

Films sol-gel pour fonctionnaliser le verre

J.-P. BOILOT, F. CHAPUT, T. GACOIN

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7643,
Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex.

We present here different ways to functionalize glass substrates by deposition of hybrid films prepared by the sol-gel route :

- Mesoporous films are synthesized through the reactions of inorganic species in the presence of surfactant assemblies. These materials are expected to be applied to electrical and optical devices through the incorporation of various guest species.

- Photochromic films are prepared by trapping active molecular species. A large thermally stable photoinduced refractive index change in the infra-red is obtained with dithienylethene molecules covalently attached to the gel network. This permits one to write channel waveguides and gratings. Such a thermally irreversible hybrid photochromic material is also a potential candidate for application in optically re-writable information storage media. In addition, in appropriate optical and material configurations, very stable surface gratings can be inscribed in azo-hybrid thin films.

- Luminescent films are prepared by nanoscale chemistry. The main idea is to prepare transparent luminescent materials by assembling CdS nanoparticles through a sol-gel process. In this case, nanoparticles are the building blocks for the synthesis of the whole solid.

Nous montrons, à partir de trois exemples, les possibilités de fonctionnaliser le verre par des films sol-gel formés d'architectures polymériques préparées à partir de précurseurs moléculaires en solution.

1) Les architectures sol-gel, amorphes, à base de silice, sont compatibles avec les espèces moléculaires organiques et conduisent à de nombreux matériaux hybrides organo-minéraux :

- lorsque le système organique inséré dans la matrice minérale est auto-organisé (mésophase), il peut structurer l'amorphe, induire une organisation périodique des pores dans le solide et permettre ainsi le dépôt de couches mésoporeuses de surface spécifique élevée à la surface du verre.

- le système organique peut apporter une fonctionnalité. Par exemple, le greffage de photochromes organiques à la matrice minérale permet d'obtenir des films présentant une large gamme de propriétés optiques. Les applications potentielles concernent le stockage optique de l'information, l'optique guidée et l'optique non linéaire.

2) Une autre possibilité de fonctionnalisation du verre consiste à élaborer une matrice minérale active à partir de briques de base nanoparticulaires dont les propriétés physiques sont optimisées. Nous présentons l'exemple de films sol-gel de CdS obtenus par déstabilisation contrôlée d'une solution colloïdale.

1. Revêtements mésoporeux

La tendance actuelle pour créer des produits verriers avec de nouvelles fonctionnalités est de modifier la surface du verre plutôt que sa masse, en la recouvrant d'une couche organique ou inorganique portant la fonction désirée. Il peut être intéressant de disposer d'une grande surface spécifique. En effet, cela permet d'augmenter la quantité de sites actifs fonctionnalisables et la surface d'échange avec l'environnement.

Les matériaux mésoporeux structurés sont des candidats idéals pour de telles applications. Synthétisés en 1992 sous forme de poudre par des chercheurs de la Mobil Oil Corporation,¹ ils possèdent une très grande surface spécifique ($> 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$), et une distribution de taille de pores très étroite. Leur originalité réside dans le réseau de

pores qui présente une périodicité bi ou tridimensionnelle. Le MCM-41, silicate formé d'un réseau hexagonal de mésopores dont la taille peut être ajustée de 2 à 10 nm, en est un exemple. D'autres phases ont été synthétisées, notamment des phases cubiques et lamellaires. La synthèse de ces matériaux est basée sur l'auto-assemblage, réalisé en solution, d'espèces inorganiques (le plus souvent une silice sol-gel) avec un surfactant qui sert d'agent structurant. Les différentes structures sont obtenues en faisant varier la nature du surfactant et le rapport surfactant / silicium. Le surfactant est ensuite éliminé par calcination. Du fait de leurs propriétés, ces matériaux ont un champ d'applications potentiellement très vaste : support de catalyse, phase stationnaire pour chromatographie, tamis moléculaire, structure hôte pour le piégeage de métaux lourds

....

Depuis peu, des recherches se sont développées pour réaliser des films possédant les mêmes caractéristiques. Comparés à des revêtements poreux non structurés, ces matériaux présentent de nombreux avantages (porosité faiblement tortueuse, monodispersité de taille de pores, structure périodique modulable), qui ouvrent de nouvelles perspectives d'applications : croissance d'agrégats dans les pores, introduction de molécules à propriétés spécifiques.

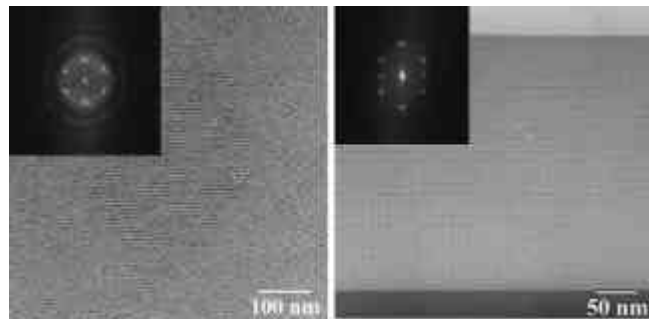


Figure 1 . Vue dans le plan (à gauche) et en section transverse (à droite) d'un film observé au microscope électronique. En insert sont montrées les transformées de Fourier de ces images.

L'idée de départ de notre travail² a été d'étudier la fabrication de ces couches, leur caractérisation structurale et mécanique, et leur utilisation pour fonctionnaliser le verre. Partant d'une composition indiquée dans la littérature pour le système CTAB (pour bromure de cetyltriméthylammonium, agent tensioactif classique), tétraéthylorthosilicate / éthanol / eau, nous avons mis en évidence l'influence du temps de condensation des espèces siliciées et de la vitesse d'évaporation du solvant sur le degré de structuration des films. Des couches parfaitement structurées (voir Figure 1) ont ainsi été élaborées sur toute leur épaisseur (400 nm).³ De plus, une étude fine de microscopie électronique (avec C. Ricolleau du laboratoire de Minéralogie - Cristallographie de Paris) a montré la structure hexagonale 3D de ces couches, structure qui n'avait jamais été décrite jusqu'à présent et qui n'existe pas dans le diagramme eau/CTAB. L'obtention de cette structure originale, qui peut être décrite comme un empilement de micelles sphériques, est attribuée aux conditions dynamiques du dépôt des couches, qui mettent en compétition l'évaporation du solvant (l'éthanol) et la gélification de la silice.

2. Films photochromiques

a) application au stockage d'information et à l'optique guidée

Dans ces dernières années, de nombreux travaux ont montré la possibilité de réaliser des matériaux pour l'optique par inclusion de molécules organiques dans des matrices sol-gel transparentes.⁴ Outre la compatibilité thermique, le procédé sol-gel offre la possibilité d'un contrôle précis de la topologie et de la physico-chimie de surface des pores internes au matériau, c'est-à-dire une maîtrise des contraintes stériques et des interactions subies par le système moléculaire incorporé. Ceci permet de moduler les propriétés optiques des matériaux et de réaliser de nouvelles fonctionnalités. Un exemple important est celui des gels photochromiques qui présentent de nombreuses applications

potentielles dont la plus connue est l'utilisation de la variation d'absorption en optique ophtalmique.

Rappelons seulement que le photochromisme organique est la transition photo-induite entre deux isomères A et B montrant une différence marquée dans leur spectre d'absorption ou d'émission. En général, la forme incolore A est photocolorée par absorption d'un photon UV. La décoloration de la molécule B, c'est-à-dire la réaction de retour vers A, se fait par absorption d'un photon dans le visible. Ce processus photochimique est le plus souvent en compétition avec la décoloration thermique correspondant au retour vers la forme A thermodynamiquement plus stable. En outre, la transformation réversible des systèmes photochromiques s'accompagne généralement d'une variation de polarisabilité. Ces molécules photochromiques ont donc la capacité de changer l'indice de réfraction du milieu dans lequel elles se trouvent.⁵ En particulier, les dithiényléthènes ou DTE (molécules synthétisées au Collège de France dans le Laboratoire de J-M. Lehn), qui présentent un photochromisme thermiquement irréversible (*Figure 2*), ont permis de réaliser des films sol-gel photochromiques où l'on peut induire optiquement des variations importantes d'indice de réfraction et/ou de biréfringence:⁶

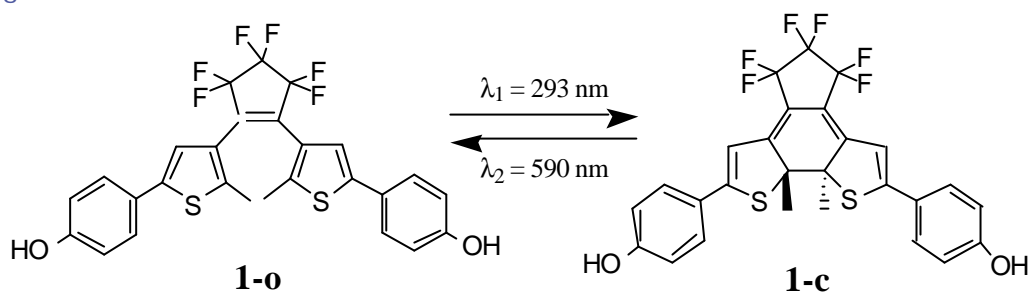


Figure 2 . Photochrome de type dithiényléthènes : système bistable avec une forme ouverte incolore (1-o) et une forme fermée colorée (1-c).

- La variation d'indice photo-induite rémanente reste importante ($>10^{-2}$) très loin de la bande d'absorption, notamment aux longueurs d'onde où sont disponibles des diodes lasers compatibles avec les systèmes de lecture optique de l'information (785 nm) et à celles qui sont utilisées dans les applications en télécommunications (1300 nm, 1550 nm).

- Les molécules sont réparties et orientées aléatoirement dans les films sol-gel de sorte que le matériau est optiquement isotrope. Cependant, la section efficace d'absorption (et la polarisabilité) d'une molécule de DTE est fortement anisotrope et, lorsque l'on éclaire le matériau dans sa bande d'absorption visible, par une lumière polarisée linéairement, on décolore préférentiellement les molécules orientées parallèlement à la polarisation de la lumière : partant de l'anisotropie microscopique de la molécule individuelle on confère ainsi une anisotropie macroscopique au matériau. Cette anisotropie photo-induite se manifeste alors par un dichroïsme linéaire d'absorption et une biréfringence hors de la bande d'absorption.

Peretti et al.⁷ ont étudié la cinétique de décoloration en lumière polarisée de films minces (85 nm) photochromiques constitués d'une matrice sol-gel à laquelle sont greffées des molécules de DTE. Ces expériences consistent à mesurer, en fonction du temps, la transmission de l'échantillon à la longueur d'onde de décoloration (633 nm) et simultanément, soit le dichroïsme (à 633 nm), soit la biréfringence (à 785 nm). À partir de ces mesures, il est possible de déterminer les propriétés physiques du matériau et des molécules individuelles, en particulier celles qui sont déterminantes du point de vue des applications au stockage d'information. Tout d'abord, le produit du temps pour lequel le maximum d'anisotropie photo-induite est atteint par la densité de puissance utilisée pour la décoloration (dans nos conditions de mesure 50 s et $0,25 \text{ nW} \cdot \text{m}^{-2}$) donne la densité d'énergie ($12,5 \text{ nJ} \cdot \text{m}^{-2}$) nécessaire pour inscrire un bit d'information dans le matériau. C'est cette valeur qui fixe la vitesse maximale d'écriture que l'on peut atteindre dans un dispositif réaliste de stockage d'information. Ainsi, la densité de puissance nécessaire

pour atteindre une vitesse d'écriture de 1MHz est $12,5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette valeur est relativement élevée mais elle est inversement proportionnelle au rendement quantique de décoloration qui est particulièrement faible pour la molécule de type DTE utilisée ($0,42 \times 10^{-2}$). L'utilisation d'autres chromophores d'une famille voisine devrait permettre dans l'avenir d'améliorer considérablement cette caractéristique sans perdre pour autant les autres propriétés avantageuses des DTE. Par ailleurs, le maximum de biréfringence fixe le débit en lecture du dispositif de stockage ; la valeur (10^{-2}) se compare d'ores et déjà favorablement avec la figure de mérite de certains dispositifs commerciaux de stockage d'information tels que les systèmes magnéto-optiques.

La variation d'indice photo-induite est également utilisable pour la réalisation de composants pour l'optique guidée. Les films sont d'abord photo-décolorés, puis les motifs pour l'optique guidée (réseaux, coupleurs,...) sont inscrits par photo-coloration. L'inscription de motifs est effectuée soit en créant une figure d'interférence sur le film photochromique, soit par "photo-masquage". La *figure 3* présente l'irradiation de nos matériaux à travers un masque pour quatre réseaux de pas différents.

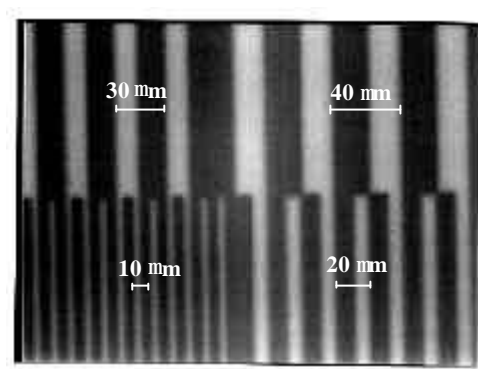


Figure 3: Microphotographie des réseaux inscrits par photo-masquage dans un film hybride de $0,64 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur.

b) Des réseaux de surface par migration moléculaire dans les films minces sol-gel

Les colorants de type azobenzène peuvent subir une réaction de photoisomérisation $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ lorsqu'ils sont irradiés dans leur bande d'absorption, le retour vers la forme thermodynamiquement plus stable (isomère trans) s'effectuant de façon photochimique ou thermique. Au cours de cette transformation, les azobenzènes présentent un changement structural important qui peut affecter le milieu dans lequel ils sont plongés. Le cycle trans-cis-trans peut, dans certaines conditions, conduire à des phénomènes de migration moléculaire pouvant provoquer des déformations de surface spectaculaires ($> 1 \text{ micron}$).⁸

Dans des films hybrides faiblement réticulés, le déplacement de matière intervient lorsqu'une figure d'interférence créée à partir d'un laser argon ($\lambda=514 \text{ nm}$) est projetée sur le matériau (film mince de l'ordre du micromètre). Dans les zones éclairées, la photoisomérisation des azobenzènes provoque une migration moléculaire conduisant à l'inscription de réseaux de surface. L'évolution du réseau optiquement induit est suivi par une diode laser ($\lambda=670 \text{ nm}$). La *figure 4a* montre l'évolution temporelle du premier ordre diffracté. La *figure 4-b* donne un aperçu d'un réseau de surface observé en microscopie électronique à balayage (MEB). Ce réseau est déphasé de π par rapport au réseau d'illumination. Dans ces expériences, pour inscrire un réseau de surface, un gradient d'intensité ainsi qu'une projection non nulle du vecteur polarisation le long de ce gradient sont nécessaires. En accord avec ces conditions, les plus fortes efficacités de diffraction ($>30\%$) sont observées lorsque les films sont exposés aux faisceaux d'écriture polarisés p. Ces films présentent de réelles potentialités pour des applications telles que le couplage par réseau, le filtrage, ou la réalisation de structures d'optique diffractive.

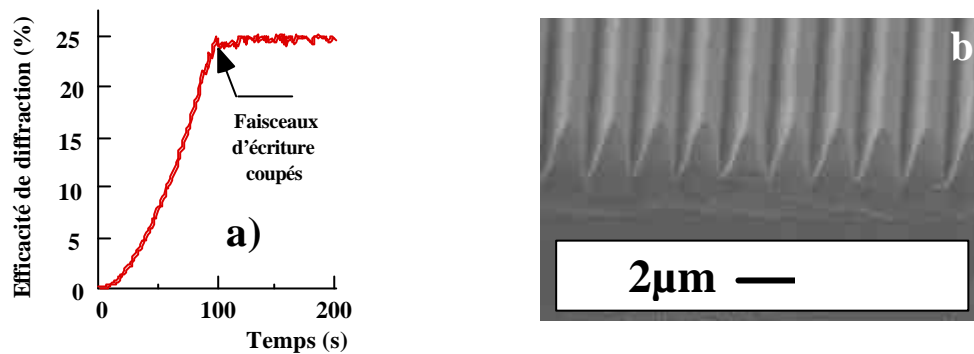


Figure 4 : a) Evolution temporelle de l'ordre +1 durant l'inscription d'un réseau de surface de pas $1,2\mu\text{m}$ ($I=100\text{mW}/\text{cm}^2$) ; b) Observation au MEB d'un réseau de surface.

3. Dépôts de films sol-gel par assemblage de nanoparticules luminescentes

D'un point de vue fondamental, l'intérêt des nanoparticules provient de l'apparition de nouvelles propriétés physiques pour un solide dont la taille est réduite à quelques nanomètres : confinement diélectrique pour les métaux, confinement quantique pour les semi-conducteurs et apparition du superparamagnétisme pour les agrégats magnétiques monodomaines.

Dans le cas des nanoparticules semi-conductrices II-VI, la grande proportion des atomes situés sur la surface rend les processus de relaxation des porteurs excités extrêmement sensibles à l'état de surface des particules (défauts, environnement chimique). Ceci constitue un problème majeur pour l'exploitation de leurs propriétés physiques (luminescence, optique non-linéaire ...). Dans ce contexte, un effort important a été fait pour s'affranchir du piégeage des porteurs excités sur la surface. Pour cela, deux stratégies ont été étudiées en parallèle: la première consiste à passiver la surface des particules (réalisation des hétérostructures de type CdSe/ZnS et CdSe/CdS par les équipes de M. Bawendi (MIT) et P. Alivisatos (Berkeley)) et la seconde à doper les particules avec du manganèse pour offrir aux porteurs une alternative plus efficace à la recombinaison à partir de pièges de surface.⁹ Dans les deux cas, des rendements de luminescence de plusieurs dizaines de pour cents ont été obtenus.

Un autre problème pour l'exploitation des propriétés physiques des nanoparticules au sein de dispositifs optoélectroniques est la nécessité de les incorporer au sein de matériaux solides optiquement transparents. La démarche la plus courante consiste à élaborer des composites en dispersant les nanoparticules dans des matrices hôtes de polymères organiques ou inorganiques. Mais il est également possible d'envisager l'utilisation des nanoparticules directement comme briques de base du matériau qui est élaboré suivant les principes maintenant bien connus de la chimie sol-gel. L'idée de base consiste à provoquer une agrégation lente et contrôlée des particules en solution, de manière à former des amas lacunaires. Ces amas restent stables et ne diffusent que très peu la lumière, contrairement au cas courant des précipités obtenus lorsque l'agrégation n'est pas contrôlée et qu'il y a réarrangement des amas en entités plus denses qui flocculent. Les solutions de particules partiellement agrégées en amas lacunaires sont appelées "sols". Si l'on poursuit l'agrégation pour accroître la taille de ces amas, il arrive un moment où ils remplissent tout l'espace de la solution. Il y a alors percolation des amas et la solution prend en masse pour donner un gel, c'est à dire un réseau tridimensionnel de particules dans les pores duquel se trouve emprisonné le solvant. Les matériaux obtenus à partir des sols et des gels sont de deux types : soit des films minces, obtenus par centrifugation ou trempage à partir de sols, soit des monolithes obtenus par séchage des gels. Dans ce cas, l'évaporation du solvant doit être suffisamment lente pour que les particules se réarrangent et combinent l'espace laissé vacant par le départ du solvant. Elles établissent alors de nouvelles liaisons entre elles qui solidifient le réseau et résistent aux contraintes.

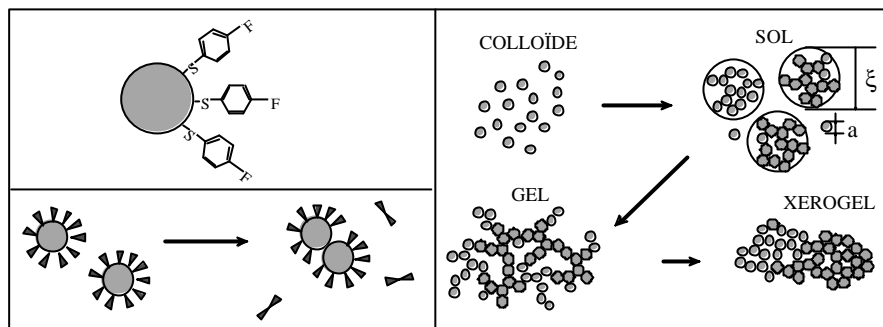


Figure 5. Mécanisme de gélification de colloïdes de CdS

Dans le cas du CdS¹⁰, nous avons montré les propriétés exceptionnelles du 4 fluorophénylthiol pour la stabilisation des nanoparticules dans des solvants tels que l'acétone. Les concentrations obtenues peuvent aller jusqu'à plusieurs moles par litre, ce qui est exceptionnel pour des colloïdes en milieu non aqueux. De plus, les thiols sont relativement sensibles à l'oxydation, formant des disulfures ou des sulfonates. Cette propriété peut donc être mise à profit pour dépassiver de manière contrôlée la surface des particules en ajoutant des quantités connues d'un oxydant comme l'eau oxygénée. Cette dépassivation provoque une agrégation lente des particules qui forment des amas lacunaires selon un processus identique à celui évoqué ci dessus pour l'élaboration de matériaux par voie sol-gel (Figure 5). Ainsi, le procédé mis au point, qui consiste tout d'abord à synthétiser des colloïdes concentrés, formés de nanoparticules stabilisées par une molécule organique, puis à dégrader chimiquement cette molécule pour obtenir des gels, devrait permettre d'étendre la chimie sol-gel à des composés non oxydes.

Ont participé à ce travail :

S.Besson, C. Jacquiod, Laboratoire mixte CNRS - Saint-Gobain, Aubervilliers
 S. Besson, J. Biteau, K. Lahlil, J. Perreti, V.I. Safarov - PMC, Ecole Polytechnique
 B. Darracq, Y. Lévy - IOTA, Orsay
 C. Ricolleau - Laboratoire de Minéralogie - Cristallographie de Paris 6
 A. Fernandez-Acebes - Collège de France

Bibliographie

- ¹ BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T. et al., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates, *J. Amer. Chem. Soc.* 114(27), (1992) 10834-42.
- ² BESSON, S., Thèse en cours (Laboratoire PMC, Ecole Polytechnique et Laboratoire mixte CNRS - Saint-Gobain).
- ³ BESSON, S., GACOIN, T., JACQUIOD, C., RICOLLEAU, C., BABONNEAU, D. BOILOT, J-P., Ordering and Texturing Optimization in 3D-Hexagonal Mesoporous Spin-coated Sol-Gel Films, *Mater. Chem.*, 10 (6) (2000) 1331-36
- ⁴ BOILOT, J-P., CHAPUT, F., MALIER, L., BRUN, A., LEVY, Y., GALAUP, J-P., *Images de la Physique*, (1998), 44-51.
- ⁵ IRIE, D., Diarylethenes for memories and switches, *Chem. Rev.*, 100 (2000), 1685-1716..
- ⁶ BITEAU, J., CHAPUT, F., LAHLIL, K., BOILOT, J-P., TSIVGOULIS, G.M., LEHN, J-M., DARRACQ, B., MAROIS, C., LEVY, Y., Large and stable refractive index change in photochromic hybrid materials, *Chem. of Mater.* 10 (7) (1998) 1945-50
- ⁷ PERETTI, J., BITEAU, J., BOILOT, J-P., CHAPUT, F., SAFAROV, V.I., LEHN, J-M., Remanent Photo-induced Birefringence in Thin Photochromic Sol-gel Films, *Applied Physics Letters*, 74, (1999), 1657.
- ⁸ DARRACQ, B., CHAPUT, F., LAHLIL, K., LEVY, Y., BOILOT, J-P., Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels, *Advanced Materials*, 10,14 (1998) 1133-36

⁹ COUNIO, G., GACOIN, T., BOILOT, J-P., Synthesis and photoluminescence properties of Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B* 102,27 (1998) 5257-60.

¹⁰ GACOIN, T., MALIER, L., BOILOT, J-P., New transparent chalcogenide materials using a sol-gel process, *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 1502-1504.

Source : **Revue VERRE** – Vol 6, n°5. Octobre 2000
© Institut du Verre – <http://www.institutduverre.fr>