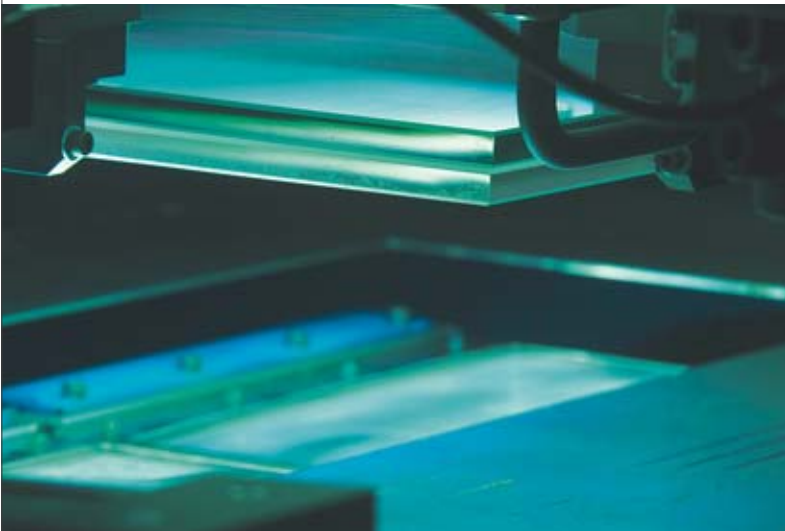


Les films minces nanostructurés par voie Sol-Gel

Aujourd'hui, **les chercheurs parviennent à construire des matériaux « à façon » dont la richesse des combinaisons possibles ouvre la voie à une multitude d'applications.** Accessible, facilement transposable en milieu industriel, la technique du revêtement en couche mince offre incontestablement les potentialités les plus prometteuses dans la palette des mises en forme possibles.



P. Stroppa / CEA

Insolation aux rayons ultraviolets du revêtement multicouche Sol-Gel déposé par enduction laminaire. Il s'agit d'une méthode de densification des matériaux inorganiques, brevetée par le CEA qui l'utilise comme méthode alternative au traitement thermique ou au traitement chimique. Cet appareil irradie le revêtement avec des rayons ultraviolets dont l'énergie est absorbée par les matériaux déposés en couches minces. Une polymérisation de type inorganique se produit, conférant ainsi au matériau une meilleure résistance mécanique et chimique. Le principal intérêt de cette méthode tient à sa rapidité de mise en œuvre : quelques dizaines de secondes d'insolation contre trente minutes de traitement thermique à 120 °C.

Depuis 1985 déjà, le Département matériaux du CEA, situé sur le centre du Ripault, élabore des architectures multicouche complexes destinées à réaliser une large gamme de matériaux dotés de propriétés spécifiques, voire inédites. Ce laboratoire s'appuie sur la technique Sol-Gel⁽¹⁾ qui permet la synthèse des verres, des **céramiques** ou des composés organo-minéraux et qui trouve aujourd'hui sa principale application dans la réalisation de **couches minces**, c'est-à-dire n'excédant pas quelques **nanomètres**, voire une dizaine de **micromètres**. L'intérêt de ce procédé réside dans le fait qu'une fois déposée sur un substrat, cette couche mince peut en modifier les propriétés « à façon ». Parmi les multiples possibilités d'organisations nanoscopiques, le Département matériaux privilégie quatre possibilités de nanoconstruction et de **nanostructuration** des films.

■ (1) Abréviation de solution-gélification.



P. Stroppa / CEA

Observation visuelle d'un empilement multicouche Sol-Gel hautement réfléchissant.



P. Stroppa / CEA

Substrat revêtu d'un empilement hautement réfléchissant de multicouches Sol-Gel.

Les couches nanoparticulaires d'oxydes

Il est aujourd'hui possible de réaliser des revêtements Sol-Gel par voie colloïdale⁽²⁾, c'est-à-dire des revêtements uniquement constitués de particules de taille nanométrique. De leur **porosité** découlent des propriétés fonctionnelles particulièrement intéressantes. Le procédé consiste à convertir chimiquement le matériau en **oxyde**. L'opération s'effectue toujours en solution, ce qui permet d'opérer à pression ordinaire et à température ambiante. Le résultat donne un assemblage peu compact de particules en couches poreuses. Il faut dire qu'un film colloïdal, en plus d'un faible indice de **réfraction**, reste mécaniquement fragile ; en contrepartie, il développe peu de contraintes internes rendant possible le dépôt d'épaisseurs microniques. Pour maîtriser les propriétés du film déposé, les solutions constituées de particules de taille nanométrique doivent demeurer **rhéologiquement** stables dans le temps. Plusieurs moyens de stabilisation existent pour y parvenir : **électrostatique**, **stérique** ou le **haloing**⁽³⁾, autrement dit la formation d'un cortège de **nanoparticules** autour de microparticules permettant leur stabilisation.

Cette voie colloïdale s'avère particulièrement bien adaptée aux applications destinées à l'optique, notamment aux couches minces optiques, en raison de sa mise en œuvre facile à basse température et de ses performances remarquables, comme son indice optique et sa résistance au flux intense de lumière. Néanmoins, l'utilisation de cette voie suppose que deux obstacles soient préalablement levés, à savoir la fragilité mécanique et la sensibilité atmosphérique. En effet, les films minces colloïdaux étant poreux et sans cohésion, ils s'avèrent donc sensibles. D'où les efforts des chercheurs pour concilier la performance optique du film avec de bonnes propriétés mécaniques. Une étude récente, menée sur un film colloïdal de silice, a permis d'aboutir à un compromis prometteur⁽⁴⁾. Elle montre qu'en utilisant un post-traitement **catalytique** en milieu gazeux (plus précisément, un traitement **ammoniacal**), la résistance à l'**abrasion** des films nanoparticulaires de silice, dont la porosité



Mise en place d'un substrat pour traitement optique par enduction laminaire.

dépasse les 50 %, s'améliore considérablement. Ce résultat s'explique. En effet, la post-catalyse favorise la formation de liaisons interparticulaires par réaction de surface, ce qui conduit à la formation de ponts **siloxane** ou **hydrogène** entre colloïdes voisins (figure 1).

(2) Il existe deux voies de synthèse Sol-Gel : la voie inorganique ou colloïdale obtenue à partir de sels métalliques en solution aqueuse (chlorures, nitrates, oxychlorures...) et la voie métallo-organique ou polymérique, obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans les solutions organiques.

(3) Il s'agit de la formation d'un cortège de nanoparticules autour de microparticules permettant leur stabilisation.

(4) Il s'agit d'un résultat original, démontré dans le cadre d'une thèse, puis breveté par le CEA.

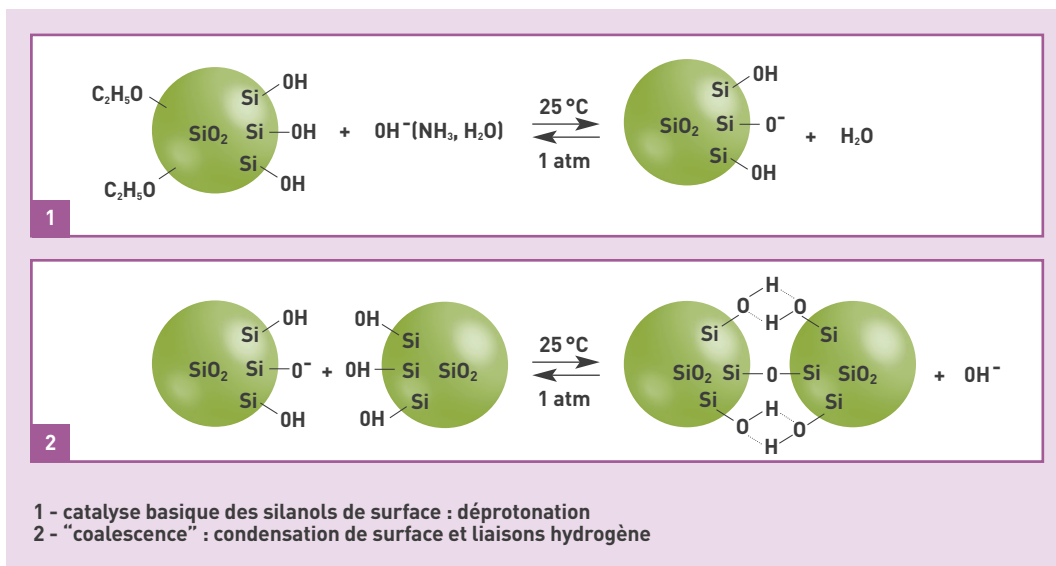


Figure 1. Mécanisme réactionnel de durcissement à l'ammoniac. L'atm correspondant à l'unité de pression atmosphérique, C₂H₅O au radical éthoxy, Si à l'atome de silicium, OH au radical hydroxy, NH₃ à l'ammoniac et bien sûr H₂O à l'eau.

Réalisé à température ambiante, ce **frittage** chimique a pour effet de renforcer la cohésion mécanique de la couche, sans toutefois en modifier l'indice et donc les propriétés optiques⁽⁵⁾. Cet exemple de nanostructuration d'un film inorganique montre bien comment le dépôt d'une couche mince provoque le changement morphologique de la surface (figure 2). Par ailleurs, pour éviter la dégradation, à terme, de leurs propriétés optiques, il reste possible de **fonctionnaliser** les revêtements, notamment au moyen de groupements **apolaires**. Cette opération diminue considérablement la sensibilité des films colloïdaux à l'**adsorption** moléculaire. Elle permet d'obtenir un film nanoparticulaire à grande porosité (50 %), dont la transparence atteint les 99 %, **hydrophobe** avec un angle de contact à l'eau de 125°, à grande surface spécifique et résistant mécaniquement. Grâce à leurs propriétés, ces revêtements s'utilisent aussi comme couches sensibles pour des capteurs dédiés à la détection de molécules gazeuses – par exemple, pour la détection d'explosifs ou de polluants.

Les membranes hybrides organiques/inorganiques mésostructurées

La synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques ouvre des perspectives évidentes pour le développement de nanomatériaux fonctionnels⁽⁶⁾ dont les applications sont immenses et couvrent tous les domaines des sciences expérimentales (chimie, physique, biologie, mécanique...). Dans l'impossibilité de tous les citer, nous donnons un exemple de synthèse d'un nanomatériau fonctionnel développé pour une application de composant destiné à une pile à combustible (membrane support d'**électrolyte**). Dans cette opération de synthèse, la part inorganique du matériau apporte les fonctions inhérentes aux composés minéraux comme la résistance mécanique, l'inertie chimique, la résistance en tempéra-

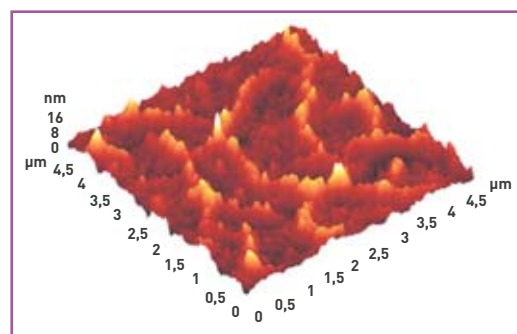


Figure 2. Revêtement Sol-Gel nanostructuré, après frittage chimique, vu au microscope à force atomique (échelle : 5µm (x) · 5µm (y) · 10nm (z)).



Solution hybride organique/inorganique comprenant des particules nanostructurées, fonctionnalisées par des chromophores.

P. Stroppe / CEA

ture ou les propriétés optiques et électriques... tandis que, de la part organique, vient la tenue mécanique (structuration, matrice), la déformabilité, l'adhésion, la transparence...

En se démarquant des concepts récents de matériaux nanostructurés⁽⁷⁾, il devient alors possible de proposer des structures innovantes reposant sur une idée simple : utiliser une structure **composite** biphasique dans laquelle une phase nanostructurée est générée par synthèse *in situ* dans un **polymère** dense (figure 3 a). Dans cette configuration, chacune des deux phases apporte la propriété physique recherchée. En jouant sur la nature des précurseurs chimiques⁽⁸⁾, il devient alors possible d'influencer la nanostructure de la phase générée et donc d'en faire varier les propriétés optiques, par exemple (figure 3 b et c).

Dans cette hypothèse, la nanostructuration s'obtient en utilisant des **molécules** comme empreintes lors de la construction du matériau en solution. Celles-ci sont ensuite éliminées en générant de la porosité dans le matériau. La porosité ainsi obtenue se caractérise par une taille de pores calibrée, voire une structure **crystalline** (figure 4 - gauche). Ce concept a été appliqué,

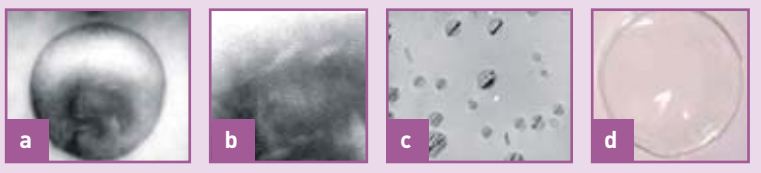


Figure 3. Micrographies détaillées de la nanostructure (mésoporeuse) d'une matrice composite Sol-Gel.

(5) Résistant au test normalisé modéré US-MIL-C-0675-C.

(6) *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, J. Mater. Chem., 15, p. 3559-3592 (2005).

(7) Les concepts récents font appel à des mélanges simples d'un constituant de nature organique avec un constituant de nature inorganique. S'en démarquer consiste à élaborer un matériau unique, constitué de deux réseaux interpénétrés grâce au mode de synthèse de la phase inorganique qui a lieu au sein de la phase organique par exemple (*in situ*).

(8) Composé qui précède un composé intermédiaire ou final dans une chaîne de réactions chimiques ou biologiques : la dopamine est le précurseur de la noradrénaline.

avec succès, au développement de nanomatériaux hybrides **ionoconducteurs**, par l'élaboration de composantes organiques et inorganiques interpénétrées (figure 4 - droite). La phase poreuse inorganique, générée *in situ*, offre une grande surface d'échange particulièrement intéressante en raison de ses propriétés de conduction ionique pouvant atteindre les 1 200 m²/g. En parallèle, le fort caractère **hydrophile** de la phase minérale (silice⁽⁹⁾) confère au matériau une grande capacité de rétention de l'électrolyte dans la membrane. D'où l'intérêt d'utiliser des membranes hybrides organiques/inorganiques **mésosstructurées** dans les piles à combustible à basse température (PEMFC pour *Proton Exchange Membrane fuel Cell*), le type de pile le plus étudié en raison de ses multiples applications, notamment dans le secteur automobile. Comparées aux membranes échangeuses de **protons**, traditionnellement fabriquées en **Nafion®**, il s'agit d'une réelle avancée pour en améliorer la **conductivité**. L'autre voie possible consiste à fonctionnaliser les pores du réseau inorganique par des groupements conducteurs protoniques également capables d'optimiser la conductivité de la membrane.

Les films nanocomposites à composition céramique

Pour développer des matériaux sous forme de revêtements, il faut être capable de maîtriser les épaisseurs des dépôts à réaliser – une compétence d'autant plus difficile à acquérir si l'on souhaite couvrir une large gamme d'épaisseurs. Par exemple, réaliser des dépôts d'épaisseur supramicronique (1 à 100 μ) par voie liquide soulève plusieurs difficultés liées aux contraintes mécaniques internes des films (contraintes en **tension** ou en compression), qu'il reste possible de contourner en utilisant une formulation nanocomposite mélangeant un matériau polymérique et des nanoparticules.

Le procédé Sol-Gel composite a été décrit pour la première fois, en 1995, par David-Andrew Barrow, ingénieur chez **Datec Coating Corporation**. La solution utilisée se compose d'un mélange de liants

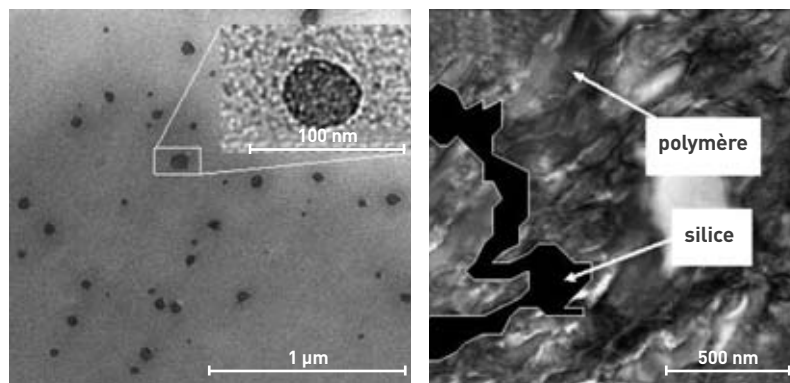


Figure 4. Micrographie d'une membrane hybride mésosstructurée dans un polymère conducteur protonique. La photographie de gauche montre une vue microscopique de particules de silice mésoporeuses synthétisées au sein d'une matrice polymérique organique ; l'encadré (en haut et à droite) détaille la vue d'une particule de silice et son grossissement. La photographie de droite est une micrographie de réseaux organiques/inorganiques interpénétrés constituant la nanostructuration d'une membrane hybride.

Sol-Gel (généralement une solution polymérique) auquel on additionne de petites particules **céramique** appelées « charges » – le liant ayant pour fonction de « cimenter » les grains de céramique les uns avec les autres. Cette formulation composite (mélange polymère/particules) a pour effet de limiter la propagation des contraintes mécaniques dans le dépôt. Les chercheurs l'emploient dans la préparation de films inorganiques mesurant entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, sans fissuration ou **délamination**, ce que les solutions conventionnelles ne parvenaient pas à obtenir. Cette solution se dépose sur le substrat par **enduction centrifuge**⁽¹⁰⁾, par trempage-retrait⁽¹¹⁾,

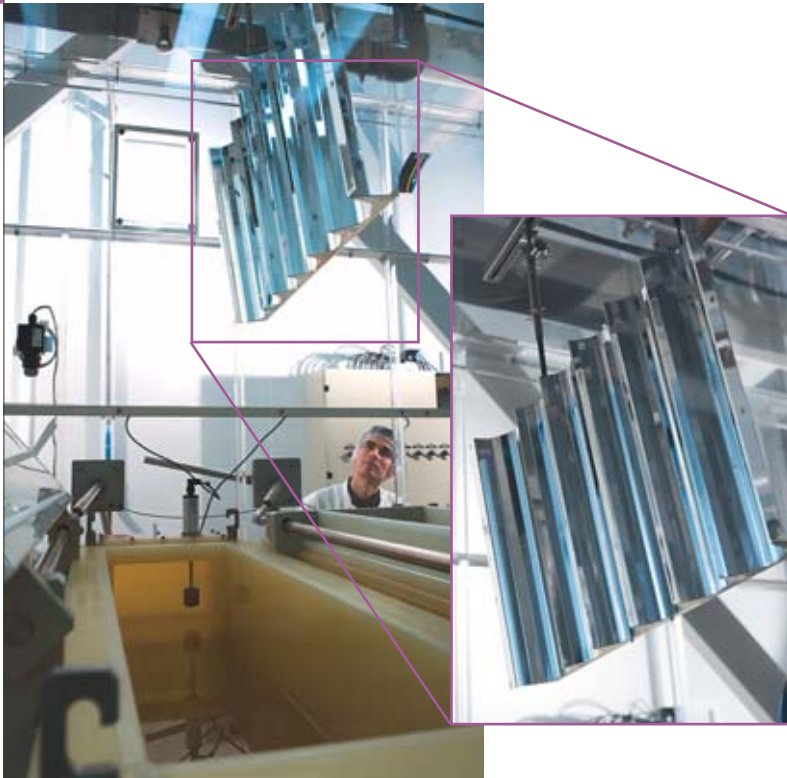
(9) Il s'agit d'un matériau de choix car stable chimiquement et économique à synthétiser.

(10) Méthode de dépôt utilisant l'injection d'un liquide sur un support mis en rotation.

(11) Méthode de dépôt utilisant l'immersion puis le retrait, à vitesse contrôlée, d'un support dans un bain de solution liquide.



Opératrice préparant la synthèse de nanoparticules, sous hotte, par le procédé Sol-Gel, dans un évaporateur rotatif.



P. Stroppa / CEA

Traitement par « trempe-retrait » d'un réflecteur métallique.

par pulvérisation pneumatique⁽¹²⁾ ou bien encore en l'étalant à la manière d'une peinture. Une fois déposée, la solution subit un traitement thermique suffisamment élevé pour éliminer les groupements organiques et former le réseau cristallin. Le résultat de ces opérations aboutit à la formation d'un film polycristallin dont la porosité ajustable peut absorber les contraintes mécaniques lors d'empilements de forte épaisseur.

Ce procédé Sol-Gel nanocomposite se retrouve notamment dans la préparation de films épais en **zircono-titanate de plomb (PZT)**, plus particulièrement destinés aux applications de **transduction** ultrasonore hautes fréquences (sondes échographiques hautes fréquences). Au regard des propriétés **piézoélectriques** de ces films, le procédé Sol-Gel nanocomposite permet de contrôler précisément l'épaisseur des

couches mais aussi d'étudier la possibilité de les déposer sur des substrats aux formes complexes. Il permet encore de contrôler les traitements thermiques effectués à faible température. De plus, si la charge du composite provient de la solution polymérique servant de liant, l'affinité chimique entre les deux constituants s'en trouve améliorée et les propriétés du composite optimisées. Des valeurs élevées du coefficient de couplage, de l'ordre de 50 %, paramètre qui traduit la performance piézoélectrique, ont été obtenues sur des films d'épaisseur 50 μm et résonnant à 50 MHz (figure 5 gauche). En parallèle, les chercheurs sont parvenus à des prototypes de transducteurs ultrasonores (figure 5 droite). Un transducteur multi-élément de type « barrette linéaire », résonnant à 30 MHz, a également prouvé l'excellence de ses propriétés **électroacoustiques** – résultat confirmé sur une dizaine d'éléments.

Ces travaux démontrent clairement la faisabilité et l'intérêt du procédé Sol-Gel composite pour la fabrication de films piézoélectriques épais et leur application comme transducteurs ultrasonores hautes fréquences. Comparés aux résultats de travaux publiés à ce jour, les performances obtenues pour le coefficient de couplage sont passées de 34/35 % à 50 %. Désormais, ces propriétés électroacoustiques s'avèrent suffisamment élevées pour envisager une application industrielle sur transducteurs mono-élément ou multi-éléments. Est notamment visée l'intégration de ces revêtements Sol-Gel dans un dispositif ultrasonore destiné à l'imagerie médicale : échographie de la peau, de l'œil ou du petit animal.

Les revêtements nanostructurés obtenus par projection thermique

Utilisé pour l'élaboration de revêtements réfractaires sur des pièces en forme⁽¹³⁾, ce procédé consiste à déposer un matériau en l'injectant, par voie sèche, dans le jet d'une torche à **plasma** qui sert à obtenir la fusion des grains de céramique et leur projection sur un support, cela sous la forme de particules microniques (environ 50 μm) à l'aide d'un gaz

(12) Méthode de dépôt utilisant la pulvérisation pneumatique d'un liquide sur un support.

(13) Il s'agit de pièces à géométrie non plane.

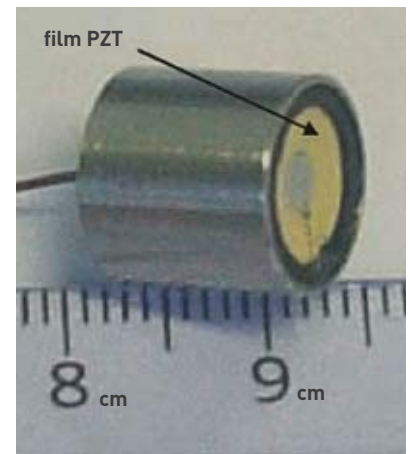
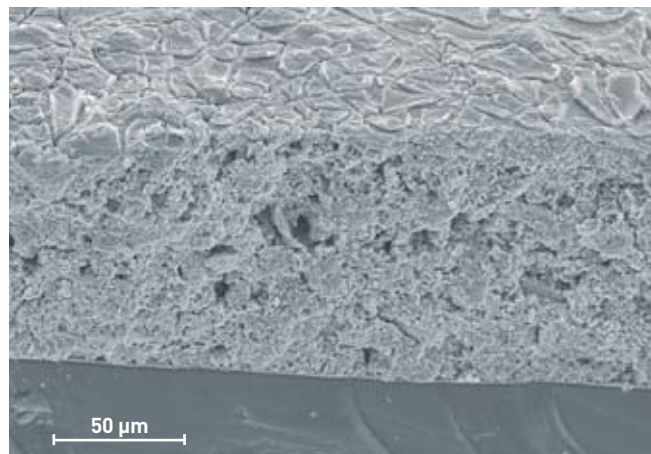


Figure 5. Film piézoélectrique de zirconotitanate de plomb (PZT), élaboré par voie Sol-Gel nanocomposite (à gauche) et photographie d'un transducteur ultrasonore focalisant à base de PZT Sol-Gel (à droite).

vecteur. L'opération donne des dépôts épais, variant d'une centaine de microns à quelques millimètres, dotés d'une structure lamellaire et fortement **anisotrope** conditionnant leurs propriétés **thermomécaniques**. L'inconvénient de ce procédé tient à son incapacité à faire pénétrer, toujours par voie sèche, des particules de taille submicronique dans le jet de plasma et donc le rend inutilisable dans la fabrication des couches minces. D'où l'idée des chercheurs de remplacer le gaz vecteur par un liquide pour accéder à de nouvelles microstructures (**isotropes**) et des microépaisseurs de revêtements. Ce principe a été démontré dans le cas d'une suspension colloïdale de **zircon** nanométrique (figure 6).

La nanostructuration des couches minces s'obtient avec une **densité** ajustable en fonction de la nature du plasma (figure 7). Lors de l'injection, le liquide (un **solvant** dans lequel des nanoparticules ont été additionnées) se fragmente sous l'effet de la pression – l'**énergie cinétique** du plasma scindant les gouttes en une multitude de gouttelettes et son **énergie thermique** vaporisant le liquide. Au cours de la vaporisation, les particules appartenant à une même gouttelette s'agglomèrent entre elles. Les agglomérats qui en résultent se trouvent alors partiellement ou totalement fondus par le plasma et accélérés avant de revêtir le substrat. En cas de fusion complète des agglomérats, la taille des grains varie de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. En revanche, avec une fusion partielle, la taille des grains dans le dépôt reste identique à celle des particules contenues dans le liquide de départ. Dans le cadre de la projection thermique, il s'agit d'un résultat tout à fait innovant puisqu'il aboutit à la construction de dépôts nanostructurés. Cela s'explique par le fait que, au cours de l'élaboration du revêtement, les caractéristiques du sol colloïdal initial (taille des **crystallites** et répartition des phases cristallines) ont été conservées (figure 7).

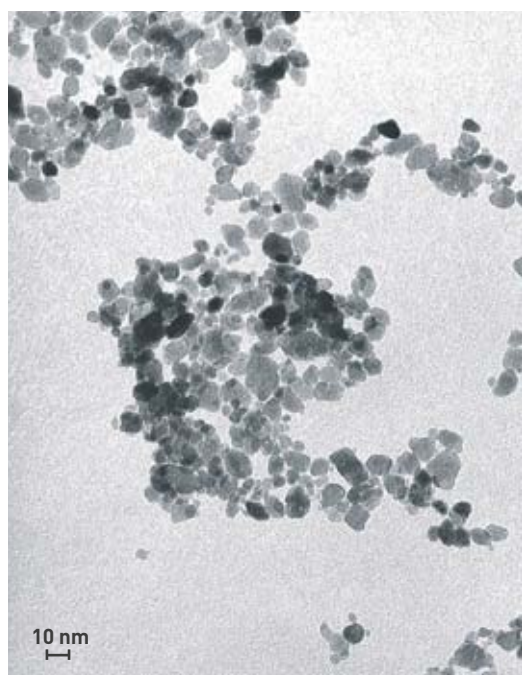


Figure 6. Microscopie électronique à transmission d'un sol de zircon nanocristalline.

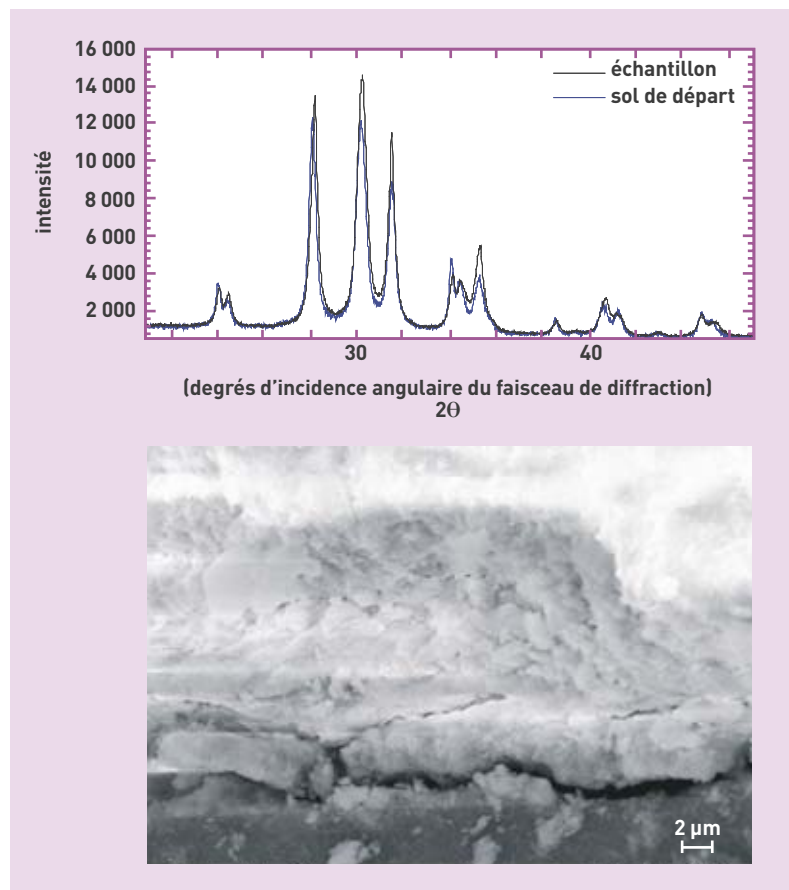


Figure 7. En haut : comparaison du sol avec la couche de départ par diffraction des rayons X (DRX) ; en bas : coupe du dépôt de plasma nanostructuré.

Ces exemples montrent que la richesse de la chimie des nanoparticules en suspension, associée à la possibilité de « nano-construire » le matériau désiré, offrent des potentialités indéniables pour l'élaboration de matériaux nouveaux à partir de procédés en rupture technologique et innovants. Les combinaisons de précurseurs s'annoncent infinies et ouvrent des perspectives permettant au chimiste de satisfaire tant sa curiosité de découvrir et de comprendre des nouveaux matériaux, que de pouvoir répondre à des besoins et des demandes industriels. Bien entendu, le choix d'une voie d'élaboration en solution est à privilégier, compte tenu de ses capacités à limiter, voire à supprimer, les risques associés aux nanomatériaux et ainsi répondre aux inquiétudes sociétales liées à la production et à l'utilisation des nanomatériaux.

> **Philippe Belleville**

Département matériaux
Direction des applications militaires
CEA Centre du Ripault

POUR EN SAVOIR PLUS

De la solution à l'oxyde, JEAN-PIERRE JOLIVET, JACQUES LIVAGE, MARC HENRI, CNRS Editions (1994).

Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, CLÉMENT SANCHEZ, BEATRIZ JULIAN, PHILIPPE BELLEVILLE, MICHAEL POPALL, *J. Mater Chem.*, 15, pages 3559 à 3592 (2005).