions:



Basic conditions:



2.3. Liquid ^{29}Si NMR spectroscopy

^{29}Si NMR is a very convenient technique to follow the kinetics of hydrolysis and condensation. The signal chemical shift reference was trimethylsilane (TMS). The accumulations parameters are: frequency of 59.62 MHz, 7.5 s of recycle delay, $\pi/3$ (7 μs) pulse, spectral width of 200 ppm and 512 scans.

The species formed during sol–gel process were followed according to their chemical shift (ppm). The substitution of a methoxy groups by an OH group induces a conventional downfield shift while the shifts observed towards strong fields can be attributed to the substitution of methoxy group or hydroxy group by siloxane species [12].

Classical T_j^i notation is used for the different silicate species depending on the number of oxygen bridging atoms. i represents the number of siloxanes and j the number of silanols.

2.4. Synthesis of the guiding layer sol

The objective is to obtain a sol, using the classical sol–gel way, with the lowest residual silanol (Si–OH) groups but which is still able to polycondense to form the mineral network. We must have a complete hydrolysis of the three alkoxyde groups of the EETMOS and a partial condensation to form long linear oligomers or cyclic ones. We try to get only one residual silanol group on EETMOS unit. In such conditions, oligomer should be multifunctional epoxy precursors with higher reactivity than the EETMOS alone.

To have a complete hydrolysis, it is now well established that we have to work in acidic conditions and with a high rate of hydrolysis ($R = \text{H}_2\text{O}/\text{EETMOS}$). Moreover, the condensation is favoured under basic catalysis or by using fluoridric acid which has a very specific behavior in the sol–gel process. As our photoinitiator is an acid, we have chosen to use HF to avoid any unwanted reaction. Four synthesis conditions are used (Fig. 6):

Sol labeled A corresponds to EETMOS hydrolysis rate of 3 with HCl (0.1 N). Moreover, as EETMOS and water are not miscible, an addition of 0.8 mol of ethyl alcohol

(99%) for 1 mol EETMOS is necessary. The solution is kept stirring for 6 days at room temperature.

In the sol labeled B, HCl is replaced by water to hydrolyze in neutral conditions. It could be a compromise between a complete hydrolysis and a low residual OH groups content. The solution is kept stirring for 6 days at room temperature.

Sol labeled C corresponds to a hydrolysis rate of 10 with HCl (0.1 N). Due to the important increase of water quantity, more ethanol is added to obtain a homogeneous sol and the protocol of synthesis must be modified. The ethanol is divided into two equal parts respectively mixed to HCl (0.1 N) and to EETMOS. The HCl/ethanol solution obtained is added dropwise to EETMOS/ethanol one and the mixture is stirred for 6 days at room temperature.

Sol labeled D corresponds to sol C with the dropwise addition of a HF/ethanol solution (0.7 mol of ethanol for 1 mol EETMOS) at the end of the synthesis.

3. Results and discussion

The ^{29}Si NMR spectrum of the pure EETMOS presents only one peak at -42.5 ppm showing the high purity of the precursor (Fig. 7).

For the following spectra, chemical shifts for monomeric and some oligomeric species obtained from hydrolysis–condensation of EETMOS are given in Table 1.

3.1. pH effect

Fig. 8 presents ^{29}Si NMR spectra of A and B sols. In each case, the monomer labeled T_0^0 disappears. In the sol A, species formed are in majority T_1^1 but a few quantities of T^1 and T^2 species appear. Hydrolysis is not very important and only some oligomers appear in a very small quantity.

In sol B, EETMOS is hydrolyzed in only one species T_1^0 . Working in neutral conditions favors neither the hydrolysis nor the formation of oligomers.

Fig. 9 shows the kinetics of reactions for the A sol which explains the choice of a 6-day stirring period: no significant modifications appear after 6 days.

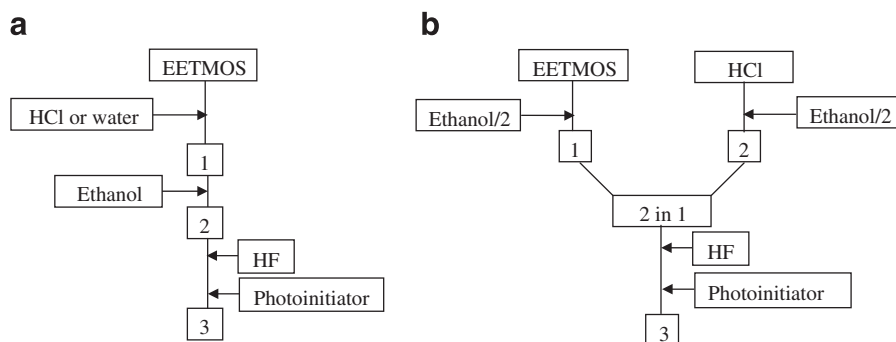


Fig. 6. Two ways of synthesis: (a) synthesis protocol of A and B sols, (b) synthesis protocol of C and D sols.

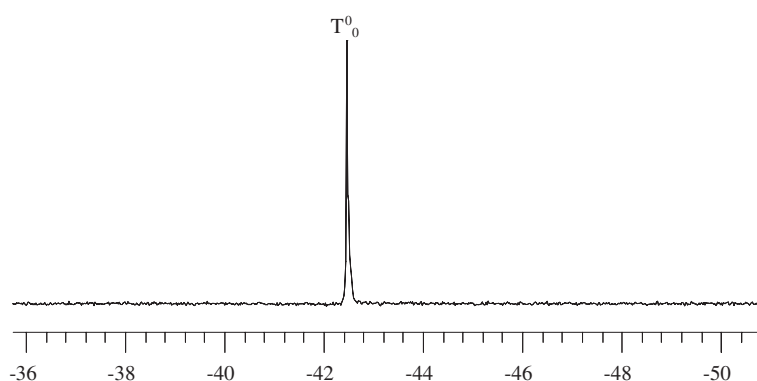
Fig. 7. Liquid ^{29}Si NMR spectrum of pure EETMOS.

Table 1

Chemical shifts and extended formulas of monomeric and some oligomeric species obtained from hydrolysis–condensation of EETMOS

Species	Extended formula	Chemical shift (± 0.1 ppm)
T_0^0	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	–42.5
T_1^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	–41.5/–40.6
T_2^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	–40.1/–39.7
T_3^0	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	–39.5
T^1	Example : $\begin{array}{c} T_0^1 \\ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	–48 to –51
T^2	Example : $\begin{array}{c} T_0^2 \\ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	–57.8 to –59
T^3	Example : $\begin{array}{c} T_0^3 \\ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array} \end{array}$	–67.4

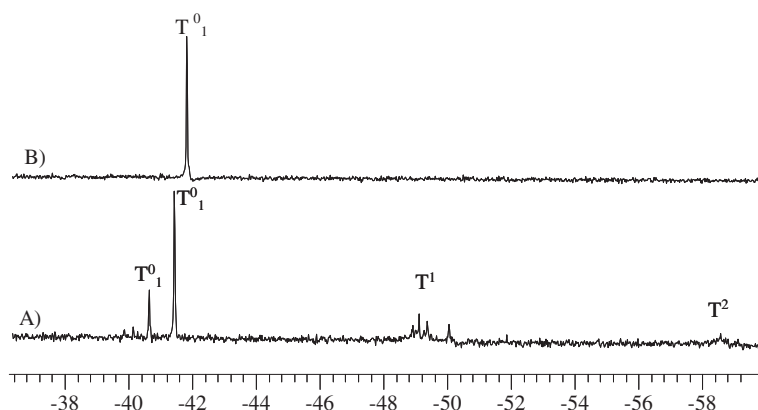


Fig. 8. Liquid ^{29}Si NMR spectra of A (pH 1, 6) and B (pH 7) sols.

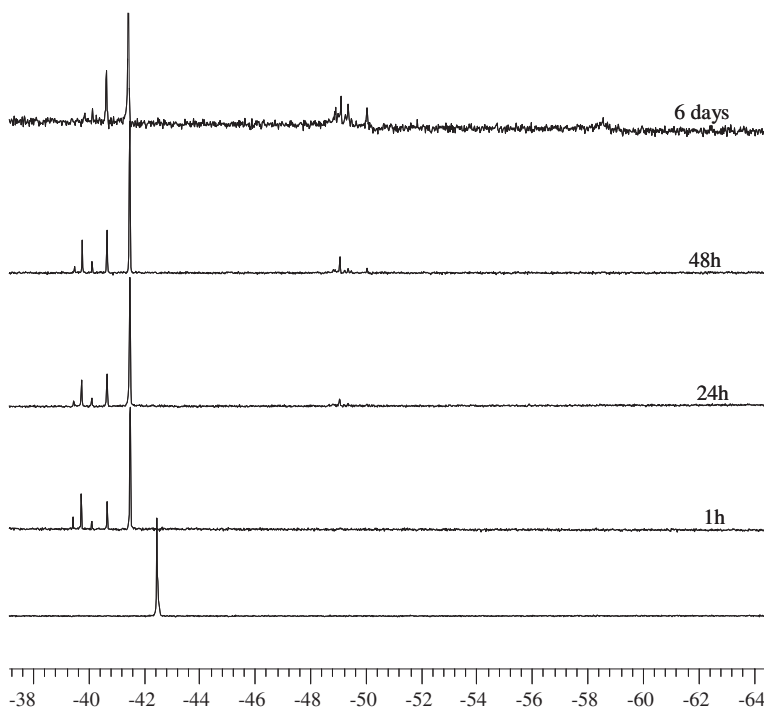


Fig. 9. Liquid ^{29}Si NMR spectra of A sol at different times.

3.2. Hydrolysis rate R effect

A higher HCl (0.1 N) content (sol C) induces an evolution of the different species (Fig. 10). The T_1^0 disappear, leaving place to the T_3^0 . Finally, the solution C has T_3^0 and a remarkable content in T^1 and T^2 species. Notice that T^1 and T^2 band broadening (10 ppm) is due to the large distribution of different environments around the silicon [13].

Previous study [14] indicates that, for a given type of ORMOSIL, the kinetics of hydrolysis depends mainly on the steric hindrance of the aliphatic chain. Hydrolysis is favoured by short aliphatic chain. As the chain of the EET-MOS bonded to silicon is cycloaliphatic type, it presents a steric hindrance which is enough to slow down the hydro-

lysis. It can thus be concluded that the low rate of the sol-gel process in the sol A can be due to the effect of the cycloaliphatic chain, which is opposed to acidic conditions.

However, an increase of the quantity of water with the same HCl concentration (sol C) leads to an enhancement of the hydrolysis kinetic. Only complete hydrolyzed monomer specie (T_3^0) is still present and the condensation reactions are more advanced to form oligomers with one or two siloxane bonds.

The hydrolysis of sol C is followed by liquid ^{29}Si NMR after 2 days and 6 days (Fig. 11) to evidence the aging effect. One can notice a decrease of T_3^0 species for the benefit of T^1 and T^2 species which slightly increase. From the calculated surface of the corresponding peaks, the rate of each species can be obtained. After 2 days, the T_3^0 , T^1 and

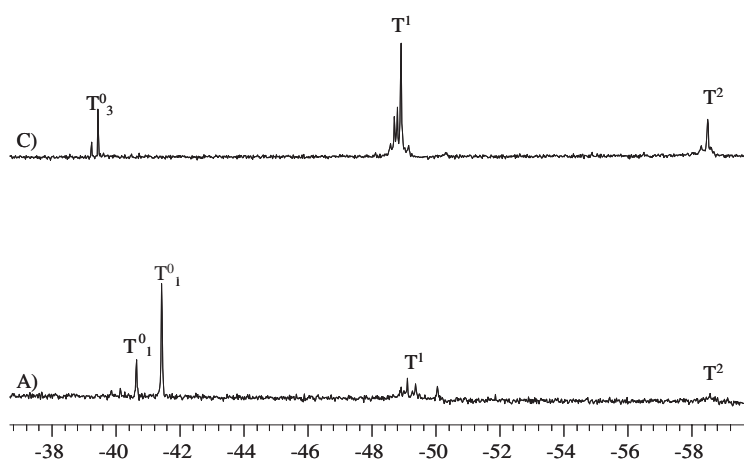


Fig. 10. Liquid ^{29}Si NMR spectra of A ($R = 3$) and C ($R = 10$) sols.

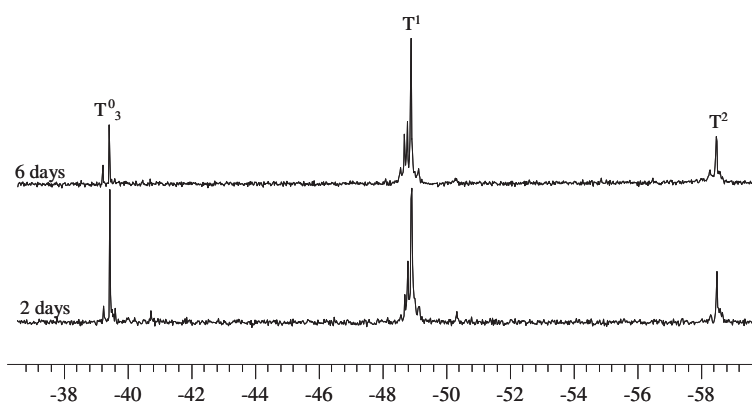


Fig. 11. Liquid ^{29}Si NMR spectrum of sol C after 2 days and after 6 days.

T^2 species relative concentrations are respectively 23%, 59% and 18% where as after 6 days of aging these values evolve to respectively 12%, 63% and 25%. No significant modifications are observed for longer time of aging period.

3.3. HF effect

Our main objective is to obtain the highest reactive multifunctional oligomers, by favouring condensation and so decreasing OH groups which are the cause of the attenuation at 1310 nm and 1550 nm. To enhance hydrolysis, we need to work in acidic conditions and with an important

hydrolysis rate. Knowing that hydrofluoric acid has a specific behavior in sol–gel process by enhancing condensation, we decided to use a derivative version of the double-step process by replacing the base by HF [17]. Figs. 12 and 13 give results of liquid ^{29}Si NMR when HF is added at two concentrations. At a molar ratio of EETMOS:HF of 1:1 (Fig. 12), the spectrum shows neither T^0 nor T^1 species. Moreover, T^3 species appear in a higher quantity than T^2 ones. However the almost entire disappearance of OH groups is not what we can expect because they are necessary in the film adhesion process on silicon. On the other hand, when a lower quantity of HF is added to the solution (0.32 wt.% of the EETMOS mass), the

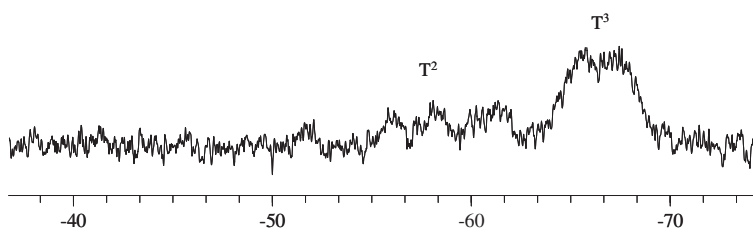


Fig. 12. Liquid ^{29}Si NMR spectrum of sol D – molar concentration EETMOS:HF = 1:1.

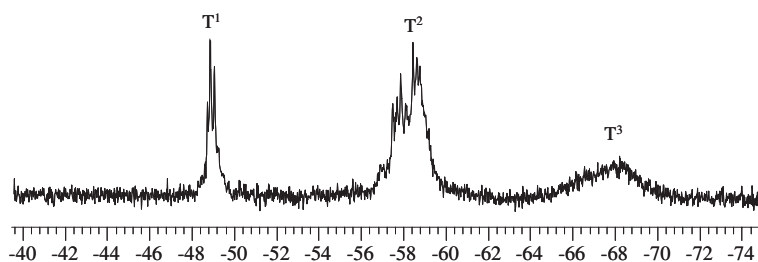


Fig. 13. ^{29}Si NMR spectrum of sol D – HF concentration = 0.32% of EETMOS weight.

spectrum shows three different species T^1 , T^2 , T^3 . The proportions are respectively 16.2%, 56.3% and 27.5% (Fig. 13).

It may be concluded from NMR results, the important role of HF in the condensation reactions. The F^- anion has about the same size as OH^- but its electronegativity is higher. It can increase the coordination of silicon thanks to its capability to form a pentavalent intermediate under direct attacks on $\text{Si}(\text{OR})_4$ groups. The resulting transition state leads to a more reactive silicon species which can react faster with silanol groups and then accelerate polymerization [15–17].

Sol D, with a small HF quantity, is the best choice to have the lowest OH groups and as a consequence, highly reactive oligomers for the organic polymerization.

3.4. Photoinitiator effect

We have shown previously that a photoinitiator is needed to allow polymerization of organic part of the precursor. Moreover, we have noticed that, adding this photoinitiator in the sol A lead to a modification of solution viscosity. Fig. 14 shows the ^{29}Si NMR spectrum of sol A without and with addition of photoinitiator. It was added just after HCl introduction and followed by a 6-day stirring period (like sol A). We note 11% increase of T^1 species and 14% increase of T^2 species. The photoinitiator used here contains a nucleophilic part PF_6^- (Fig. 5) capable of acting on the condensation reactions like HF.

As the condensation is more easily controlled by HF addition, we have made the choice to add the photoiniti-

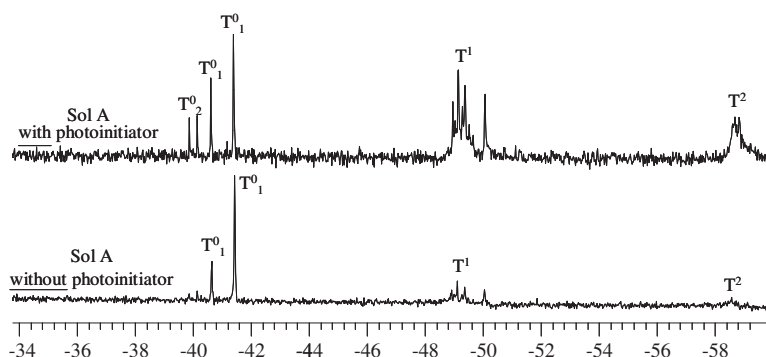


Fig. 14. Liquid ^{29}Si NMR spectra of sol A with and without photoinitiator.

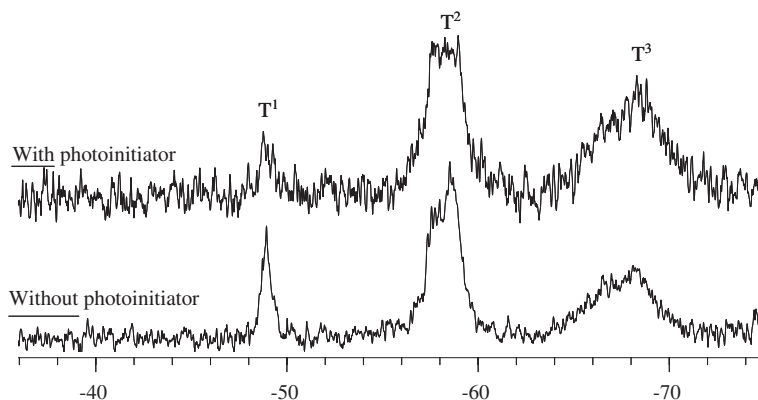


Fig. 15. Liquid ^{29}Si NMR spectra of sol D with and without photoinitiator.

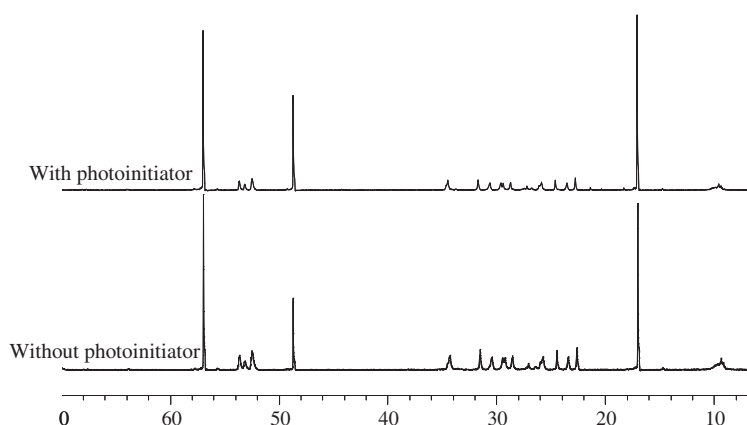


Fig. 16. ^{13}C NMR spectrum of sol D with photoinitiator.

ator at the end of synthesis just before sol deposit on silicon (sol D). The concentration of photoinitiator is about 3 wt.% (EETMOS + HCl). Fig. 15 shows the effect of the photoinitiator on the solution D. We can note that the effect of this addition at the end of synthesis is low. There is only a little decrease in T^1 and T^2 species to the benefit of T^3 species (about 9%).

As the photoinitiator must act on the epoxy rings only under UV exposure, a ^{13}C NMR spectroscopy has been done on the sol before and after addition of photoinitiator (Fig. 16). The spectra present several peaks, and are difficult to interpret because of the cycloaliphatic structure of EETMOS. This problem goes beyond the present work but a simple superposition of the spectra shows that the photoinitiator has no effect on the epoxy rings, which are located between -34.2 ppm and -22.5 ppm.

4. Conclusion

In this work, we have studied the hydrolysis and condensation of a sol based on EETMOS and HCl. We have demonstrated the effect of pH and hydrolysis rate conditions. Moreover, the use of HF in a double-step process increases the condensation reactions to leave the sol with only a few silanol groups on oligomers species. The addition of a specific photoinitiator is necessary to obtain organic polymerization. The influence of the addition of this photoinitiator in the sol has been investigated in order to confirm the synthesis protocol. The optimized sol (sol D) is now under study to carry out integrated optical circuits. We have been successful in imprinting guides whose cross-section is in the order of $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ adapted to the kind of

circuits developed in the laboratory. Optical loss measurements are under way.

References

- [1] P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Porque, Ninth International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels; Sol-gel 97, Sheffield, UK, Sept 1997.
- [2] M. Oubaha, R.K. Kribich, R. Copperwhite, P. Etienne, K. O'Dwyer, B.D. MacCraith, Y. Moreau, *Opt. Commun.* 253 (2005) 346.
- [3] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, P. Coudray, J.M. Nedelec, Y. Moreau, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 33 (2005) 241.
- [4] M. Oubaha, M. Smahi, P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 305.
- [5] P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, Y. Moreau, *Opt. Comm.* 174 (2000) 413.
- [6] H. Krug, F. Teillantes, P.W. Oliviers, H. Schmidt, *Proc. SPIE* 1758 (1992) 448.
- [7] J.M. Abadie, N.K. Chia, F. Boey, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 1587.
- [8] J.V. Crivello, U. Varlemann, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2473.
- [9] F. Bissuel, PhD thesis, Montpellier II, (1996).
- [10] C. Decker, *Polym. Int.* 45 (1998) 133.
- [11] S.R. Akhtar, J.V. Crivello, J.L. Lee, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 4222.
- [12] H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29 NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin, 1981.
- [13] J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 11.
- [14] F. Babonneau, J. Maquet, *Polyhedron* 19 (2000) 315.
- [15] T.N.M. Bernards, M.J. Van Bommel, J.A.J. Jansen, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 13 (1998) 749.
- [16] R. Winter, J.B. Chan, R. Frattini, J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1988) 214.
- [17] R. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou, in: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley, NY, 1988, p. 113.