



**HAL**  
open science

# Traitement de surface et revêtement transparent sur verre sodo-calcique

Maxime Parailous

► **To cite this version:**

Maxime Parailous. Traitement de surface et revêtement transparent sur verre sodo-calcique. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0395 . tel-01583029

**HAL Id: tel-01583029**

**<https://theses.hal.science/tel-01583029>**

Submitted on 6 Sep 2017

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Maxime PARAILLOUS

**TRAITEMENT DE SURFACE ET REVÊTEMENT  
TRANSPARENT SUR VERRE SODO-CALCIQUE**

Sous la direction de : Angéline POULON-QUINTIN et Thierry CARDINAL

Soutenue le 14 décembre 2016

Membres du jury :

|  |            |
|--|------------|
| M. MAGLIONE Mario, Directeur de recherche à l'ICMCB, Bordeaux              | Président  |
| M. BILLARD Alain, Professeur au LERMPS, Montbéliard                        | Rapporteur |
| M. SMEKTALA Frédéric, Professeur au LICB, Dijon                            | Rapporteur |
| Mme POULON-QUINTIN Angéline, Maître de conférences à l'ICMCB-HDR, Bordeaux | Examineur  |
| M. CARDINAL Thierry, Directeur de recherche à l'ICMCB, Bordeaux            | Examineur  |
| M. DUCLERE Jean-René, Maître de conférences au SPCTS, Limoges              | Examineur  |
| M. DUSSAUZE Marc, Chargé de recherche à l'ISM, Bordeaux                    | Invité     |
| M. COUDRAIS-DUHAMEL Michel, responsable Recherche et Développement, ASTF   | Invité     |





## Remerciements

Ce travail de thèse, financé par l'Université de Bordeaux, a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR CNRS 9048), dans le cadre du projet SOLR<sup>2</sup>, soutenu financièrement par la Nouvelle Région Aquitaine. Je tiens à remercier Monsieur Mario Maglione, Directeur de l'ICMCB pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Je remercie messieurs Alain Billard et Frederic Smektala pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je souhaite remercier messieurs Jean-René Duclere du SPCTS de Limoges, et Marc Dussauze de l'ISM de Talence pour leur participation active à ce jury.

J'adresse mes remerciements à messieurs Vincent Lascaux et Michel Coudrais-Duhamel, ainsi qu'à tous les membres d'ASTF pour leur contribution ainsi que leur implication dans la réussite de ces travaux de thèse.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à mes deux directeurs de thèse, Angéline Poulon-Quintin et Thierry Cardinal pour m'avoir accordé leur confiance durant cette thèse, de m'avoir amené à évoluer, à prendre conscience de l'exigence (de bien décrire les figures !!) et des qualités requises pour mener à bien de tels travaux. Merci de m'avoir permis de m'éclater durant ces trois années.

Je voudrais adresser tous mes remerciements à mes collègues de l'ISM, Vincent Rodriguez, Marc Dussauze, Frederic Adamietz, Flavie Bondu, Antoine Lepicard... Merci pour tous ces bons moments de poling. Leurs expertises souvent très précieuses m'ont permis de faire de nombreux bonds en avant dans mes recherches.

Je souhaite remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu le grand plaisir de collaborer à l'ICMCB :

Fabienne Ibalot, Michel Lahaye et Christine Labrugère de la plateforme PLACAMAT pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur implication pour les nombreuses journées passées à batailler autour de la GD-OES, la Microsonde et l'XPS. Un grand merci.

Eric Lebraud du service des Rayons X pour sa gentillesse au quotidien, son expertise et les nombreuses analyses XPS.

Stephane Jouannigot du LCTS pour son expertise et sa disponibilité pour les mesures d'indentation.

Les membres du Centre de ressources Couches minces et interfaces: Dominique Michau pour ses conseils, son savoir-faire et toutes ses astuces d'utilisation des enceintes PVD. Lionel Teule-Gay, le meilleur d'entre nous, pour nos discussions enflammées sur la décharge de Townsend, son érudition des plasmas et des couches minces, son humour (enfin...si on peut appeler ça de l'humour!) et pour son amitié.

Un grand merci à Alexandre Fargues (Riiires et chansooooons !) pour son aide au quotidien, que ce soit pour la mise en place de machine, le montage d'expérimentations ou son expérience au quotidien. Son aide précieuse a permis de débloquer bien des situations difficiles.

Maureen Cheviot et Jean-Charles Desmoulin, bien plus que des collègues de bureaux, leur gentillesse, leur soutien et leur bonne humeur au quotidien ont été pour moi de vraies sources d'accomplissement.

Tous les kikis du groupe 3 et de l'ensemble du laboratoire que j'ai eu le grand plaisir de côtoyer durant ces trois années : Uli (tu es le prochain!), Guigui Salek, Alain de Castres, Belto, Bradou, le champion du monde Emmanuel Petit, l'inspecteur Goudget, Beatrice ou Robert, Clément, Baptiste, (Imanoooo!), Clio, Thomas, Arnaud, Lucile, Mathias, Samy, Ségolène, Céline, les anciens Seb Chenu, Seb Thomas et Mister Kevin Bourhis et tous les autres!

Je voudrais remercier tous les membres de l'ICMCB qui de près ou de loin, qui au cours d'un café ou d'une conversation m'ont permis de m'épanouir pleinement durant ces trois années.

Merci à ma famille qui elle est bien obligée de continuer à me supporter, merci de leur soutien indéfectible et quotidien.



## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>Chapitre 1 : Etat de l'art .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1. Enjeux et sélection de matériaux.....</b>   | <b>10</b> |
| <b>1.1 Contexte et sélection des matériaux .....</b>                                      | <b>10</b> |
| 1.2.1. Modification de la chimie de surface de verres sodo-calciques.....                 | 14        |
| 1.2.2. Dépôt d'une couche mince protectrice de SiO <sub>2</sub> .....                     | 15        |
| <b>2. La polarisation thermique des verres .....</b>                                      | <b>17</b> |
| 2.1. Principe du procédé de polarisation thermique .....                                  | 17        |
| 2.2. Modification de la structure chimique du verre en surface .....                      | 21        |
| 2.2.1. Profils de concentration des espèces chimiques.....                                | 21        |
| 2.2.2 Mécanismes de compensation .....  | 22        |
| 2.2.3.1 Polarisation sous atmosphère ouverte/bloquante.....                               | 23        |
| 2.2.3.2. Injection de protons, le cas de l'électrode ouverte.....                         | 23        |
| 2.2.3.3. Présence de liaisons hydroxyls .....   | 24        |
| 2.3. Etude du réseau silicate après polarisation thermique .....                          | 27        |
| 2.4. Mouvements ioniques dans les verres sodo-calciques.....                              | 30        |
| 2.4.1. Modélisation du système .....  | 31        |
| <b>3. Dépôt d'un revêtement protecteur multifonctionnel .....</b>                         | <b>36</b> |
| 3.1. Sélection du procédé de dépôt .....  | 36        |
| 3.2.1. Les phases cristallines du dioxyde de titane .....                                 | 45        |
| 3.2.2. Propriétés de photocatalyse du dioxyde de titane .....                             | 46        |
| 3.2.3. Propriétés physico-chimiques du composite SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ..... | 49        |
| <b>Conclusion du chapitre 1:.....</b>   | <b>56</b> |

**Chapitre 2 : Etude de l'obtention d'un matériau SiO<sub>2</sub> sur verre sodo-calcique ..... 59**

**1. Le matériau de l'étude ..... 59**

- 1.1. Modification de la chimie de surface d'un verre sodo-calcique ..... 60
  - 1.1.1. Présentation du protocole utilisé..... 60
  - 1.1.2. Analyses chimiques par GD-OES ..... 63
- 1.2. Analyses optiques ..... 69
- 1.2. Etude structurale de la zone polarisée ..... 74

**2. Obtention d'une couche mince SiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique ..... 82**

- 2.1. Paramètres expérimentaux ..... 82
- 2.2. Analyses chimiques..... 83
- 2.3. Caractérisations optiques ..... 84
- 2.4. Etude structurale de la couche mince ..... 87

**3. Comparaison des matériaux obtenus par les deux approches ..... 89**

- 3.1. Etude de la stœchiométrie des couches de SiO<sub>2</sub> élaborées..... 89
  - 3.1.1. Analyses XPS..... 89
  - 3.1.2. Optimisation des propriétés mécaniques du verre ..... 94
- 3.2. Propriétés mécaniques des matériaux obtenus..... 98
  - 3.1.1. Dureté après polarisation thermique ..... 99
- 3.3. Durabilité chimique ..... 107

**Conclusion du chapitre 2 : .....113**

**Chapitre 3 : Obtention d'un matériau multifonctionnel .....115**

**1. Elaboration et caractérisation structurale d'un matériau SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> .....115**

- 1.1. Présentation du procédé ..... 116
- 1.2. Caractérisation de la phase TiO<sub>2</sub>..... 120

|  |            |
|--|------------|
| 1.3. Observation des matériaux composites .....  | 125        |
| 1.4. Analyses chimiques des revêtements composites .....                                       | <b>128</b> |
| 1.5. Analyse structurale par XPS des matériaux composites .....                                | 132        |
| <b>2. Caractérisation et propriétés du composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> .....</b>     | <b>136</b> |
| 2.2. Analyses infrarouge en réflexion des couches minces composites .....                      | 141        |
| 2.3. Propriétés mécaniques de duretés.....   | 142        |
| <b>3. Durabilité chimique des matériaux composites protecteurs en enceinte climatique.....</b> | <b>152</b> |
| 3.3. Mesures de micro-indentation après tests climatiques.....                                 | 155        |
| 3.4. Propriétés de photocatalyse des composites après tests climatiques .....                  | 156        |
| <b>Conclusion générale.....</b>  | <b>160</b> |
| <b>Bibliographie .....</b>   | <b>173</b> |







# Introduction générale

Ce travail a été financé par la région Aquitaine et l'Université de Bordeaux, dans le cadre du projet SOLR<sup>2</sup>. Ce projet collaboratif rassemble différentes entités universitaires du campus bordelais dont l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), laboratoire où se sont déroulés ces travaux de thèse ainsi que l'entreprise ASTF, porteuse du projet SOLR<sup>2</sup>. Cette thèse a été réalisée grâce à de nombreuses collaborations, notamment avec le centre de ressources Couches Minces et Interfaces de l'ICMCB, le groupe Chimie et Photonique des Matériaux Oxydes et Fluorures de l'ICMCB, le groupe de Spectroscopie Moléculaire (GSM) de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM), le service caractérisation du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), ainsi que la Plateforme de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT).

De nombreuses applications du monde moderne nécessitent l'utilisation de matériaux à forte transparence dans le domaine spectral couvrant le visible et le proche infrarouge. C'est le cas du vitrage dans le bâtiment, des vitres de voitures, des miroirs de centrales solaires des instruments d'astronomie ou des écrans de téléphone portable.

Pour chacune de ces applications, les contraintes du milieu extérieur sont différentes. Les domaines de transparence peuvent varier et les résistances aux agressions (dureté, résistance à la rayure, corrosion...) peuvent être différentes. Dans tous ces cas, l'un des éléments essentiels pour conduire à une application pratique, est le coût. Les contraintes ne seront évidemment pas les mêmes, dans le cas de vitrage de production de masse où le paramètre essentiel reste économique et dans le cas de miroirs de télescope où les performances optiques sont prépondérantes. Pour le vitrage de bâtiment, une autre contrainte importante porte sur le maintien des performances optiques et mécaniques pour une durée de plusieurs dizaines d'années, critère nettement moins primordial dans le cas d'un téléphone portable.

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans cette thématique en s'intéressant à l'étude d'un matériau de référence de l'industrie verrière: le verre sodocalcique. En étudiant ce verre commercial très largement employé dans l'industrie, la stratégie mise en place est d'obtenir en surface de ce verre un matériau barrière aux propriétés

similaires à celles de la silice. On se propose d'atteindre cet objectif par deux approches de traitement de surface. La première approche consiste à modifier la chimie de surface par un traitement sous champ électrique assisté par voie thermique et obtenir une couche riche en  $\text{SiO}_2$  en surface du verre sodo-calcique. C'est le traitement de polarisation thermique. La seconde voie consiste à considérer le verre sodo-calcique comme un substrat et à protéger sa surface par un dépôt. Ce revêtement déposé par pulvérisation cathodique magnétron réactive permettra de mettre en forme un matériau composite  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  aux propriétés optiques de transparence et mécaniques de duretés optimisées et d'y associer des propriétés photocatalytiques performantes.

Dans ce cadre, l'impact du ratio Si/Ti sur la microstructure ainsi que des nombreux paramètres du procédé sur les propriétés physico-chimiques de ces matériaux seront étudiés.

Le premier chapitre passe en revue les différents matériaux envisageables pour le type d'application visée. Il met en avant les critères de sélection pertinents quant au choix du verre sodo-calcique comme matériau de référence pour cette étude. Il présente l'état de l'art de la polarisation thermique des verres sodo-calciques. L'état des connaissances sur les différents mécanismes de recombinaison et la modification de la structure du réseau vitreux d'un verre sodo-calcique après le procédé de polarisation thermique, est présenté. Enfin, ce chapitre présente les généralités sur les différentes méthodes de dépôt de couches minces. Plusieurs travaux sur la mise en forme de matériaux composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  et leurs propriétés physico-chimiques seront présentés.

Le second chapitre porte sur l'étude de l'obtention d'un matériau  $\text{SiO}_2$  sur verre sodo-calcique à travers les deux approches proposées. Une description globale du procédé de polarisation thermique ainsi que des paramètres ayant une influence sur la polarisation thermique de verre sodo-calcique sont abordés. La comparaison après polarisation thermique ou dépôt par pulvérisation cathodique, permet de mettre en relief les points communs et les différences des structures chimiques ainsi que des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus.

Le troisième chapitre s'attache à l'étude de l'obtention par pulvérisation cathodique d'un matériau multifonctionnel à travers la mise en forme de revêtements composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . L'influence du ratio Si/Ti sera mise en avant avec notamment, la caractérisation des

propriétés optiques de transmittance, mécaniques de dureté ainsi que l'effet photocatalytique de tels matériaux. Des tests en enceinte climatique, sous atmosphère extrême (chocs thermiques, atmosphère saline...) mettent en évidence la durabilité chimique de ces matériaux.



## Chapitre 1 : Etat de l'art



# Chapitre 1 : Introduction - Etat de l'art

## 1. Enjeux et sélection de matériaux

### 1.1 Contexte et sélection des matériaux

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'étude porte sur des matériaux qui peuvent être utilisés comme face avant de miroirs de centrales solaires. Ces matériaux doivent principalement posséder des performances optiques élevées, c'est-à-dire, une transparence importante sur un large spectre mais aussi des performances mécaniques conséquentes car ils ont pour rôle de protéger la surface réfléchissante métallique.

Actuellement, les miroirs de centrale solaire utilisés sont formés principalement d'un empilement de trois matériaux: la surface métallique réfléchissante (aluminium ou argent) protégée en face avant par un matériau transparent et en face arrière par un revêtement anti corrosion barrière de type résine. Ces systèmes amenés à subir différentes contraintes en termes de variation de température, d'insolation et d'agressions ou encore de contraintes mécaniques et chimiques (grêle, sable, hygrométrie, atmosphère saline...), doivent tout de même conserver des performances optiques de réflectivité de Fresnel élevées.

En général, les matériaux utilisés en face avant pour de telles applications doivent répondre aux critères de performances suivants et ce, pour plusieurs dizaines d'années:

- une **transmittance supérieure à 92%** pour les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 1000 nm,
- une **dureté élevée** (garantissant une bonne résistance aux chocs) ainsi qu'une forte **résistance à la rayure** (provoquée notamment par l'abrasion due au sable),
- une résistance vis-à-vis de la **solarisation** (altérations des propriétés de transparence suite à une exposition aux rayonnements UV intense),
- Une **durabilité chimique élevée** (résistance à la corrosion sous atmosphère saline, ...).

Une production à grande échelle de ces matériaux doit être possible. Il est donc nécessaire que leur mise en forme soit relativement simple et ne nécessite pas de procédés trop complexes. Le coût des matériaux et de leur mise en forme doit permettre d'être compétitif sur le plan industriel. La qualité des matériaux doit permettre le maintien des performances optiques et mécaniques pour une durée minimale supérieure à 20 ans.

Le tableau 1 liste les différents matériaux connus envisageables pour ce type d'applications. Ces matériaux sont présentés dans le tableau 1 suivant selon leurs principales caractéristiques optiques et mécaniques.

|                                | Transmittance (%) | Dureté Knoop | Facilité Mise en forme | Durabilité chimique | Résistance abrasion | Résistance solarisation |
|--------------------------------|-------------------|--------------|------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| Polymère                       | 92-95             | X            | ++                     | -                   | +                   | -                       |
| Verre Sodo-calcique            | 96-98             | 480          | +++                    | +                   | +                   | ++                      |
| Zerodur                        | 90                | 600          | +                      | ++                  | ++                  | +                       |
| Vitrocéramique LAS             | 75-85             | 650-850      | ++                     | ++                  | ++                  | +                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 97-98             | 820          | +                      | +++                 | +++                 | +++                     |
| Zircone                        | 90-95             | 1160         | -                      | +++                 | +++                 | +                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90-95             | 2000         | -                      | +++                 | +++                 | +                       |

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différents matériaux candidats pour une application en milieu transparent classés par valeur de dureté croissante et les autres paramètres pertinents (Transmittance, durabilité chimique...)

Dans l'industrie, les matériaux les plus utilisés sont **les matériaux vitreux à matrice silicate**. **La silice** est le matériau reconnu comme le plus performant dans cette catégorie et le plus abondant sur Terre, possédant de très bonnes propriétés optiques (une transmittance supérieure à 96 % dans le domaine du visible) et mécaniques (dureté Knoop supérieure à 800HK) [Barry2013]. Néanmoins, sa mise en forme est très coûteuse. Sa température de

fusion de 1650°C est trop élevée pour des applications industrielles de grand volume (face avant de miroirs).

Aujourd'hui, plus de 90% des matériaux utilisés pour les vitrages et face avant des miroirs de réflecteurs sont des verres à matrice silicate de type sodo-calcique, matériau peu coûteux, facile à mettre en forme mais qui présente des performances mécaniques (dureté, ténacité) limitées. Leur composition massique est la suivante : SiO<sub>2</sub> (72%), Na<sub>2</sub>O (14,30%), CaO (8%), MgO (3,50%), K<sub>2</sub>O (1,20%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%) et de traces d'autres éléments. Intéressant d'un point de vue économique, le verre sodo-calcique reste à ce jour la référence pour des applications de matériaux transparents en milieu extérieur. C'est un candidat idéal d'un point de vue industriel pour envisager une optimisation des performances optiques, mécaniques et de durabilité chimique.

De nombreuses études [Neidlinger 1985] [Sansom2014] ont montré l'intérêt d'utiliser des revêtements de **films polymères** (de type PMMA ou PET) pour protéger la surface. Ces matériaux contribuent à l'allègement global des réflecteurs. Ils sont aussi peu coûteux. Cependant, ces matériaux sont très sensibles à la solarisation [Czanderna1986]. Des tests climatiques ont mis en évidence la mauvaise tenue de ces matériaux au contact d'une atmosphère humide et saline. De nombreuses craquelures à la surface du polymère induisent une diminution de la transparence globale du matériau [Brogren2003][Fend2003]. La perte de transmittance mesurée est supérieure à 20%. La mauvaise résistance à la solarisation et la faible durabilité chimique de ces matériaux, ne permet pas de les retenir pour les applications souhaitées.

Des **matériaux cristallins** transparents (de type ZrO<sub>2</sub> ou zircone, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou saphire) apparaissent également comme de bons candidats. Ils sont souvent utilisés pour des applications laser grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques (dureté allant jusqu'à 2000 Knoop pour 100 gf de charge, contre 1200 Knoop pour un verre SiO<sub>2</sub> et 500 Knoop pour un verre sodo-calcique) [Barry2013]. Leur mise en forme nécessite un procédé long et complexe (contrôle précis de la croissance des phases cristallines, apparition de fissures lors du frittage, température élevée) et trop coûteux. Ils ne sont donc pas retenus pour les applications souhaitées.

Des **vitrocéramiques** de système LAS ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) présentent une plus large gamme d'utilisation (laser, lentilles). Développés plus récemment, ils sont inspirés des technologies verrières et apportent de nouvelles propriétés, comme une grande stabilité thermique pour des miroirs de télescope avec notamment un coefficient de dilatation thermique proche de 0. C'est aussi le cas du verre commercialisé par Schott (figure 1), le verre Zerodur®.



*Figure 1 : Fabrication d'un miroir Zerodur® pour un télescope par SCHOTT*

Ces matériaux présentent généralement une transmittance plus basse que les verres classiques [Allix-Cormier2013], entre 70 et 90%. Ces matériaux de haute précision mettent en jeu un processus de mise en forme coûteux en temps. Le recuit du matériau peut prendre plusieurs semaines tout comme le contrôle de la phase cristalline. Une étape très minutieuse de polissage est également nécessaire pour obtenir une qualité de surface pour une application optique. Les contraintes de temps et de coût de mise en forme ainsi que la complexité du procédé ne permettent pas de retenir les vitrocéramiques pour l'application voulue.

En conclusion, le verre sodo-calcique présente le meilleur compromis entre performances optiques et mécaniques ainsi qu'une mise en forme relativement facile à l'échelle industrielle.

## **1.2. Approches étudiées**

L'amélioration des propriétés mécaniques de dureté et de la durabilité des verres sodo-calciques est un enjeu crucial, leur dureté étant 40% plus faible que celle de la silice. Ceci est dû principalement à l'ajout d'espèces alcalines lors de sa synthèse dans le but d'abaisser la température de travail.

En partant de ce constat, l'enjeu de cette thèse consistera à obtenir en surface du verre sodocalcique un matériau aux propriétés mécaniques et optiques se rapprochant de la silice pure. Dans cette optique, deux stratégies vont être développées. La première consiste à modifier la chimie de surface du verre sodocalcique en déplaçant les espèces alcalines présentes, pour ne garder que la matrice vitreuse  $\text{SiO}_2$  en surface exposée. La seconde vise à considérer le verre sodocalcique comme un substrat. Le dépôt d'une couche mince aura pour but de protéger la surface du verre sodocalcique.

### **1.2.1. Modification de la chimie de surface de verres sodocalcique**

La première voie étudiée consiste à modifier directement la chimie de surface du verre en effectuant un procédé de polarisation thermique (ou thermal poling en anglais). C'est un traitement électrique assisté thermiquement. D'un point de vue pratique, une lame de verre sodocalcique est placée entre deux électrodes. L'augmentation de la température fournit de l'énergie aux atomes de la matrice, leur conférant une plus grande mobilité. Le champ électrique appliqué permet alors le déplacement orienté des espèces chargées. L'action de la température et de la tension appliquée va induire la dissociation des charges au sein du verre. Les espèces cationiques mobiles présentes dans le verre sodocalcique tels  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , vont alors migrer et créer en extrême surface, une zone de déplétion. Ce procédé permet donc d'éliminer sur plusieurs centaines de nanomètres sous la surface, les espèces alcalines responsables de la fragilité du verre. Le départ de ces espèces entraîne la recombinaison des atomes de la matrice de silice et la formation d'une couche enrichie en  $\text{SiO}_2$  en extrême surface.

L'effet de la polarisation thermique sur des verres de différentes natures a déjà été analysé. Néanmoins, il n'existe pas à ce jour d'étude sur la maîtrise et l'impact des différents paramètres d'une expérience de polarisation thermique (température, atmosphère de travail, temps de l'expérience) sur les propriétés mécaniques et la durabilité des verres sodocalciques. Une analyse systématique des effets du procédé sur la structure chimique en corrélation avec ses modifications de propriétés mécaniques sera proposée dans ce travail.

### **1.2.2. Dépôt d'une couche mince protectrice de SiO<sub>2</sub>**

La seconde voie étudiée consiste à considérer le verre sodocalcique comme un substrat. On décortique les problématiques de fragilité de la surface du verre sodocalcique par un multi-matériau composé du verre et d'une couche mince à la surface de celui-ci. Le dépôt agit comme une barrière protectrice entre le verre sodocalcique et le milieu extérieur.

L'approche envisagée ici, est de protéger la surface du verre par une couche mince de SiO<sub>2</sub> pure. Ce matériau très similaire au verre sodocalcique, d'un point de vue chimique, garantit la compatibilité d'adhésion entre la couche mince et le substrat par création de liaisons chimiques.

Il existe plusieurs voies de dépôts de couches minces de SiO<sub>2</sub> (Sol-gel, voie chimique type CVD, voie physique de type PVD). La méthode retenue pour cette étude est une voie physique: la pulvérisation cathodique magnétron réactive. C'est une voie privilégiée pour favoriser l'élaboration de matériaux de compositions et de structures contrôlées. La pulvérisation cathodique magnétron réactive permet également une excellente maîtrise de la microstructure (taille des grains, cristallinité...) de la couche mince à travers le contrôle des différents paramètres du procédé (puissance des cibles, distance cible-substrat, température de travail).

### **1.3. Multifonctionnalités du verre**

Les projets de recherche actuels cherchent à rendre les matériaux vitreux toujours plus innovants (cristaux liquide, vitrages intelligents...) et surtout multifonctionnels.

Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron permet d'effectuer le dépôt de plusieurs composés simultanément en pulvérisant une cible composée de différents éléments ou en co-pulvérisant différentes cibles de compositions déterminées. L'intérêt est de combiner leurs propriétés afin d'obtenir un revêtement composite combinant les propriétés des matériaux de base. Dans ce travail, on se propose de réaliser un revêtement composite présentant les propriétés optiques et mécaniques les plus proches possibles de celles de SiO<sub>2</sub> mais aussi capable de faciliter l'entretien et le nettoyage des miroirs, tout en préservant de bonnes propriétés de durabilité chimique.

Outre ses excellentes propriétés mécaniques et optiques, utiliser la silice est le gage d'une bonne adhésion et affinité chimique avec le substrat de verre sodo-calcique. Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  a également été sélectionné pour ses propriétés photocatalytiques, très recherchées pour des applications de vitrages nécessitant une nettoyabilité accrue. Différents assemblages de ces matériaux seront étudiés (matériaux composites ou multicouches) (figure2). Ces architectures de couches minces nécessitent de perfectionner le procédé et ses paramètres avec notamment pour objectif d'obtenir la phase cristalline anatase du  $\text{TiO}_2$  présentant la meilleure activité photocatalytique. La composition, l'architecture mais également la microstructure du revêtement comme la distribution de la phase  $\text{TiO}_2$  au sein de la matrice de  $\text{SiO}_2$  seront étudiés en corrélation avec les propriétés optiques et mécaniques obtenues.

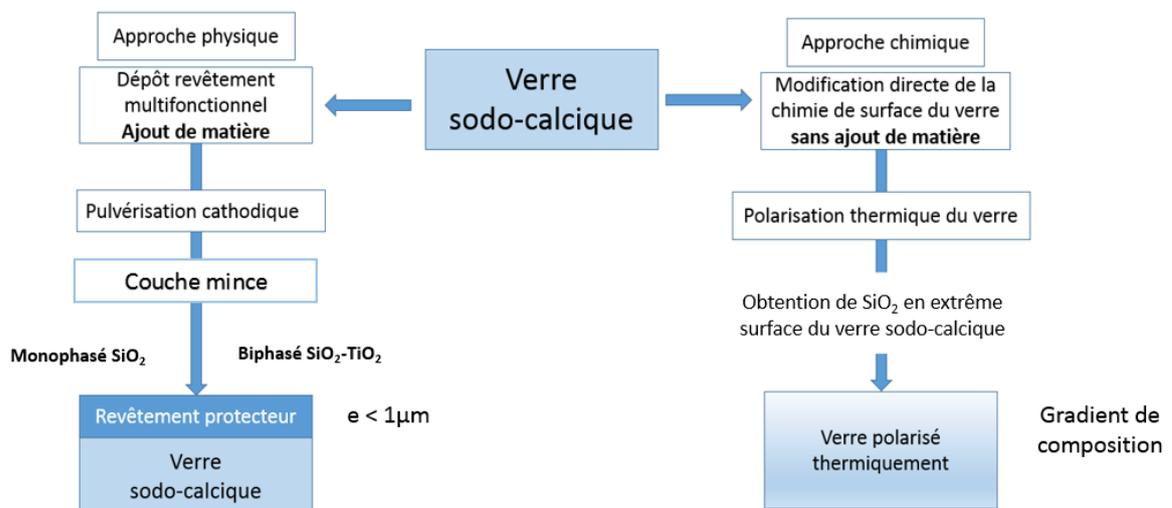


Figure 2 : Synoptique des approches proposées dans ce travail pour traiter la surface d'un verre sodo-calcique.

Les deux approches ayant été présentées, la suite du chapitre sera consacrée à l'étude bibliographique de la polarisation thermique des verres sodo-calciques et des revêtements à base de  $\text{SiO}_2$ .

## 2. La polarisation thermique des verres

Une des approches, afin d'obtenir un matériau de composition similaire à  $\text{SiO}_2$  en surface, consiste à effectuer un traitement de surface d'un verre sodocalcique. En effectuant un traitement de polarisation thermique, la chimie de surface du verre va être modifiée. Le procédé de polarisation thermique (ou thermal poling en anglais) est particulièrement intéressant sur les verres de type sodocalcique car ils contiennent de nombreuses espèces cationiques susceptibles de migrer lors du processus. En effet, leur composition chimique massique est la suivante :  $\text{SiO}_2$  72,2%,  $\text{Na}_2\text{O}$  14,30%,  $\text{CaO}$  6,40%,  $\text{MgO}$  4,30%,  $\text{K}_2\text{O}$  1,20%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,20%  $\text{SO}_3$  0,30% (et de traces d'autres éléments chimiques).

L'objectif est d'induire la migration des espèces cationiques mobiles ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) en plaçant l'échantillon de verre sodocalcique entre les deux électrodes (figure 3). L'étude des réarrangements structuraux en extrême surface sous l'anode lors de la polarisation thermique fait l'objet de cette partie.

### 2.1. Principe du procédé de polarisation thermique

Les premières études de polarisation thermique sur des verres sodocalciques ont été effectuées en 1972 par Carlson [Carlson1972].

La polarisation thermique consiste en un traitement électrique assisté thermiquement. De nombreux travaux ont été conduits sur la silice et autres verres silicates. Les travaux de Quiquempois et al. [Quiquempois2002] ont déterminé par exemple, des paramètres expérimentaux de température aux alentours de  $300^\circ\text{C}$  et de tension de seuil de 900 V (à partir de laquelle une migration d'espèces mobiles est observée) pour la polarisation thermique d'une lame d'Infrasil® de 1 mm d'épaisseur. L'Infrasil® est une silice vitreuse contenant 8 ppm de groupements hydroxyles et un total d'espèces cationiques de 2,8 ppm soit largement inférieur à celui des verres sodocalciques.

D'un point de vue pratique, le traitement de polarisation thermique d'un verre sodocalcique se déroule de la manière suivante : un échantillon à faces parallèles ou une lame de verre sodocalcique est placé entre deux électrodes planes. Un système chauffant et une enceinte sous atmosphère contrôlable complètent l'installation (figure 3).

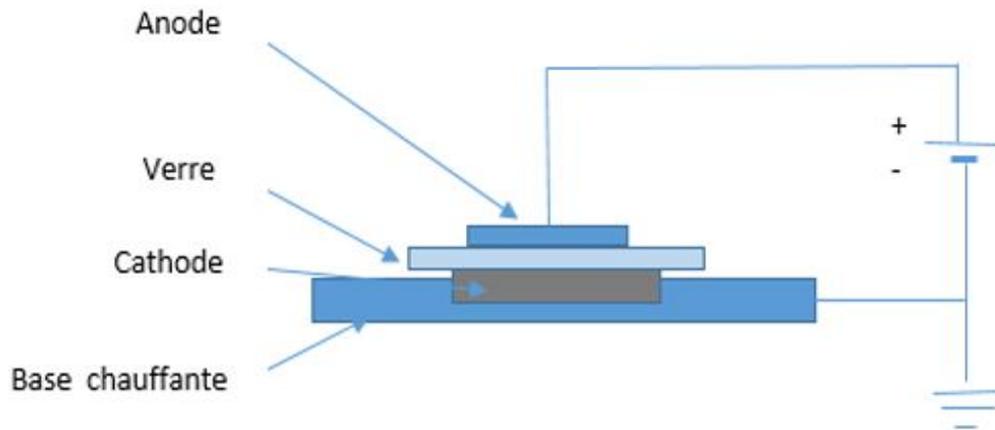


Figure 3 : Schéma de principe d'un système de polarisation thermique

Une fois la température du système portée à la température choisie (variant de 150 à 300°C dans la littérature [Dussauze2010]), une haute tension est appliquée au système. Lors de cette phase, un plasma observable figure 4, dû à l'ionisation du gaz présent dans l'enceinte de polarisation thermique, est initié entre l'anode et le verre. La visibilité du plasma dépend de la qualité du contact entre les deux.

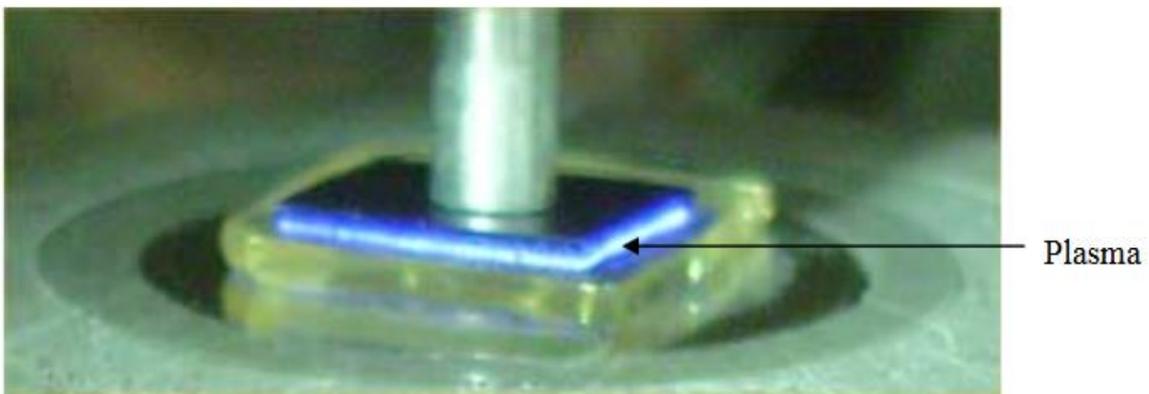


Figure 4 : Photographie mettant en évidence la formation d'un plasma lors d'une expérience de polarisation thermique [Dussauze2005]

La température est maintenue durant le traitement par champ électrique. La descente en température s'effectue en maintenant le champ électrique pour figer les modifications induites (figure 5).

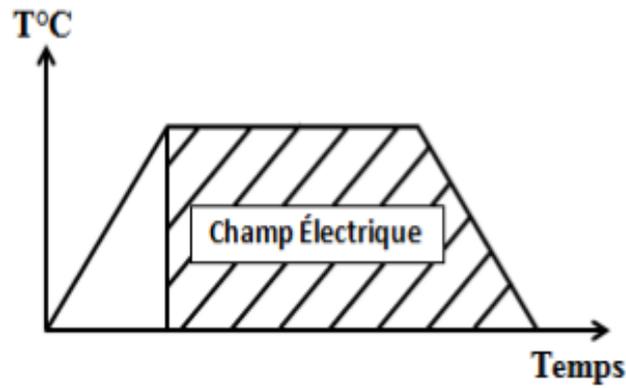


Figure 5 : Schéma de l'évolution de la température et de la période d'application d'un champ électrique lors d'une expérience de polarisation thermique [Dussauze 2005]

Lorsque le système revient à température ambiante, la tension est coupée. Le traitement de polarisation thermique est alors terminé.

Les différents cations présents vont migrer durant le processus de polarisation thermique au sein du verre, créant ainsi une zone de déplétion à la surface du verre en contact avec l'anode [Kawaguchi2014] observable par analyses MEB-EDS sur une section comme présenté sur la figure 6. Les paramètres régissant l'expérience de polarisation thermique présentée sont à 4 kV à 200°C pendant 540 minutes sous air.

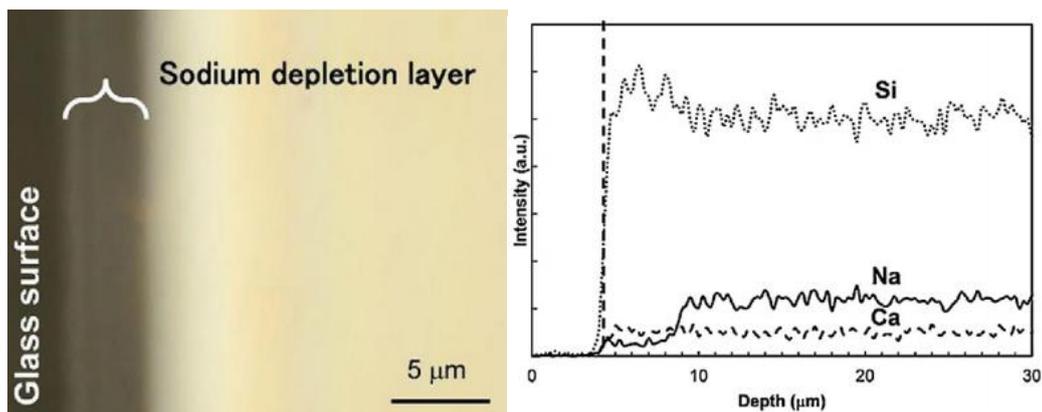


Figure 6 : Photographie au microscope optique (gauche) et profil EDS (droite) des espèces chimiques après polarisation thermique d'un verre sodo-calcique [Kawaguchi2014].

Différents paramètres (tension appliquée, température ou le temps de l'expérience) peuvent influencer l'épaisseur de cette zone de déplétion. Elle dépend également de la

quantité d'espèces mobiles présentes au sein du verre. Il est toutefois difficile de caractériser cette zone de déplétion comme il sera vu par la suite.

Plusieurs études ont déjà montré l'effet de la polarisation thermique sur les verres sodocalciques [Ziemath2008], [Dussauze2010]. Le traitement thermique (de 150 à 300°C) va induire une augmentation de la mobilité des espèces mobiles (en particulier des cations). La haute tension appliquée (plusieurs centaines de volts) agit comme une contrainte qui va entraîner la migration de ces espèces mobiles.

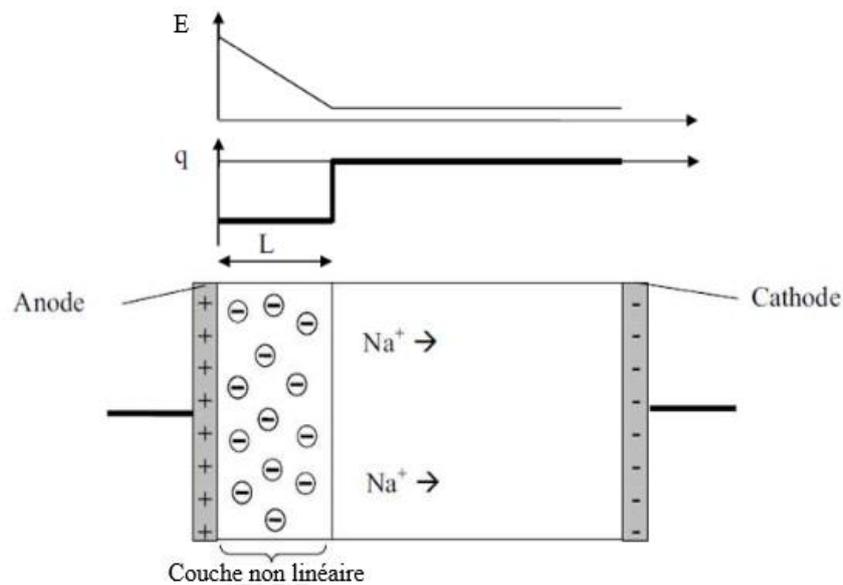


Figure 7 : Modélisation de la migration des espèces cationiques lors de la polarisation thermique d'un matériau vitreux et les profils de charges et du champ électrique interne associés [Delestre2010]

Cette migration des espèces cationiques chargées positivement engendre l'apparition d'une couche d'espace en extrême surface, sous l'anode, chargée négativement (figure 6). Les cations mobiles ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) ont des rayons ioniques et des charges différentes qui leur confèrent une mobilité intrinsèque. Ils ne migrent donc pas à la même vitesse vers la cathode. Des phénomènes de diffusion au sein du verre sont également à prendre en compte. De ce fait, les mécanismes physico-chimiques résultants de la polarisation thermique, l'évolution de la structure chimique et des liaisons qui composent cette couche sub-anodique, sont décrits dans la suite de cette étude.

## 2.2. Modification de la structure chimique du verre en surface

### 2.2.1. Profils de concentration des espèces chimiques

Krieger et al. [Krieger1988][Lepienski1993] en 1988, ont mis en évidence la différence de comportement et de migration des cations présents dans le verre sodo-calcique (figure 8) après une expérience de polarisation thermique (300 V, 150°C durant 48 heures). La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) a été utilisée pour le suivi du sodium et du calcium. Le seuil de détection varie de 100 à 1000 ppm. Les profils de concentration sont différents pour chaque espèce chimique. En effet, les cations  $\text{Na}^+$ , ayant un rayon atomique assez faible et une mobilité élevée auront tendance à migrer plus profondément au sein du matériau. Le sodium et le potassium peuvent migrer jusqu'à plusieurs microns tandis qu'il sera difficile d'aller au-delà de 500 nm pour le calcium et le magnésium. Les cations  $\text{Ca}^{2+}$ , plus gros, sont moins mobiles et sont plus liés de par leur charge 2+ à la matrice vitreuse. Leur migration tout comme celle du magnésium sera donc plus limitée (figure 8).

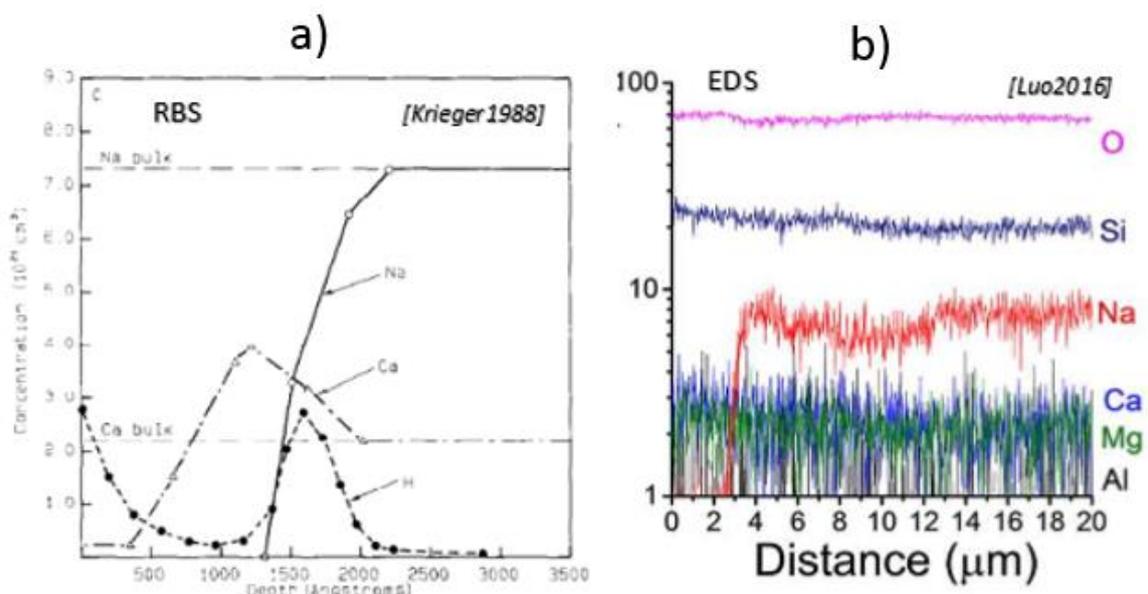


Figure 8 : Profils de concentration chimique des espèces après polarisation thermique d'un verre sodo-calcique obtenus par RBS a) [Krieger1988], et par EDX b) [Luo 2016]

Les analyses de profils en concentration réalisées par l'équipe de Luo et al. [Luo2016] par EDS (seuil de détection de 1000 ppm) montrent toute la difficulté d'obtenir des profils bien définis montrant précisément la variation de la quantité de l'élément au cours de

l'analyse en profondeur (figure 8 b). A ce jour, les profils de concentrations chimiques réalisés après un traitement de polarisation thermique, ne permettent pas d'appréhender complètement les changements structuraux et les mécanismes de recombinaison qui en découlent. Les techniques de caractérisation employées (Spectroscopie Rutherford, EDS ou WDS) ont des résolutions ou des limites de détection relativement élevées. Lors d'analyses chimiques avec la microsonde de Castaing (WDS) ou par EDS, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergies de plusieurs dizaines de keV. Des photons X sont émis lors de l'interaction entre les électrons et le matériau à analyser. L'émission de ces photons se produit dans une poire d'interaction dont la résolution volumique est de  $1 \mu\text{m}^3$ . Ces méthodes sont adaptées pour visualiser des profils de concentration sur plusieurs microns mais limitent fortement la précision pour observer les phénomènes se produisant dans le premier micron sous l'anode du verre sodocalcique lorsque l'on travaille en section. De plus, il n'existe pas à ce jour d'études détaillées portant sur le comportement des autres espèces alcalines comme  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Une alternative serait d'utiliser la microscopie électronique en transmission (MET) pour s'affranchir de l'effet lié à la poire d'interaction ou d'utiliser des analyses spécifiques de surfaces comme la spectroscopie des électrons Auger (avec une résolution en profondeur de 20 à 200 Å avec un seuil de détection de 1000 ppm). Dans ce travail de thèse, la spectroscopie à décharge lumineuse GD-OES (avec un seuil de détection à 10 ppm avec une résolution en profondeur de 30 à 100 Å) a été choisie comme technique d'analyse de surface.

### **2.2.3 Mécanismes de compensation**

La migration des espèces mobiles chargées positivement, sous l'influence du champ électrique, induit des modifications au sein de la structure du verre. Afin de compenser le déplacement des cations, plusieurs mécanismes de recombinaison ont été proposés dans la littérature. Ces mécanismes sont la résultante de la réaction de la matrice et des autres espèces qui la composent avec l'atmosphère de travail. Enfin, le réseau vitreux lui-même peut réarranger les liaisons chimiques qui le composent afin d'assurer la stabilité chimique du système.

### 2.2.3.1 Polarisation sous atmosphère ouverte/bloquante

Lors d'un traitement de polarisation thermique, il est possible d'effectuer le traitement sous différentes atmosphères (air, air sec, argon, azote, vide...). Ces atmosphères n'auront pas le même effet sur le traitement de la surface du verre. En effet, ces atmosphères peuvent être séparées en deux catégories :

- D'une part, les atmosphères réactives (comme l'air) composées d'espèces chimiques susceptibles d'interagir en surface et en volume avec les composés du verre lors du procédé de polarisation thermique. C'est le cas des espèces  $H^+$  et  $H_3O^+$  par exemple, qui compensent le départ des cations mobiles chargés positivement ( $Na^+, \dots$ ). On parle d'électrode ouverte (open electrode en anglais).
- D'autre part, pour les atmosphères inertes (argon, azote...), l'injection de charges positives lors du traitement de polarisation thermique est plus faible et peut être négligée. On parle d'électrode bloquante (blocking electrode en anglais).

### 2.2.3.2. Injection de protons, le cas de l'électrode ouverte

Lorsque la polarisation thermique est effectuée dans une atmosphère réactive (l'air par exemple) où le plasma créé peut être en contact direct avec le verre traité, la principale compensation de la migration des différents cations est assurée par l'injection d'espèces chargées positivement et présentes dans l'atmosphère comme  $H^+$ .

En 1975, Doremus et al. [Doremus1975] ont montré la possibilité d'injecter des ions  $H^+$  au sein d'une matrice vitreuse. Ces travaux viendront confirmer les résultats de Carlson [Carlson1971], [Carlson1974]. Des échanges chimiques entre l'atmosphère, lorsque celle-ci contient des sources de protons, et le verre peuvent s'opérer. Des expériences de polarisation thermique ont montré la détection d'espèces protonées dans le verre à des profondeurs allant de  $0,96 \mu m$  pour une atmosphère composée de  $N_2$  et d' $H_2O$  (ratio non précisé) à  $10,7 \mu m$  sous la surface pour une atmosphère contenant en volume 10% de  $H_2$  et 90% de  $N_2$ . La température appliquée et la tension étaient respectivement de  $450^\circ C$  et 100 V. Une quantité, même faible, d'espèces protonées dans l'atmosphère de travail peut se retrouver injectée dans les premiers

microns du verre et en modifier les propriétés de surface. Le contrôle de l'atmosphère apparaît comme un paramètre primordial pour maîtriser le procédé de polarisation thermique et la composition chimique du verre dans la région sub-anodique.

### 2.2.3.3. Présence de liaisons hydroxyles

L'injection de protons  $H^+$  au sein de la matrice a pour conséquence de former de nouvelles liaisons chimiques avec les éléments de la matrice les plus réactifs vis-à-vis des protons. La figure 9 montre après analyses par spectroscopie d'absorption, la présence de liaisons hydroxyles en extrême surface qui augmente quand la durée et la température de polarisation thermique augmentent [Deparis2008].

Le lien entre la quantité de protons injectés et les conditions expérimentales de polarisation thermique (temps de l'expérience, tension appliquée) est évident. Plus le traitement de polarisation thermique sera long et plus la quantité de protons  $H^+$  injectés dans la matrice vitreuse sera importante. De même, la tension appliquée influence fortement la quantité de protons injectés avec une très forte augmentation de la quantité de liaisons -OH pour une augmentation de la tension appliquée lors de l'expérience.

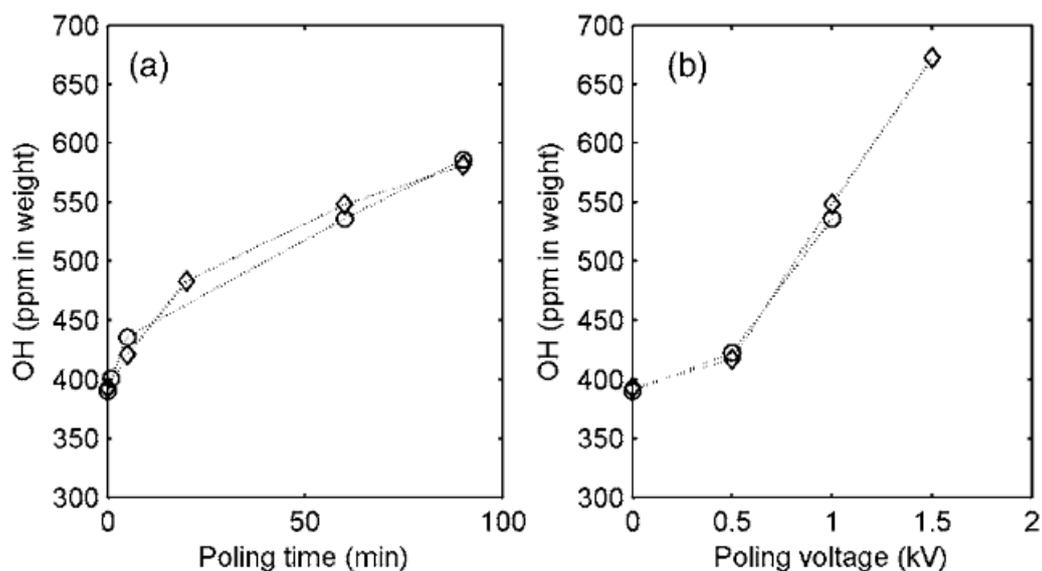


Figure 9 : Mise en évidence de la présence de l'injection de protons  $H^+$  dans la matrice en fonction de la durée de l'expérience et de la tension appliquée en atmosphère réactive sous air [Deparis2008]

En étudiant la surface d'échantillons polarisés sous air et sous argon par spectroscopie Raman [Cremoux2013], les changements de structures au sein de la matrice vitreuse mentionnés précédemment apparaissent clairement. La présence de bandes caractéristiques de groupement hydroxyles n'est constatée que dans le cas d'une atmosphère réactive sous air. C'est ce qu'illustre la figure 10. Deux lames de verre sodo-calciques ont été polarisées thermiquement à 220°C à 1 kV pendant 30 minutes sous deux atmosphères différentes: sous air (figure 10 a), et sous argon (figure 10 b). Sous air, les espèces cationiques mobiles comme le sodium et le potassium sont déplétés aux alentours de 3,5 microns sous l'anode. En revanche, sous argon, ces mêmes cations ne se meuvent que très peu (à peine 0,5 µm).

En effet, en atmosphère bloquante (figure 10 b)), il n'est pas possible d'injecter des ions H<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Il est alors plus difficile, en utilisant les mêmes conditions expérimentales, de faire migrer les cations à forte mobilité comme le magnésium et le calcium. Cela montre l'impact de l'atmosphère de travail sur la migration des différents cations.

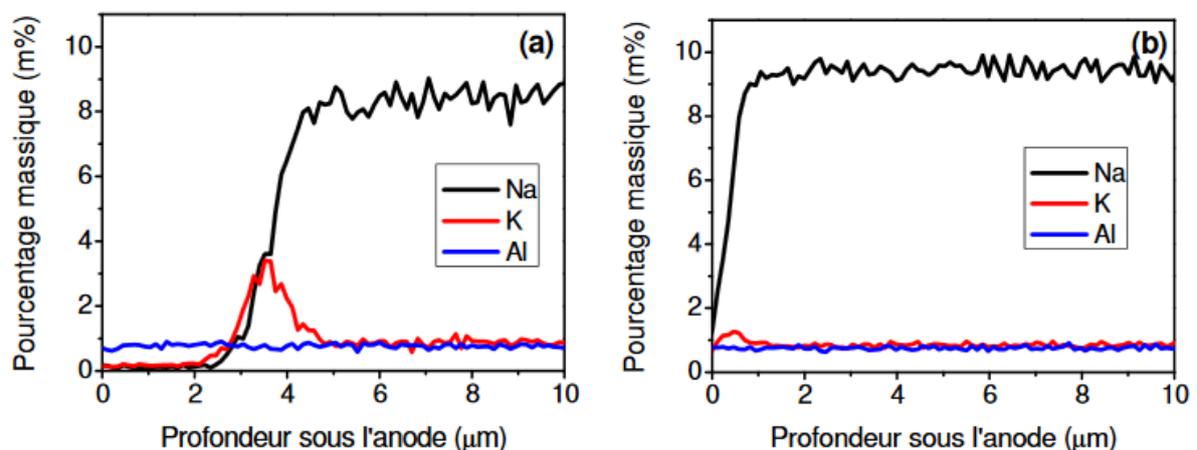


Figure 10: Profils cationiques en pourcentage massique de deux verres sodo-calciques polarisés thermiquement sous air (a) et sous argon (b) [Cremoux2013]

#### 2.2.3.4. Etude des espèces négatives O<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup>

Les espèces présentes dans l'atmosphère de travail peuvent donc compenser la migration des espèces alcalines au sein du matériau. Néanmoins, dans le cas d'une polarisation thermique sous atmosphère bloquante, ce mécanisme n'est pas envisageable. Il existe donc d'autres phénomènes de compensation assurant la stabilité chimique du verre lors du traitement de polarisation thermique.

Le comportement de l'oxygène durant le procédé de polarisation thermique a été étudié initialement par Carlson [Carlson1975]. Des expériences ont été réalisées afin de suivre l'évolution de l'oxygène moléculaire  $O_2$  par spectrométrie de masse. Un fort champ électrique peut induire la dissociation d'oxygènes non-pontants. Dans une matrice silicate, un atome de silicium Si est entouré de 4 atomes d'oxygène reliés 2 à 2. On parle alors d'oxygène pontant (Si-O-Si). Dans les verres sodo-calciques, on trouve des oxygènes dits non-pontants, c'est-à-dire reliés à d'autres atomes que le silicium comme par exemple, le sodium dans le cas des liaisons du type (Si-O-Na).

Le modèle développé par Carlson indique que le mouvement des espèces mobiles entraîne une modification irréversible de la structure chimique après le traitement. Les ions  $O^-$  non-pontants, qui étaient préalablement reliés au sodium (ou aux autres cations mobiles comme le calcium, le magnésium ou le potassium) dans la zone de déplétion, peuvent migrer vers l'anode en tant qu'ions monovalents. Ils seront susceptibles de donner un électron afin de réagir et former de l'oxygène moléculaire  $O_2$ .

Cette formation d'oxygène moléculaire s'explique également par le seul mécanisme de compensation qui intervient dans le cas d'une polarisation thermique en atmosphère bloquante: la polymérisation du système vitreux. La migration des cations entraîne la reformation de liaisons (Si-O-Si) et l'éjection d'ions oxygène. En se recombinant entre eux, ces ions oxygènes forment l'oxygène moléculaire  $O_2$ . Cet oxygène moléculaire  $O_2$  peut aussi sortir de la matrice vitreuse lors du procédé ou rester piégé (figure11).

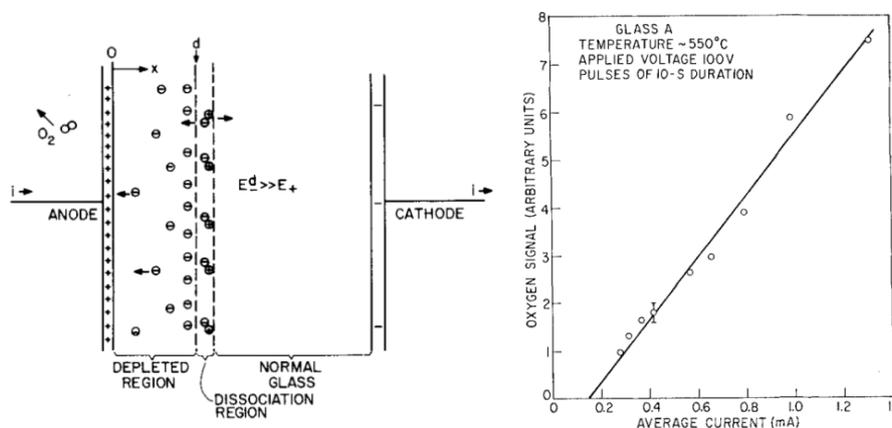


Figure 11: Modèle de Carlson de la formation de la zone de déplétion (à gauche). Mesure du signal de l'oxygène moléculaire en fonction du courant moyen appliquée lors de la polarisation thermique d'un verre de silice contenant du sodium (à droite)[Carlson1973]

Des analyses en spectroscopie Raman réalisées par Dussauze et al. [Dussauze 2010] ont mis en évidence la présence d'oxygène moléculaire  $O_2$  au sein de la zone polarisée à la suite du traitement de polarisation thermique dans les 2 premiers microns sous la surface de l'échantillon.

Néanmoins, le comportement de l'oxygène  $O^-$ , son déplacement et les liaisons qu'il est susceptible de former lors d'une expérience de polarisation thermique font toujours l'objet de discussions au sein de la communauté scientifique. En effet, en 2015 Redkov et al. [redkov2015] proposent un mécanisme basé sur la recombinaison de deux oxygènes non-pontants. Selon leurs calculs, la zone frontière entre la région sub-anodique du verre et le bulk du verre, où la concentration en cations est forte, est soumise à une contrainte mécanique intense. La déformation locale engendrée par la migration des espèces alcalines va permettre une réorganisation des espèces de la matrice en favorisant l'apparition de liaisons du type Si-O-O-Si. Il subsiste donc des doutes concernant l'identification et la compréhension des mécanismes exacts de recombinaison des espèces présentes dans la matrice et dans l'atmosphère ainsi que de leur implication dans la structure de la région déplétée. Les divers travaux conduits ne permettent pas de statuer de manière définitive sur le rôle exact de l'oxygène  $O^-$ .

### **2.3. Etude du réseau silicate après polarisation thermique**

Le réseau vitreux d'un verre sodo-calcique peut être illustré par la figure 12, lorsque l'on prend en compte essentiellement, les deux espèces alcalines les plus présentes dans sa composition : le sodium (14,3%) et le calcium (8%). Pour des raisons de lisibilité, les autres éléments minoritaires dans la composition du verre, potassium et magnésium, ne sont pas représentés.

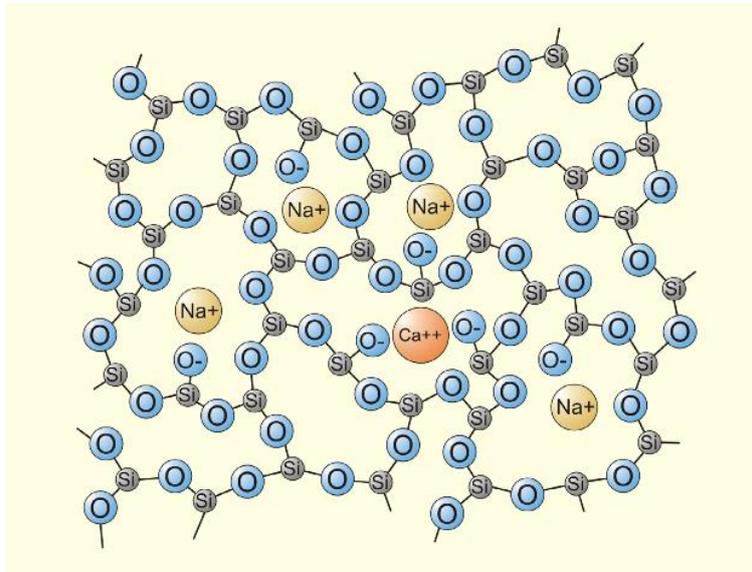


Figure 12: Représentation du réseau vitreux d'un verre sodo-calcique

Le réseau vitreux est composé de plusieurs tétraèdres nommés Q<sup>n</sup> (figure 13) où n indique le nombre d'oxygènes pontant deux ions de silicium. Ils sont stabilisés par les différentes espèces alcalines présentes dans la composition chimique du verre :

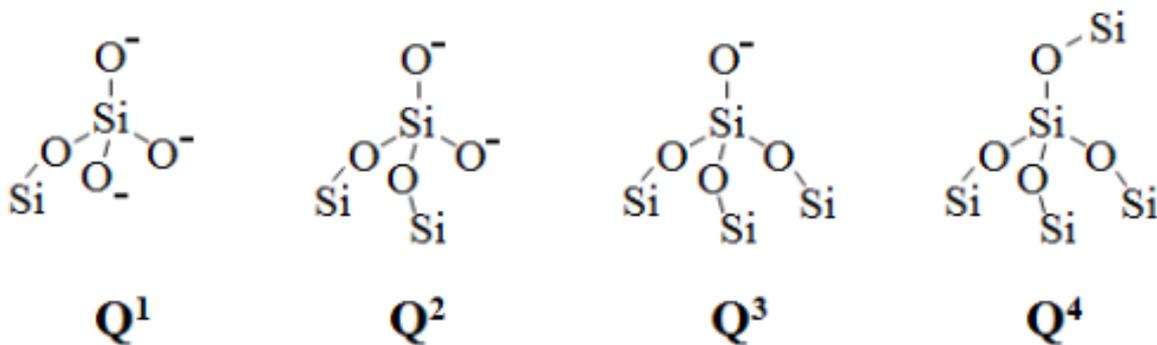


Figure 13: Représentation des différents tétraèdres Q<sup>n</sup> présents dans la matrice d'un verre sodo-calcique  
(n = 1 à 4)[Mcmillan1984]

Dans le cas de verres silicates, la matrice composée d'ions silicium et oxygène forment majoritairement des tétraèdres Q<sup>4</sup>. Comme vu précédemment, des espèces alcalines peuvent être ajoutées afin de casser les liaisons du réseau et d'abaisser le point de fusion. Par rupture de liaisons Si-O-Si, les différents cations présents dans la synthèse du verre stabilisent alors les tétraèdres du réseau en formant des liaisons du type Si-O-A, où A représente ces différents cations alcalins ou alcalino-terreux, c'est-à-dire Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. De ce fait, le réseau des

verres sodo-calciques est un équilibre entre des tétraèdres  $Q^4$  (qui rendent compte du réseau  $SiO_2$  et de la liaison Si-O-Si), et des tétraèdres  $Q^3$  et  $Q^2$ .

De nombreux travaux sur la structure du réseau silicate par spectroscopie infrarouge en réflexion [Ingram2000][Merzbacher1990][Gervais1987] donnent des informations précises sur la nature des liaisons chimiques qui la composent et notamment, sur l'attribution de signatures spectrales aux différentes liaisons du réseau silicate et de ce fait du type de tétraèdres présents.

La spectroscopie Infrarouge (principalement de 200 à 1600  $cm^{-1}$ ) en réflexion est donc un moyen adéquat pour sonder la structure du verre. Cette méthode permet de décorrélérer l'origine de chaque bande aux modes de déformation et d'élongation de la liaison chimique correspondante pour chaque verre.

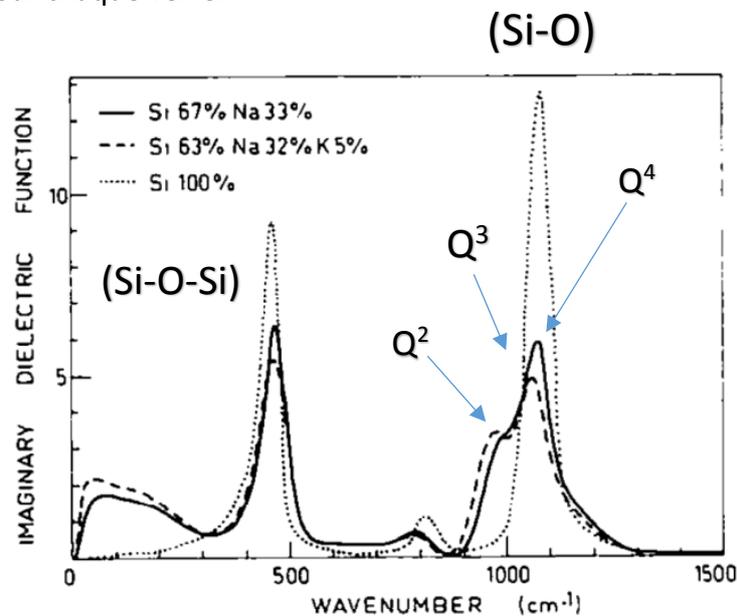


Figure 14: Comparaison des réponses diélectriques de verres de silice de compositions différentes montrant les modes de vibration des cations alcalins [Gervais1987]

La figure 14 souligne la différence des réponses obtenues par spectroscopie infrarouge selon les compositions chimiques des verres analysés. Le verre silicate (Si 100%), en pointillés fins, est la référence pour un verre de  $SiO_2$  pur. Le réseau n'est alors composé que d'oxygènes pontants avec une structure entièrement composée de tétraèdre  $Q^4$ . Deux massifs sont clairement identifiables :

- La région des basses fréquences entre 300 et 600  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée aux modes de déformations et d'élongations des liaisons (Si-O-Si). Cette liaison est présente dans les trois compositions de verre et ce massif apparaît sur les trois courbes.
- La région dans le domaine de fréquences comprises entre 750 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux élongations asymétriques des liaisons silicium-oxygène. C'est l'étude de cette région qui permettra de définir la présence ou non de  $Q^2$  et  $Q^3$ .

Pour une structure uniquement composée de  $Q^4$ , un pic fin et intense est observé aux alentours 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic à 800  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux modes de vibrations de déformations des  $Q^4$ . Les deux autres compositions de verre contiennent du sodium et du potassium. Les spectres des deux autres verres vont différer de par leur proportion différente d'espèces de type  $Q^2$  et  $Q^3$ . On observe clairement que la bande des  $Q^4$  est moins intense pour ces compositions et se confond avec celle des  $Q^3$  située à 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Celle des  $Q^2$  est visible à 950  $\text{cm}^{-1}$ . Les deux verres ont des signatures assez similaires. Cependant, le verre (Si 63%-Na 32%-K 5%) contient plus d'espèces alcalines dans sa composition. Sa proportion d'espèces  $Q^2$  va donc être plus importante que pour le verre (Si 67%-Na 33%) et la quantité de  $Q^4$  plus faible.

Ce type de technique vibrationnelle pourrait aussi permettre de montrer les changements de tétraèdres  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$  d'un réseau silicate après une expérience de polarisation thermique. Néanmoins, la profondeur analysée en spectroscopie infrarouge en réflexion dépasse l'ordre du micromètre. Cette information sera à prendre en compte lors de l'analyse des zones polarisées thermiquement de verres sodo-calciques qui ne dépassent pas souvent cet ordre de grandeur.

#### **2.4. Mouvements ioniques dans les verres sodo-calcique**

Plusieurs auteurs [Schafer2015], [Quiquempois2003] se sont intéressés à la modélisation et à la prévision du comportement des espèces cationiques mobiles lors d'un procédé de polarisation thermique. La compréhension des mouvements ioniques notamment dans la zone sub-anodique permet d'optimiser les paramètres expérimentaux et d'en contrôler la chimie ainsi que les mécanismes de restructuration de la matrice vitreuse.

### 2.4.1. Modélisation du système

Lors d'une expérience de polarisation thermique, l'effet couplé de l'augmentation de la tension et de l'application d'un champ électrique provoque la migration d'espèces ioniques au sein du verre. Dans les matériaux vitreux, plusieurs mécanismes de mobilité des ions au sein d'un verre ont été proposés en 1991 par Jean Philibert [Philibert1991]. Ce travail met en évidence le rôle prépondérant des lacunes (ou défauts existant dans la matrice) dans ces mouvements ioniques. Ces places vacantes dans la matrice sont les chemins les plus probables quant au déplacement des ions.

De par leurs différences de rayon et de charge ionique, les cations présents dans les verres sodo-calciques ne présentent pas tous la même capacité à se mouvoir au sein de la matrice.

La haute tension appliquée au système génère une différence de potentiel et un champ électrique qui entraînent les cations mobiles de l'anode vers la cathode. Ce phénomène met en jeu la capacité des cations mobiles à être entraînés par le champ électrique, c'est-à-dire, leurs mobilités au sein de la matrice.

Le flux généré par la tension appliquée lors de la polarisation thermique peut être décrit par :

$$\vec{J}_E = \mu C \vec{E}$$

Avec  $\vec{J}_E$  le vecteur flux champ électrique,  $\mu$  la mobilité de l'ion concerné,  $C$  sa concentration, et  $\vec{E}$  le champ électrique appliqué.

Le champ électrique va créer une zone de déplétion dans la région sub-anodique après le départ des espèces mobiles cationiques. Il existe entre cette zone et le matériau massif une zone tampon due à l'accumulation de ces espèces cationiques mobiles. Cette zone est le lieu d'un gradient de concentration qui est responsable d'une direction de flux de cations préférentielle (des régions les plus fortement concentrées aux régions les plus faiblement concentrées). Ce mécanisme est traduit par la loi de Fick:

$$\vec{J}_D = -D \vec{\nabla} C$$

→  
Avec  $J_D$  le vecteur flux de diffusion des cations concernés,  $D$  la constante de diffusion et  $C$  sa concentration ionique.

Ainsi, le flux des espèces mobiles peut être décrit par le vecteur flux total suivant:

$$\vec{J}_{\text{Total}} = \vec{J}_D + \vec{J}_E$$

C'est à dire 
$$\vec{J}_{\text{Total}} = -D\nabla C + \mu C E$$

L'équation de continuité de flux permet d'écrire:

$$\nabla \cdot \vec{J} = - \frac{\partial C}{\partial t}$$

En utilisant le formalisme mathématique utilisé ici [**petrov2012**] et en se limitant à une dimension, c'est-à-dire selon  $\vec{O}_x$ , on obtient l'équation de continuité:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial EC}{\partial x}$$

Avec  $C$  la concentration ionique de l'espèce concernée,  $D$  sa constante de diffusion,  $\mu$  sa mobilité et  $E$  le champ électrique appliqué.

La relation de Nernst-Einstein permet également d'écrire une équation reliant la constante de diffusion et la mobilité à une température donnée selon [**Brennand2002**]:

$$\mu = \frac{eD}{fK_B T}$$

Avec  $\mu$  la mobilité,  $e$  la charge électronique,  $D$  la constante de diffusion,  $f$  un facteur de correction,  $K_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Ainsi, il est établi que les paramètres expérimentaux de la température, du temps et du champ électrique influencent directement le comportement des cations mobiles lors de la polarisation thermique.

Dans le cadre d'un traitement de polarisation thermique, Petrov et al. [**Petrov2012**] ont mis en évidence l'équation suivante se rapportant aux espèces cationiques mobiles ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}^+$ ):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \mu_i \frac{\partial EC_i}{\partial x} \quad (\text{C}_i \text{ selon l'élément chimique})$$

Avec les conditions de polarisation thermique utilisées par Petrov et al. [Petrov2012] (150°C, 1,7 kV pendant 540 secondes en atmosphère ouverte), la modélisation des profils de concentration pour Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup> est donnée par la figure 15 :

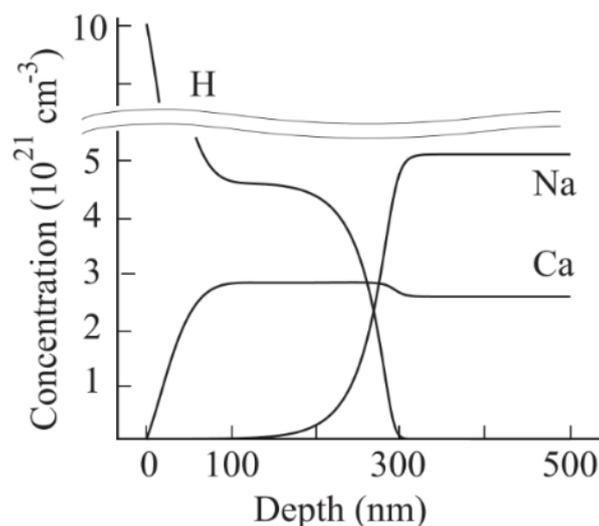


Figure 15: Résultats de la modélisation des profils en concentration en Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup>, lors d'une expérience de polarisation thermique en atmosphère ouverte. [Petrov2012]

La modélisation des profils en concentration des espèces mobiles cationiques permet d'appréhender leur comportement. Le calcium est peu mobile, tandis que le sodium lui migre jusqu'à 300 nm de profondeur. Il est compensé par les protons H<sup>+</sup> qui entrent dans la matrice vitreuse. L'évolution des courbes et l'aspect des pentes des profils de concentration permettent d'envisager l'influence des paramètres expérimentaux et donc d'optimiser le procédé. Un fort champ électrique suscite la migration des espèces mobiles. Cela provoque un effet d'accumulation représenté par une forte pente (ce que l'on observe pour le sodium entre 250 et 300 nm). La mobilité des cations mobiles est un paramètre prépondérant dans l'équation de continuité. Le temps d'expérience permet d'ajuster la diffusion des espèces mobiles au sein de la matrice.

L'incidence d'un tel traitement de polarisation thermique sur les propriétés mécaniques a été peu étudiée. L'utilisation de ces modèles présente également certaines limites. Seulement deux porteurs de charges, que sont le sodium et le calcium, sont considérés. Modéliser les autres cations mobiles (potassium et magnésium) rend le système d'équations très lourd à résoudre. De plus, les modèles mis en place ne tiennent pas compte

du comportement de l'oxygène et des électrons circulant en sens inverse. Ils mettent en jeu des paramètres expérimentaux initiaux (concentration initiale des espèces...) permettant de résoudre les différentes équations. Ces paramètres font souvent l'objet d'approximations car par exemple, les données de coefficients de diffusion de certaines espèces dans les verres sodo-calciques sont difficiles à obtenir.

## Conclusion sur la polarisation thermique des verres sodo-calciques

La modification de la chimie de surface des verres sodo-calciques par polarisation thermique est un procédé complexe qui met en jeu plusieurs mécanismes de recombinaison au sein de la matrice vitreuse.

Les techniques actuelles de caractérisation ne permettent pas d'avoir une vision complète de la zone sub-anodique. Seuls les profils de concentration en profondeur du sodium et du calcium sont généralement traités. Une technique de caractérisation de surface couplant décapage ionique et spectroscopie d'émission (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy ou GD-OES) permettra dans la suite de cette étude, d'obtenir les profils de concentration des espèces chimiques du verre sodo-calcique.

Le contrôle des paramètres expérimentaux est prépondérant dans la maîtrise du procédé. L'atmosphère de travail joue un rôle déterminant dans la nature des mécanismes de recombinaison. Dans le but d'obtenir un matériau le plus proche de  $\text{SiO}_2$  en surface, il apparaît nécessaire de contrôler les différents paramètres expérimentaux (temps, tension appliquée, température et atmosphère de travail). Ce sera un des objectifs du chapitre 2.

Une analyse systématique des différents paramètres expérimentaux mettra en évidence l'impact du procédé de polarisation thermique sur la chimie de surface des verres. Les différents profils de concentration permettront d'effectuer une corrélation entre la structure obtenue après polarisation thermique et les propriétés mécaniques. Ces travaux permettront de relier l'influence du procédé et sa modification de la chimie de surface à l'amélioration et l'optimisation de les propriétés mécaniques des verres sodo-calciques, ce qui n'est pas vraiment abordé dans la littérature à ce jour.

Les modélisations mises en œuvre dans la littérature, permettent d'effectuer une corrélation entre les aspects expérimentaux et théoriques. Les profils obtenus rendent globalement bien compte de la migration des espèces mobiles. Néanmoins, à cause de plusieurs approximations, les systèmes d'équations mathématiques actuels ne permettent pas de prendre en compte l'ensemble des phénomènes du système. Cet aspect numérique nécessite de nombreuses données expérimentales afin de résoudre les systèmes d'équations différentielles et ne sera pas développé au cours de ces travaux de thèse.

### 3. Dépôt d'un revêtement protecteur multifonctionnel

L'autre approche envisagée dans cette étude, dans le but d'obtenir un matériau aux propriétés similaires à  $\text{SiO}_2$ , est d'élaborer un revêtement protecteur directement à la surface du verre. Le  $\text{SiO}_2$ , sous forme de couche mince intercalée entre le verre sodo-calcique et le milieu extérieur, est un matériau barrière capable à la fois de protéger et renforcer la surface du verre.

#### 3.1. Sélection du procédé de dépôt

Les principales voies de dépôts d'une couche mince pour le matériau  $\text{SiO}_2$  sont les suivantes :

- le dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- le dépôt physique en phase vapeur (PVD),
- la voie sol-gel.

#### Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD :

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste en l'obtention d'un solide à la surface d'un substrat à partir de différentes réactions chimiques en phase gazeuse. Le substrat placé dans l'enceinte est exposé à un ou plusieurs précurseurs (selon le matériau désiré) introduits en même temps que les gaz réactifs. Ils vont réagir à la surface du substrat pour former une couche mince du matériau souhaité (Figure 16).

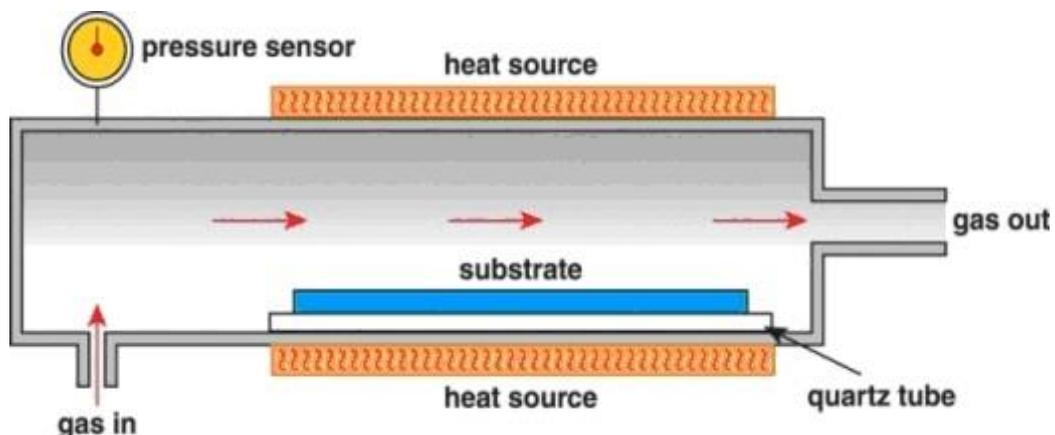


Figure 16: Schéma de principe du fonctionnement d'une enceinte CVD [StreamChemical]

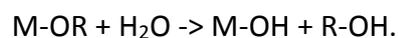
Le procédé de CVD est une voie de dépôt qui permet d'effectuer des couches minces denses et uniformes avec une pureté satisfaisante.

Néanmoins, cette méthode présente plusieurs inconvénients quant à son application pour le dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> sur un verre sodo-calcique. Outre le prix de l'équipement (enceinte, système d'injection et de contrôle des gaz) qui n'est pas négligeable, les techniques de dépôts chimiques en phase vapeur nécessitent des précurseurs spécifiques pour obtenir une couche mince de composition homogène. Les précurseurs utilisés sont relativement onéreux. De plus, lors du fonctionnement du procédé CVD, les dépôts se font à des températures très élevées souvent incompatibles avec l'utilisation d'un substrat de verre sodo-calcique. Afin de résoudre cette difficulté, des techniques de CVD assistées (par exemple, assistées par plasma), permettent de diminuer la température de travail du substrat mais sont encore plus onéreuses et ne permettent pas d'éliminer des réactions parasites susceptibles de se former à basse température. Cette voie n'est donc pas la plus adéquate pour l'application que l'on souhaite développer.

#### **La voie sol-gel :**

C'est un procédé d'élaboration de réseaux d'oxydes par des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires. Il se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

Le but de la phase d'hydrolyse est d'obtenir une fonction M-OH à partir d'une fonction M-OR, (Où M est un métal et OR un groupement alcoxyde) par la réaction suivante :



La solution obtenue est un sol.

L'étape de condensation permet de passer de M-OH à M-O-M par une réaction d'oxolation. Un gel est alors formé.



Une phase de séchage (qui induit un rétrécissement du volume et peut causer l'apparition de craquelures) permet d'évaporer l'eau et l'alcool restant et de former le matériau final.

La voie sol-gel est la plus simple à mettre en œuvre rapidement. Elle ne nécessite pas d'équipement lourd. Elle n'est pas encore beaucoup répandue dans l'industrie. Le prix des précurseurs alcoxydes utilisés ainsi que les temps relativement longs de synthèse et séchage expliquent le fait que la voie sol-gel n'est pas compétitive pour la production de fort tonnage de verre. En effet, il peut parfois s'écouler plusieurs jours avant que la phase de séchage soit terminée. Cela représente un inconvénient majeur dans le cadre d'une application industrielle.

De plus, il est difficile lors d'un dépôt en voie sol-gel d'obtenir des épaisseurs importantes. Les dépôts ne dépassent que rarement les 100 nm en épaisseur.

Il faut donc recommencer les étapes du processus pour obtenir une épaisseur suffisante. A chaque phase de séchage, la possibilité d'apparitions de craquelures **[Wright 2000]** à cause de l'évaporation de l'alcool menace d'endommager la qualité de la surface **[Tiwari2012]**. L'augmentation du nombre d'étapes (ainsi que des temps à respecter entre les étapes) et donc du nombre de recuits qu'il est nécessaire d'effectuer, peut se révéler chronophage.

D'autre part, il est difficile d'obtenir un bon état de surface de la couche mince à cause de la phase de séchage. Si cette phase n'est pas effectuée efficacement, la présence de liaisons hydroxyls à la surface du revêtement engendrera des propriétés de surface différentes de celles souhaitées.

Le nombre élevé d'étapes, la maîtrise approximative de la composition de la couche mince et l'aspect chronophage du procédé ne permettent pas de considérer cette voie comme satisfaisante.

### **Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) : le cas de la pulvérisation cathodique :**

La pulvérisation cathodique par PVD est une méthode classique de dépôt de couches minces. Dans cette étude, on se limitera au cas de la pulvérisation cathodique. Dans une enceinte, où un gaz plasmagène est introduit, (généralement de l'argon), une différence de potentiel entre la cible, placée à la cathode, et les parois de celle-ci conduit à la création d'un plasma. Sous l'effet d'un champ électrique, les ions d'argon sont accélérés et percutent la cible matériau (figure 17). Lors du choc, des particules de la cible sont arrachées et vont venir se déposer sur le substrat placé en face de la cible. Une couche mince se forme. De l'oxygène

peut être introduit dans l'enceinte pour travailler avec des cibles métalliques en atmosphère réactive afin de former des oxydes.

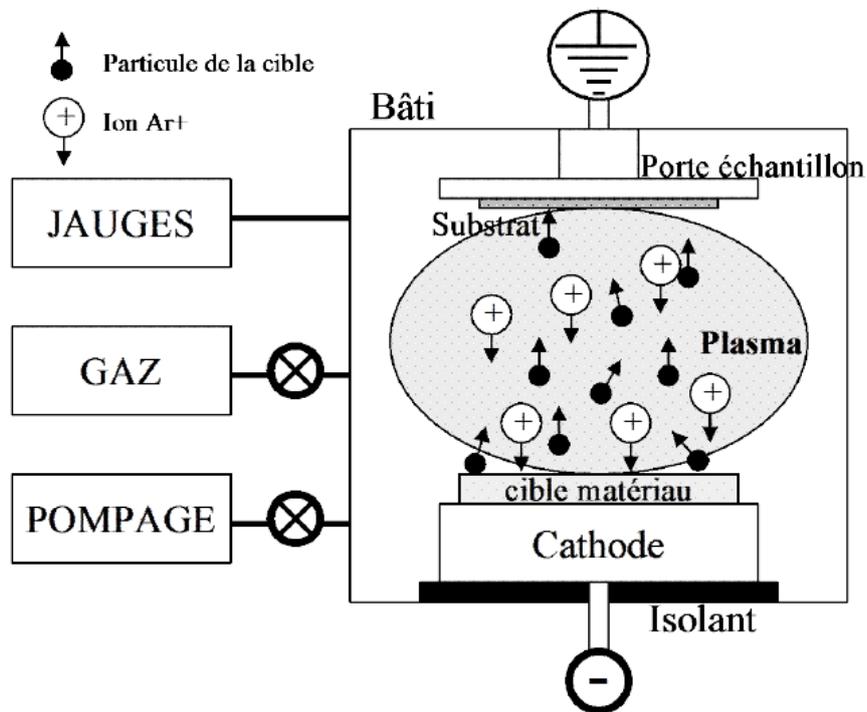


Figure 17: Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique [Defay1999]

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt classique très répandue dans le milieu industriel. Son emploi nécessite un équipement relativement coûteux (enceinte, système de pompage) garantissant un vide important ( $10^{-7}$  mbar) au sein de l'enceinte de dépôt.

Les méthodes de dépôt par pulvérisation cathodique sont très appréciées par le milieu industriel pour la qualité et la pureté des revêtements obtenus. Elles garantissent une bonne stœchiométrie et une maîtrise de la composition des couches minces [Tiwari2012]. Cette technique permet de travailler à des températures compatibles avec la plupart des substrats et notamment, avec les verres sodo-calciques. Les vitesses de dépôts sont rapides, de l'ordre de la centaine de nanomètres par heure pour des oxydes comme  $\text{SiO}_2$  [Jeong2004]. La maîtrise des différents paramètres (distance-substrat-cible, contrôle précis des pressions des gaz introduits, température...) rend le procédé parfaitement reproductible et assure une fiabilité sur le plan industriel.

Les enceintes de dépôts de pulvérisation cathodique sont équipées de systèmes de canons à ions permettant d'effectuer des pré-traitements de surface (rupture de liaisons en surface) améliorant l'adhésion de la couche mince sur le substrat. La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt permettant d'atteindre d'excellentes qualités de couches minces composées de matériaux très durs comme  $\text{SiO}_2$  (maîtrise de la stœchiométrie, pureté, bonne transparence, très bonne adhésion et affinité chimique avec le verre sodo-calcique). C'est ce procédé qui sera utilisé pour mettre en forme les revêtements protecteurs sur les verres sodo-calciques dans cette étude.

Il existe plusieurs modes de pulvérisation cathodique:

- La polarisation en courant direct (DC) utilisée principalement pour des matériaux conducteurs (et donc des cibles métalliques).

- La polarisation en radio-fréquence (RF). Cette voie est employée pour les matériaux isolants comme les oxydes (en particulier  $\text{SiO}_2$ ) car elle permet d'évacuer les charges qui viennent s'accumuler au niveau de la cible à pulvériser.

- La polarisation pulsée. Le matériau est pulvérisé par des particules beaucoup plus énergétiques que dans le cas du DC ou RF mais dans des intervalles de temps (impulsions) très courts (de l'ordre de la microseconde). Cela permet d'éviter l'échauffement de la cible.

#### **3.1.2.1. Couche mince de $\text{SiO}_2$**

Afin de former une couche mince de  $\text{SiO}_2$ , il est possible d'utiliser une cible  $\text{SiO}_2$ , avec une atmosphère réactive ou non, où une cible métallique de Si et de travailler en atmosphère réactive, comme une atmosphère contenant de l'oxygène  $\text{O}_2$ . Les dépôts de couches minces sur les verres sodo-calciques réalisés avec une cible de  $\text{SiO}_2$  présentent une meilleure stœchiométrie et des vitesses de dépôts plus importantes [Jun2005].

Les travaux présentés illustrent l'impact de l'atmosphère de travail sur les propriétés optiques et sur la microstructure du revêtement de  $\text{SiO}_2$ .

La température de cristallisation étant très haute, aux alentours de  $1200^\circ\text{C}$ , la silice étudiée est la plupart du temps amorphe.

Les épaisseurs des revêtements ne doivent pas excéder 1  $\mu\text{m}$  pour éviter les problèmes de délamination et de contraintes résiduelles. La figure 18 montre qu'avec un revêtement de  $\text{SiO}_2$  de 900 nm d'épaisseur, quel que soit le pourcentage d'oxygène utilisé pendant le dépôt, la transmittance est conservée dans le domaine de longueur d'onde du visible.

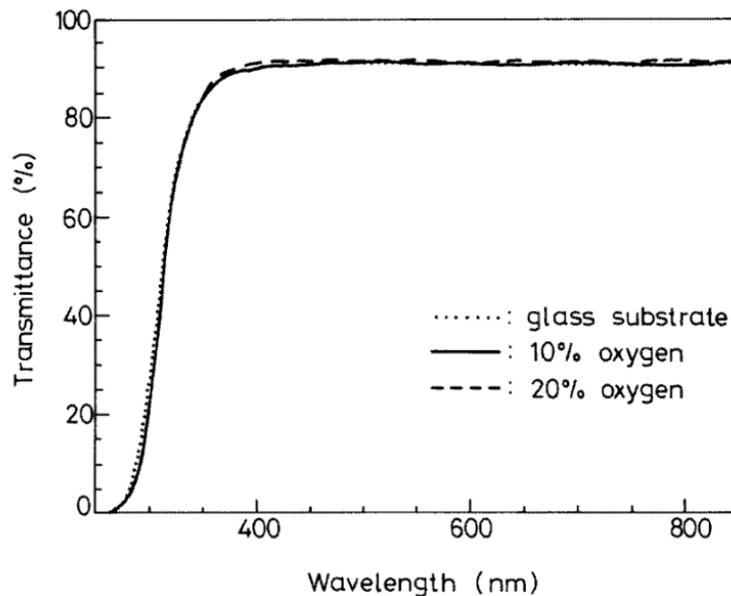


Figure 18: Transmittance de couches minces de  $\text{SiO}_2$  (900 nm) élaborées en atmosphère réactive pour différents pourcentages d'oxygène [Wu1996]

Le pourcentage d'oxygène au-delà d'une quantité supérieure à 10%, n'a qu'une très faible influence sur les propriétés optiques de la couche mince de  $\text{SiO}_2$ . En revanche, une trop grande quantité d'oxygène lors du dépôt peut abaisser considérablement la vitesse de dépôt de la couche mince.

De manière générale, les nombreux paramètres (puissance de la cible, température de travail, distance cible/substrat, composition de l'atmosphère...) de la pulvérisation cathodique magnétron réactive, ont une influence sur la microstructure des revêtements obtenus et leurs propriétés physico-chimiques.

Jeong et al. ont montré l'influence de la composition de l'atmosphère et plus particulièrement du pourcentage d'oxygène. Un impact direct sur la microstructure de la couche mince de  $\text{SiO}_2$  déposée à partir d'une cible de  $\text{SiO}_2$  est visible avec la mise en évidence d'un changement de rugosité associé à un changement de la morphologie des microstructures (figure 19).

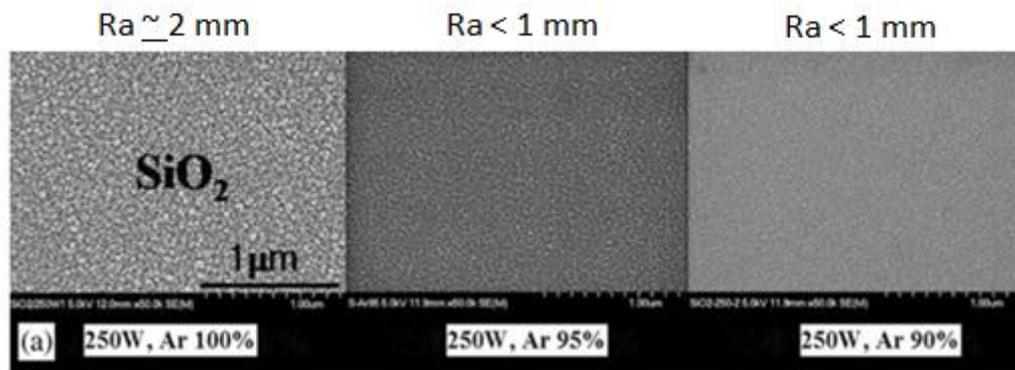


Figure 19 : Images MEB de la morphologie de la surface d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> (100 nm) élaborée avec des ratios O<sub>2</sub>/Ar différents et les rugosités moyennes mesurées pour différents ratios O<sub>2</sub>/Ar [Jeong2004]

En partant d'une cible céramique de SiO<sub>2</sub> [Jeong2004], l'ajout d'oxygène dans le milieu réactif permet de diminuer la rugosité de la surface et d'obtenir une surface plus lisse, favorable pour les applications optiques.

Même en portant la température du substrat à 400°C, les couches minces de SiO<sub>2</sub> présentent une structure amorphe car elles ne cristallisent qu'à très hautes températures (supérieures à 1200°C). L'indice de réfraction mesuré se situe en moyenne à  $n = 1,48$  à 633 nm [Wang1999] valeur similaire à celle de l'indice théorique de la silice amorphe (1,46 à 643 nm). C'est un moyen de s'assurer de la nature du matériau déposé.

### 3.2. Etude du composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs matériaux transparents dans le visible possédant des propriétés photocatalytiques parmi lesquels: SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO. Ces oxydes sont caractérisés (tableau 2) par l'énergie de leur bande interdite.

Pour être un photocatalyseur performant, le matériau sélectionné doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Etre photoactif,
- ✓ Etre en mesure d'être excité en présence de rayonnements UV/visible,
- ✓ Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- ✓ Etre peu couteux et non toxique.

| Matériaux                        | Bande interdite (eV) | λ activation (nm) |
|----------------------------------|----------------------|-------------------|
| <b>SnO<sub>2</sub></b>           | <b>3,6</b>           | <b>318</b>        |
| <b>ZnO</b>                       | <b>3,2</b>           | <b>387</b>        |
| <b>TiO<sub>2</sub> (rutile)</b>  | <b>3,0</b>           | <b>413</b>        |
| <b>TiO<sub>2</sub> (anatase)</b> | <b>3,2</b>           | <b>387</b>        |

Tableau 2: Matériaux photocatalytiques, énergies des bandes interdites associées et longueur d'onde minimale d'activation correspondante [Fassier2009]

Le SnO<sub>2</sub> présente une bande interdite très importante mais sa longueur d'onde d'activation, c'est-à-dire la longueur d'onde minimale d'activation (318 nm), ne permet pas une excitation importante par les rayonnements du soleil. Elle est alors insuffisante pour générer suffisamment de paires électron-trou nécessaires pour bénéficier d'une activité photocatalytique performante. Les travaux de Fassier et al. [Fassier2009] mettent également en évidence qu'un oxyde ZnO peut s'avérer une bonne alternative par rapport au TiO<sub>2</sub> (en phase anatase) qui reste très largement le photocatalyseur le plus utilisé dans l'industrie.

Les phases anatase et rutile du  $\text{TiO}_2$  ont des bandes interdites relativement proches (respectivement 3,2 et 3,0 eV). Plusieurs études ont montré que c'est la phase anatase qui présente la meilleure activité photocatalytique [Ding2000][Diebold2003]. La forme de la phase cristalline d'anatase et l'agencement de ses atomes, permettent une plus grande surface d'adsorption lors du procédé de photocatalyse vis-à-vis des groupements hydroxyls et aqueux que pour la phase rutile. La surface spécifique du rutile est plus faible que celle de l'anatase. Dans son étude, Fassier et al. [Fassier2009] comparent l'activité photocatalytique de plusieurs revêtements oxydes comme  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  et les phases rutile et anatase du  $\text{TiO}_2$ . Concernant les deux phases cristallographiques du dioxyde de titane, une poudre commerciale d'anatase est mélangée avec de l'eau avant d'être pulvérisée comme un spray à la surface d'un substrat d'alumine. Plusieurs traitements thermiques sont alors effectués afin d'obtenir la phase du rutile (pour des températures comprises entre 850 et 1050°C). Ce traitement thermique a pour conséquence d'augmenter la taille des grains du dioxyde de titane (environ 150 nm pour l'anatase contre 1050 nm pour le rutile). Les surfaces spécifiques des deux matériaux sont respectivement, 10,7 et 1,39  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les tailles de grains des oxydes de  $\text{ZnO}$  et  $\text{SnO}_2$  sont données avec respectivement 336 et 165 nm pour des surfaces spécifiques de 3,3 et 5,4  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette étude permet de mettre en évidence les très bonnes performances catalytiques de l'anatase vis-à-vis du rutile.

La phase anatase du  $\text{TiO}_2$  peut voir son activité photocatalytique optimisée. En effet, la référence dans le milieu industriel de la photocatalyse est le photocatalyseur Degussa P-25 qui est un mélange des phases anatase et rutile (75%-25%). Les bonnes propriétés de photocatalyse, son inertie biologique et chimique et son faible coût font du  $\text{TiO}_2$  et notamment la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  un composant de choix pour effectuer avec  $\text{SiO}_2$  un revêtement composite multifonctionnel.

### 3.2.1. Les phases cristallines du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane présente de nombreux avantages. Outre son prix très accessible et intéressant pour une application de gros volumes, il possède une bonne stabilité chimique. Beaucoup d'études ont été effectuées sur le dioxyde de titane, notamment dans le domaine des semi-conducteurs. Le dioxyde de titane possède principalement 3 phases cristallines: l'anatase, la phase rutile et la brookite. Seules les phases rutiles et anatase seront étudiées ici.

La phase rutile : la maille élémentaire est quadratique. Elle peut être représentée par un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont 1 site octaédrique sur 2 est occupé par un ion  $Ti^{4+}$  (figure 20). C'est la forme la plus dense et la plus stable aux hautes températures. Son indice de réfraction est de 2,60 à 413 nm et l'énergie de sa bande interdite est à 3 eV.

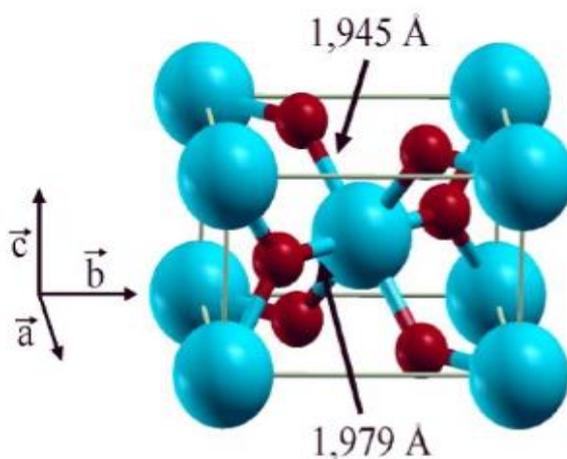


Figure 20: Structure tétraédrique de la phase rutile  $TiO_2$  (Ti en bleu, O en rouge)

La phase anatase : Elle présente une structure quadratique avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers (figure 21). La structure anatase présente des liaisons légèrement plus courtes que la phase rutile. Elle a une bande interdite à 3,2 eV et un indice de réfraction à 2,56 à 387 nm. Elle est formée à des températures plus basses que le rutile.

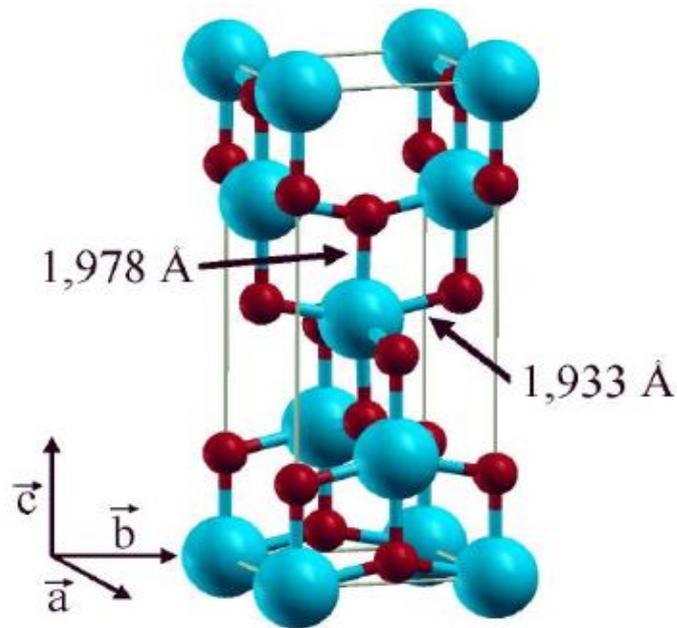


Figure 21: Structure tétraédrique de la phase anatase  $\text{TiO}_2$  (Ti en bleu, O en rouge)

### 3.2.2. Propriétés de photocatalyse du dioxyde de titane

L'effet photocatalytique du dioxyde de titane a été largement étudié ces dix dernières années [Moongraksathum2016][Ren2013]. Il permet de dégrader des impuretés organiques à son contact. Le dioxyde de titane est très souvent employé pour ses propriétés photocatalytiques pour des applications industrielles de dépollution de liquides (désinfection et élimination de virus, bactéries et micro-organismes) ou de décontamination de l'air (élimination des oxydes d'azotes  $\text{NO}_x$  dans le bâtiment).

Le processus de photocatalyse repose sur l'absorption par un photocatalyseur tel le  $\text{TiO}_2$ , d'un rayonnement lumineux ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite. Elle entraîne le passage d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) créant ainsi une paire « électron-trou ». Le trou noté généralement  $\text{h}^+$  est le lieu des phénomènes d'oxydation alors que l'électron  $\text{e}^-$  participe aux réactions de réduction. Ce principe est schématisé figure 22.

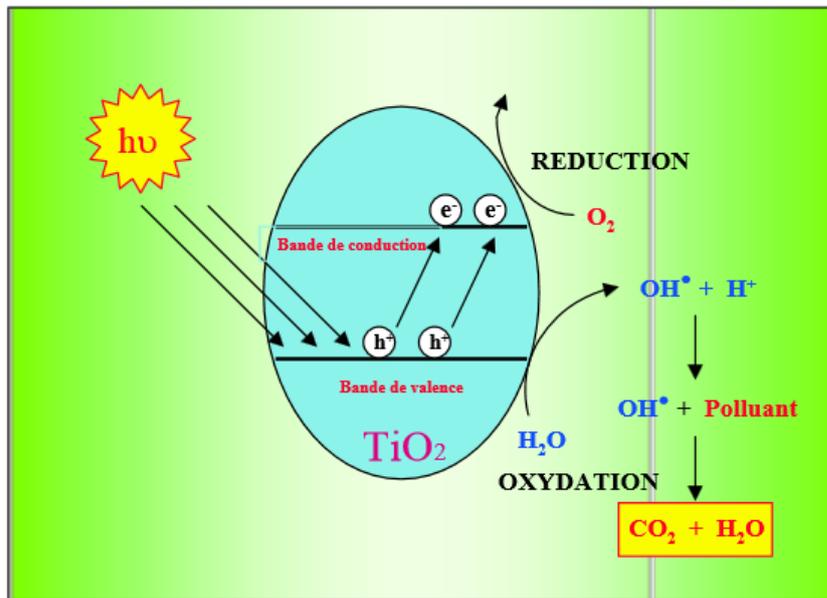
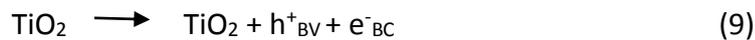
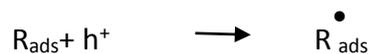
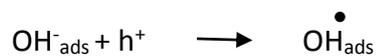
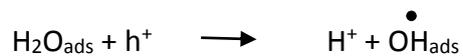


Figure 22: Schéma de principe de la photocatalyse en surface d'une particule de  $\text{TiO}_2$  soumis à un rayonnement d'énergie  $E > E_g(\text{TiO}_2)$  [Ameta1999]

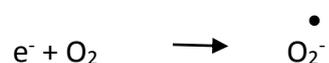
Cette réaction peut être notée comme suivant :



Les trous  $h^+$  réagissent en surface avec des donneurs d'électrons comme l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  ou les produits organiques adsorbés à la surface (notés R) selon les réactions suivantes (• représente les radicaux, espèces possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur la couche externe):



Les électrons  $e^-$  présents dans la bande de conduction réagissent alors avec des accepteurs d'électrons comme le dioxygène selon:



La dégradation des polluants se fait par la réaction suivante [Zuo2014]:



C'est pourquoi, la recombinaison des paires trous/électrons limite l'efficacité de la photocatalyse.

Dans la littérature, l'activité photocatalytique d'une couche mince sur un substrat de verre est quantifiée à partir des résultats de l'expérience du bleu de méthylène, utilisé ici comme polluant organique. Le verre revêtu est immergé dans une cuve en quartz contenant une solution de bleu de méthylène diluée dans de l'eau. Cette cuve est irradiée par des rayonnements UV. L'absorbance de la solution est ensuite mesurée toutes les 20 minutes [Zuo2014].

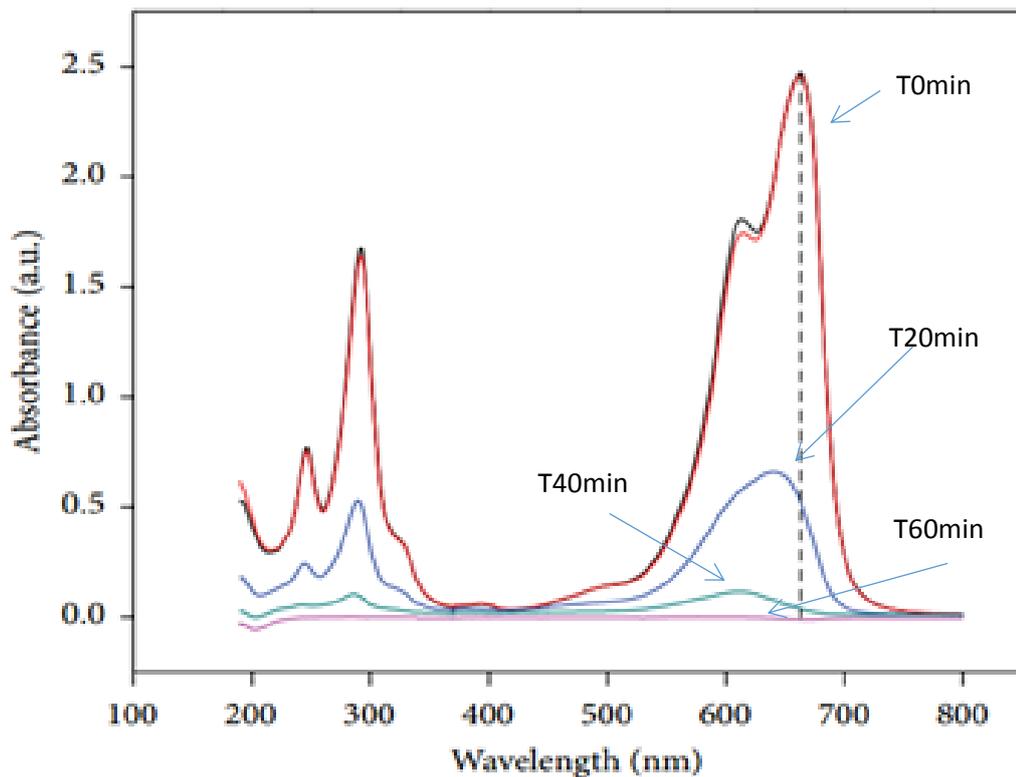


Figure 23: Evolution du Spectre d'absorption UV d'une poudre de  $\text{TiO}_2$  anatase immergée dans du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde [Zuo2014]

La figure 23 montre des mesures d'absorbance de la solution de bleu de méthylène (35 ppm) mise en contact avec des particules de  $\text{TiO}_2$  après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  pour différents temps d'irradiation. Plus le temps d'irradiation est important, plus le pic présent à

664 nm du spectre du bleu de méthylène diminue. Cela met en évidence l'efficacité de la photocatalyse du dioxyde de titane par la dégradation du bleu de méthylène après absorption de rayonnements UV [Zuo2014].

### 3.2.3. Propriétés physico-chimiques du composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

La mise en forme d'un matériau composite par voie PVD est délicate. Les matériaux SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> ont des propriétés physico-chimiques différentes. D'un point de vue du procédé, leurs rendements de pulvérisation ne sont pas les mêmes.

Il est nécessaire de contrôler et d'optimiser les paramètres expérimentaux afin de maîtriser la microstructure du revêtement pour former la phase cristalline d'anatase. Différents ratios Si/Ti influenceront sur les propriétés globales de la couche mince obtenue tant au niveau optique que mécanique.

Par exemple, la taille des cristallites de la phase anatase du TiO<sub>2</sub> devra être contrôlée. En effet, les cristaux ne doivent pas avoir une taille supérieure à la longueur d'onde de la lumière. Plus généralement, ils ne devront pas excéder 40 nm pour permettre une bonne transparence dans le domaine de longueur d'onde du visible.

Un autre challenge consiste à maîtriser les phases cristallographiques du TiO<sub>2</sub> synthétisées. La diffraction des rayons X des couches minces d'un composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> permet de vérifier la présence d'une phase cristalline et d'en préciser la nature (anatase ou rutile) (Figure 24).

Plusieurs couches minces du composites SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ont été préparées par voie sol-gel avec différents ratios allant de 0 à 10 (ceux présents sur la figure 24 représentent le pourcentage de SiO<sub>2</sub> dans le composite) [Ren2012] par précipitation puis analysées par diffraction des rayons X afin de valider la présence d'anatase ou de rutile. Aucun pic de SiO<sub>2</sub> n'apparaît dans les diffractogrammes de la figure 24. La silice SiO<sub>2</sub> obtenue est entièrement amorphe.

Un traitement thermique à 650°C pendant 3 heures permet d'obtenir la phase cristallisée anatase du TiO<sub>2</sub>. Plus le pourcentage massique de SiO<sub>2</sub> augmente (passant de 2,5%

à 10%) plus les pics caractéristiques de l'anatase et du rutile sont faibles en intensité (figure 24).

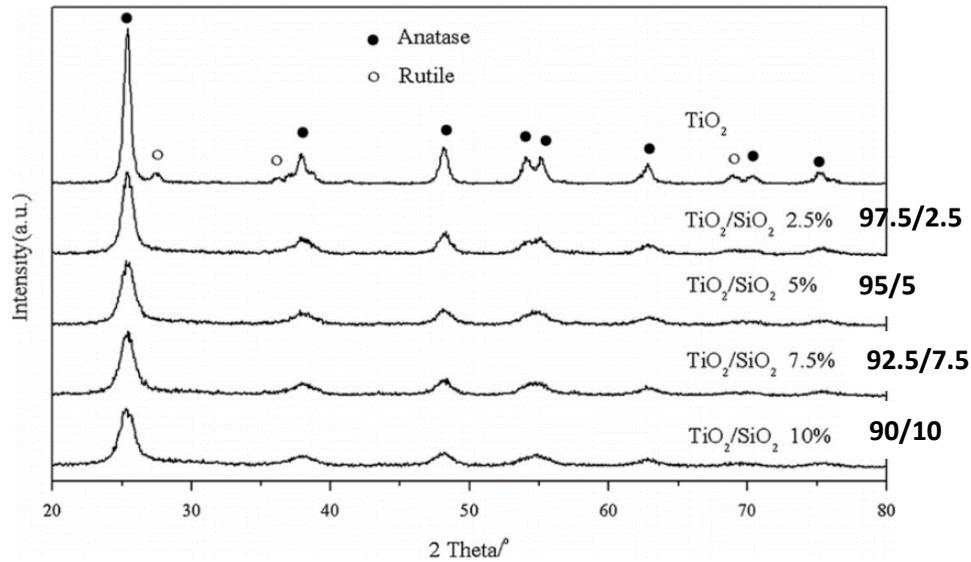


Figure 24: Diffractogramme des rayons X de composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pour des pourcentages de SiO<sub>2</sub> variant de 0 à 10% après traitement thermique à 650°C pendant 3h [Ren2012]

Le tableau 3 regroupe les différentes caractéristiques microstructurales (composition, taille des grains et surface spécifique) des composites SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> de la figure 24. Seul le matériau composé uniquement de TiO<sub>2</sub> est un mélange de 96% de la phase anatase et 4% de rutile. Les autres matériaux sont composés uniquement d'anatase.

| Composition                             | Anatase (%) | Rutile (%) | Taille grain (nm) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |
|---|-------------|------------|-------------------|--|
| TiO <sub>2</sub>                        | 96          | 4          | 12,5              | 75                                     |
| TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 2,5% | 100         | 0          | 10,8              | 121                                    |
| TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 5%   | 100         | 0          | 9                 | 156                                    |
| TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 7,5% | 100         | 0          | 7,8               | 164                                    |
| TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 10%  | 100         | 0          | 6,4               | 180                                    |

Tableau 3 : Caractéristiques des microstructures pour différents taux de SiO<sub>2</sub> [Ren2012]

La composition de la couche mince et notamment la proportion de chaque élément modifie également les propriétés optiques globales (transmittance et indice de réfraction) de la couche mince.

La microstructure et la morphologie des couches minces évoluent également en fonction de la composition de ces dernières (figure 25).

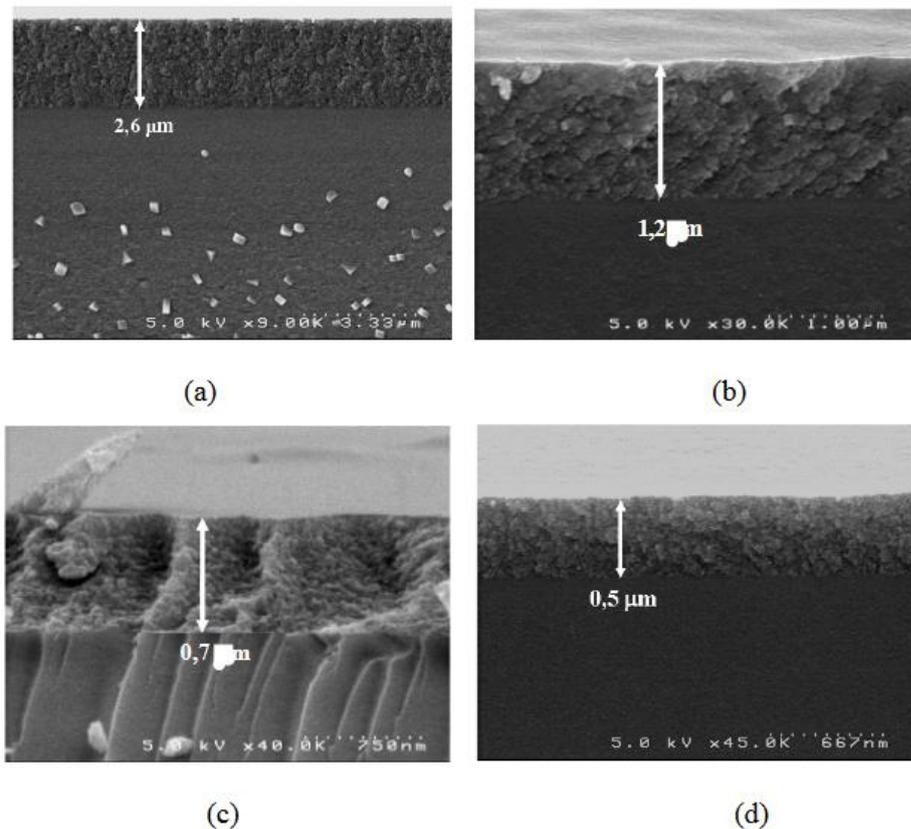


Figure 25: Evolution des morphologies et microstructures des revêtements pour des ratios  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  différents  
(a) 45Ti (b) 60Ti (c) 70Ti (d) 80Ti [Bosc2007]

Ces couches minces de composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  par voie sol-gel présentent un bon état de surface après un traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  sans craquelures ni délamination. L'augmentation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  dans la composition des couches minces mixtes n'entraîne pas une perte d'adhésion au substrat. Néanmoins, des tests mécaniques d'indentation ou de rayures (permettant d'évaluer l'adhérence au substrat) permettraient de déterminer les propriétés mécaniques globales du verre.

L'effet photocatalytique de couches minces de composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (phase anatase) réalisées par voie sol-gel est représenté sur la figure 26. [Moongraksathum2016]

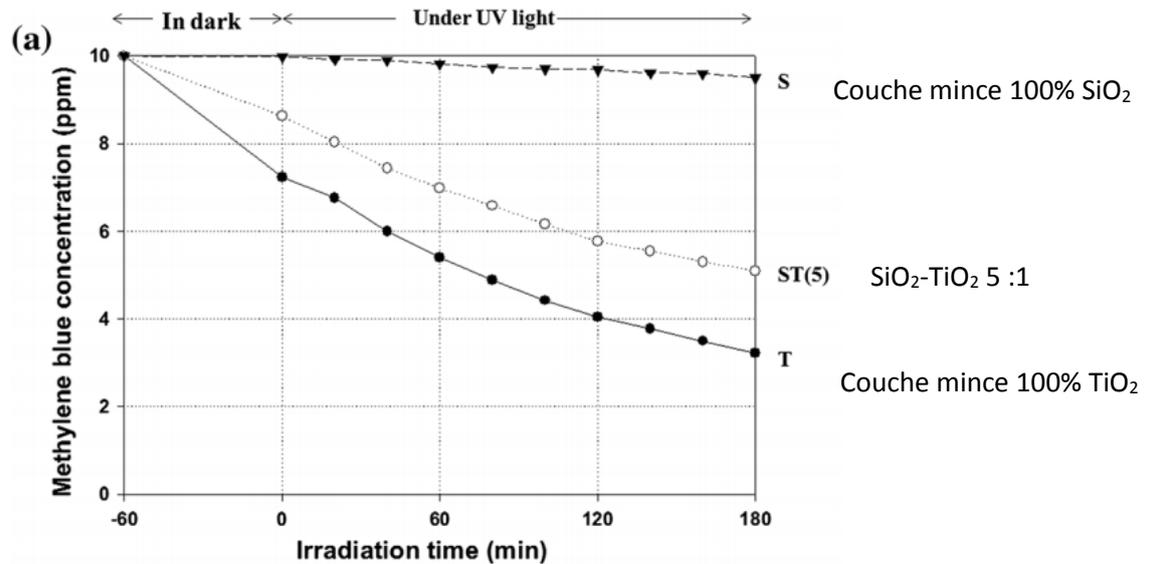


Figure 26 : Mesure de la dégradation du bleu de méthylène d'une solution après tests de photocatalyse de couches minces de composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [Moongraksathum2016]

La figure 26 montre l'évolution de la concentration du bleu de méthylène après contact avec ces couches minces et irradiation de rayonnements UV. S représente un film de SiO<sub>2</sub>, T un film de TiO<sub>2</sub> et ST(5) un film composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> avec un ratio 5:1 [Moongraksathum2016]. La concentration en bleu de méthylène est évaluée toutes les 20 minutes par spectrophotométrie d'absorption UV-VIS. Les résultats obtenus sur le matériau composite se situent entre les résultats des couches minces pures de SiO<sub>2</sub> (notée S sur la figure 26) et de TiO<sub>2</sub> (notée T). Le film de SiO<sub>2</sub> ne présente pas d'activité photocatalytique tandis que le film de TiO<sub>2</sub> en présente une plus proche de celle de TiO<sub>2</sub> seul. L'activité photocatalytique du composite SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> n'est selon la figure 26, pas directement proportionnelle à la quantité de dioxyde de titane dans la composition du composite. La composition (et donc de la proportion entre les deux matériaux SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>) de la couche mince a une influence directe sur les propriétés de photocatalyse du matériau.

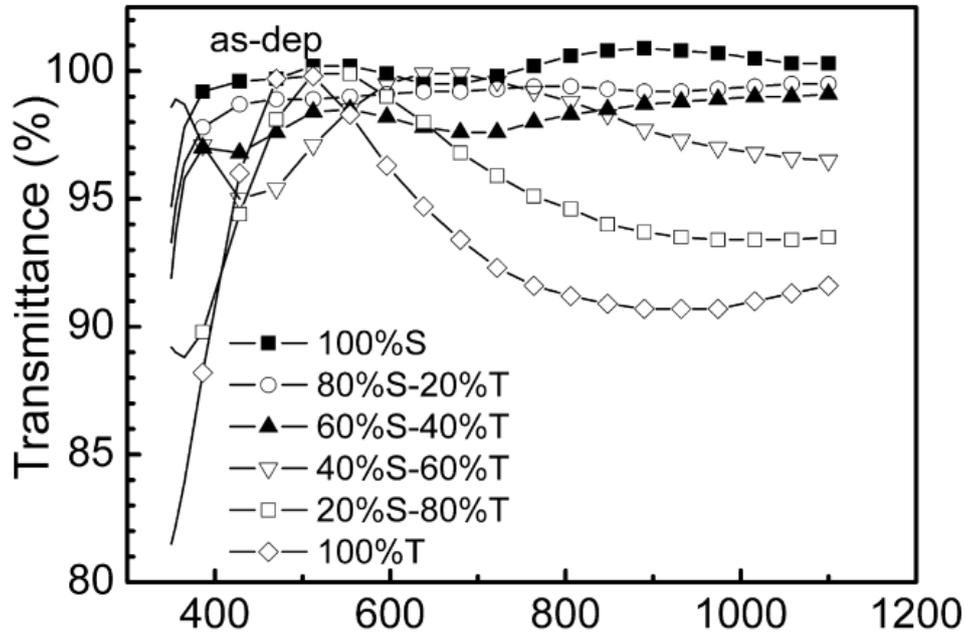


Figure 27 : Transmission optique de différents revêtements de 320 nm de composition  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  préparés par sol-gel [Li-Ian2005]

La figure 27 montre l'effet de différents ratios  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sur la transmittance globale de la couche mince composite sur un verre borosilicate [Li-Ian2005]. Ces revêtements mis en forme par voie sol-gel présentent une épaisseur de 320 nm chacun. Ils ont subi un traitement thermique à  $700^\circ\text{C}$  afin d'obtenir la phase anatase cristallisée du dioxyde de titane. Dans le domaine de longueur d'onde de 400 nm à 1000 nm, des interférences apparaissent, traduites par des oscillations sur les courbes. Plus le pourcentage de dioxyde de titane est important et plus celles-ci sont prononcées.

Ce phénomène est visible à cause de la différence d'indice de réfraction entre la couche mince et le substrat mais également à cause de l'épaisseur du revêtement. En effet, en considérant le cas du 100%  $\text{TiO}_2$  (courbe losange sur la figure 27), un rayon lumineux va être réfléchi à l'interface entre l'air et le verre, puis réfléchi lors du passage de l'interface entre le verre et la couche mince de dioxyde de titane. Ce principe est représenté par le modèle d'interféromètre de Fabry-Pérot figure 28.

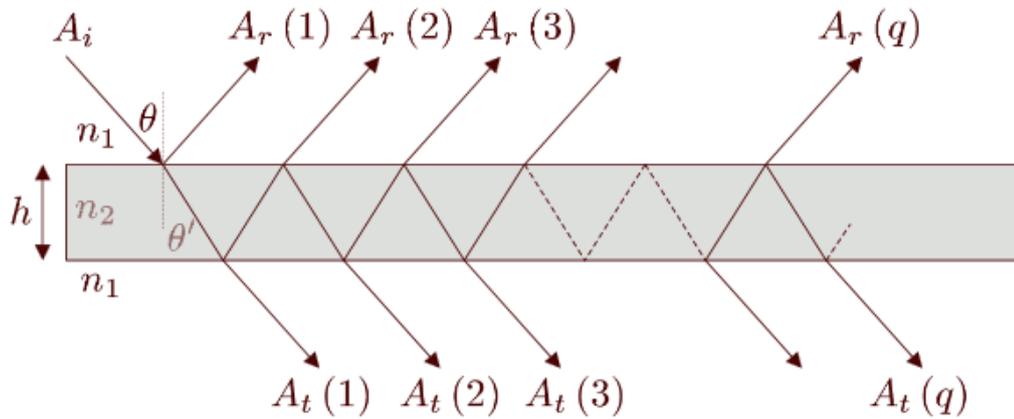


Figure 28 : Modèle de l'interféromètre Fabry-Perot

C'est ce phénomène qui est observé lors de mesures de transmittance des couches minces dans le visible avec de multiples réflexions. Lorsqu'un rayon lumineux traverse une couche mince, les rayons issus de la couche sont déphasés entre eux, ce qui entraîne l'apparition d'interférences.

L'épaisseur des couches minces et l'indice de réfraction interviennent également dans l'amplitude des courbes de transmittance observées à travers le déphasage  $\Delta\varphi$  des rayons lumineux, donné par la formule suivante:

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} n h$$

Avec  $\Delta\varphi$ , le déphasage,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $n$  l'indice de réfraction de la couche mince ( $n = n_2$  sur la figure 28) et  $h$  l'épaisseur de la couche mince.

## Conclusion sur le dépôt d'un revêtement multifonctionnel

De manière générale, les couches minces composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  sont utilisées comme revêtement sur substrat de verre pour leurs propriétés de photocatalyse. Elles trouvent leur application dans les vitrages des bâtiments pour résoudre les problématiques de nettoyage. Les résultats mis en évidence dans la littérature, permettent d'entrevoir un fort potentiel des matériaux composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  pour l'application souhaitée.

Dans la suite de notre étude, nous proposons de mettre en forme ces matériaux composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  par pulvérisation cathodique réactive. L'étude portera sur les propriétés physico-chimiques et la durabilité chimique de tels matériaux.

La maîtrise des différents paramètres expérimentaux intervenant dans le procédé est un enjeu de premier plan et a une influence directe sur les propriétés finales des couches minces obtenues. En effet, la température a un impact sur la nature de la phase cristalline obtenue du  $\text{TiO}_2$ . Il a été vu que l'épaisseur et la composition chimique des couches minces doivent être optimisés afin d'obtenir de bonnes propriétés optiques en transmission. En effet, la proportion de chaque matériau a une influence directe sur la microstructure globale de la couche mince et de ses propriétés.

L'analyse systématique des différents paramètres expérimentaux exploités permettra de corrélérer la microstructure de la couche mince mise en forme à ses propriétés mécaniques intrinsèques (notamment de dureté). Le travail s'attachera également à caractériser les problématiques de durabilité chimique liées aux contraintes environnementales (corrosion, érosion à cause des intempéries...).

## Conclusion du chapitre :

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le domaine d'étude des matériaux transparents utilisés en milieu extérieur, principalement dans des conditions climatiques difficiles (abrasion du sable dans les milieux désertiques, chocs thermiques...). Partant d'un verre commercial largement utilisé comme le verre sodo-calcique, l'objectif est d'obtenir en surface de ce verre un matériau aux propriétés similaires à  $\text{SiO}_2$ . On se propose d'atteindre ce but par deux approches de traitement de surface:

**La première approche** : la polarisation thermique a pour objectif d'obtenir sous la surface une couche riche en  $\text{SiO}_2$ . Durant ces travaux, l'étude mettra en relief l'impact des différents paramètres expérimentaux analysés (tension appliquée, température, temps de travail) sur la mise en forme de cette couche riche en  $\text{SiO}_2$ . Une attention particulière sera apportée pour montrer l'intérêt de travailler avec une atmosphère de travail sans espèces protonées susceptibles d'être injectées dans la matrice et d'en modifier les propriétés de surface. Sa caractérisation se fera par les méthodes classiques de spectroscopie vibrationnelle mais également par GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy ou GD-OES). Cette technique de caractérisation récente (couplant décapage ionique et spectroscopie d'émission) permettra d'accéder de façon précise, avec une bonne résolution, à l'évolution des profils de concentration chimique des espèces mobiles au sein de la matrice vitreuse. Elle permettra de mieux comprendre les mécanismes de recombinaison qui s'opèrent lors d'un procédé de polarisation thermique. Ainsi, la corrélation entre les différents paramètres expérimentaux, la formation de cette couche riche en  $\text{SiO}_2$  en surface du verre sodo-calcique et leurs impacts sur les propriétés du matériau alors formé sera établie.

**La seconde approche** : un revêtement protecteur d'un matériau composite  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  est déposé directement à la surface du verre par pulvérisation cathodique. La difficulté porte sur la maîtrise de la composition chimique de la couche mince et notamment, l'influence du ratio Si/Ti sur la microstructure de cette dernière. L'impact des différents paramètres expérimentaux (puissance des cibles, atmosphère de travail, température, épaisseur des couches minces) résultant d'un dépôt en co-pulvérisation cathodique sera étudié. Cette étude

permettra de mettre en forme un matériau performant aux propriétés optiques (transmittance), mécaniques (dureté) et de photocatalyse optimisées.

Des tests de vieillissement en enceinte climatique (chocs thermiques, atmosphère saline..) seront effectués pour évaluer la tenue des matériaux élaborés par les deux voies et d'en mesurer leur potentialité pour des applications de long terme.

## **Chapitre 2 : Etude de l'obtention d'un matériau riche en SiO<sub>2</sub> en surface d'un verre sodo-calcique**

## Chapitre 2 : Etude de l'obtention d'un matériau SiO<sub>2</sub> sur verre sodocalcique

L'objet de cette partie est de comparer les propriétés d'un matériau modèle SiO<sub>2</sub> en surface d'un verre sodocalcique élaboré par deux approches:

- la modification de la chimie de surface du verre sodocalcique par polarisation thermique
- le dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> à la surface d'un substrat de verre sodocalcique par pulvérisation cathodique réactive.

### 1. Le matériau de l'étude

Le verre sodocalcique utilisé comme substrat dans le cadre de ces travaux de thèse est un verre commercial Menzel-Glazer® dont la composition chimique massique est la suivante : SiO<sub>2</sub> 72,2%, Na<sub>2</sub>O 14,30%, CaO 6,40%, MgO 4,30%, K<sub>2</sub>O 1,20%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,20%, SO<sub>3</sub> 0,30% (et de traces d'autres éléments chimiques). Il présente un indice de réfraction  $n=1,5171$  à  $\lambda = 546$  nm et une transmittance de 91% dans le domaine du visible. Cette valeur de transmittance est en accord avec les pertes par réflexion en surface d'une lame à face parallèles. Sa température de transition vitreuse est de 545°C.

La composition chimique du verre a été confirmée par analyse MEB-EDS: SiO<sub>2</sub> 71,86%, Na<sub>2</sub>O 14,73%, CaO 6,90%, MgO 3,97%, K<sub>2</sub>O 1,08%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,18% SO<sub>3</sub> 0,28%, soit une composition très proche de celle annoncée.

La transmittance mesurée de ce verre est de 91% dans le domaine du visible (400 à 800 nm), valeur en accord avec les données commerciales (figure 29).

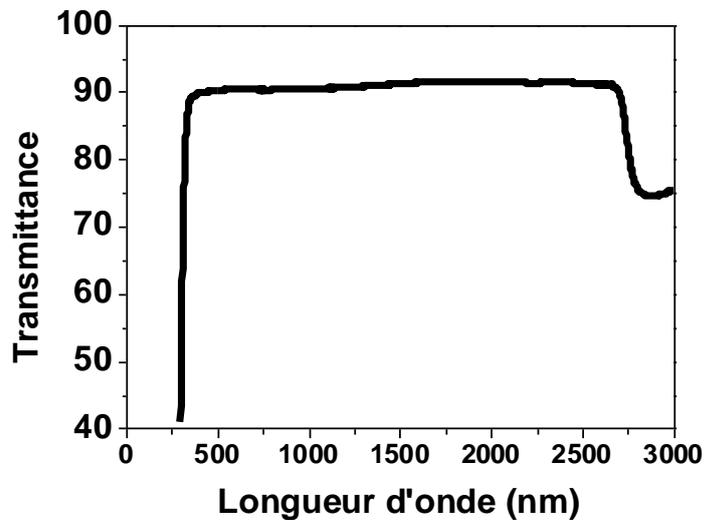


Figure 29 : Transmittance du verre sodocalcique de l'étude

### 1.1. Modification de la chimie de surface d'un verre sodocalcique

La première voie étudiée consiste à modifier directement la chimie de surface du verre sodocalcique en utilisant un procédé de polarisation thermique (ou thermal poling en anglais). Un champ électrique est appliqué sur le verre durant un traitement thermique. Ce procédé permet de modifier la chimie de surface du verre sodocalcique et de repousser sur plusieurs centaines de nanomètres, les différentes espèces mobiles alcalines ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

L'étude du procédé et de l'influence des différents paramètres expérimentaux (tension appliquée, température, atmosphère de travail) sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### 1.1.1. Présentation du protocole utilisé

Le montage expérimental de l'enceinte de polarisation thermique utilisée dans cette étude, se compose de trois parties distinctes (figure 30) :

- Une enceinte hermétique permettant de travailler sous différentes atmosphères contrôlées (sous air, argon  $\text{N}_2$ ) et également sous vide (primaire ou secondaire).

- Un système de chauffage dont le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple. La température maximale de chauffage est de 400°C.
- Un circuit électrique sous haute tension. Le système dispose de deux électrodes isolées électriquement au niveau de la cathode. La cathode est elle-même en contact direct avec l'échantillon et placée en face de l'anode tandis qu'une électrode de garde reliée à la masse collecte les courants de surface. Ainsi, ne sont mesurés par la cathode, que les courants électriques traversant l'échantillon, et non les courants de fuite ou de surface.

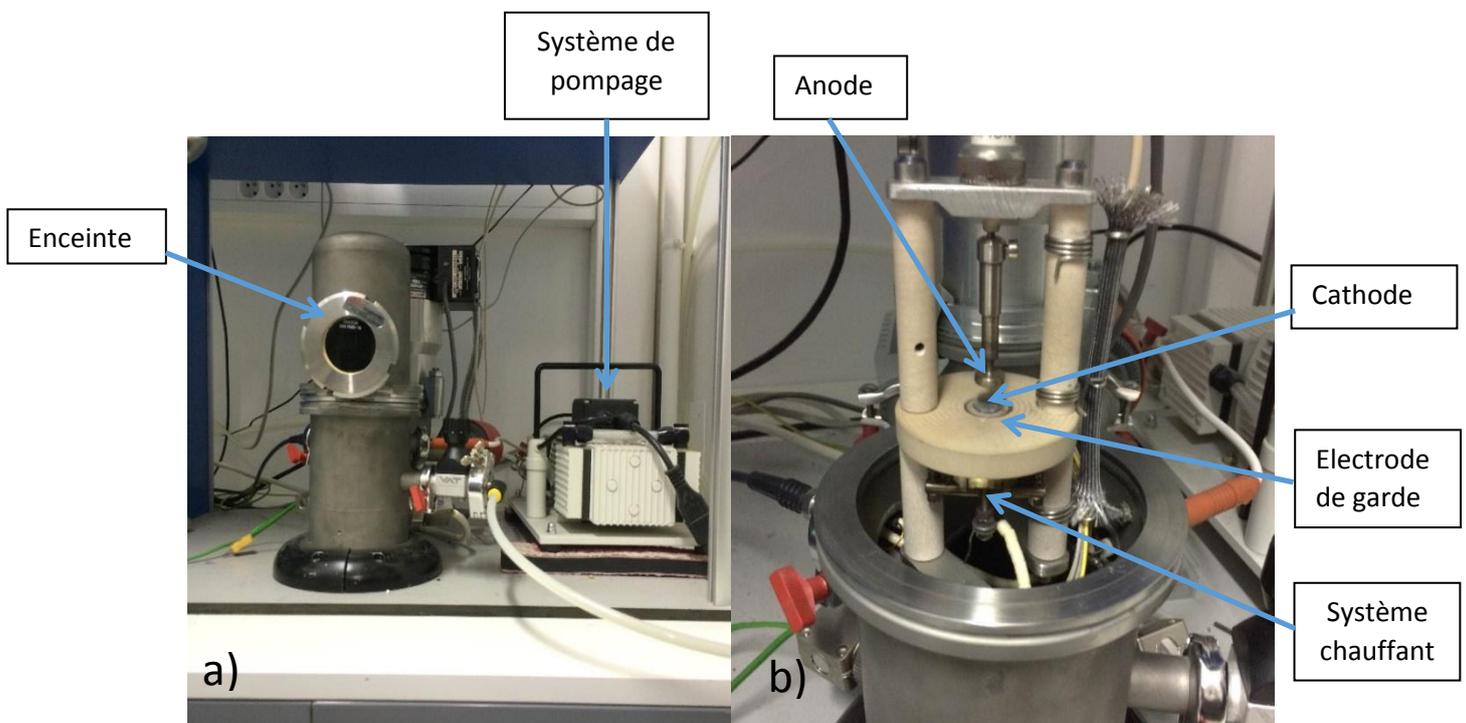


Figure 30 : Enceinte de polarisation thermique utilisée dans cette étude, a) vue générale, b) vue de l'intérieur

Lors d'une expérience de polarisation thermique, l'échantillon de verre sodo-calcique est placé entre les deux électrodes comme on peut le voir figure 31.

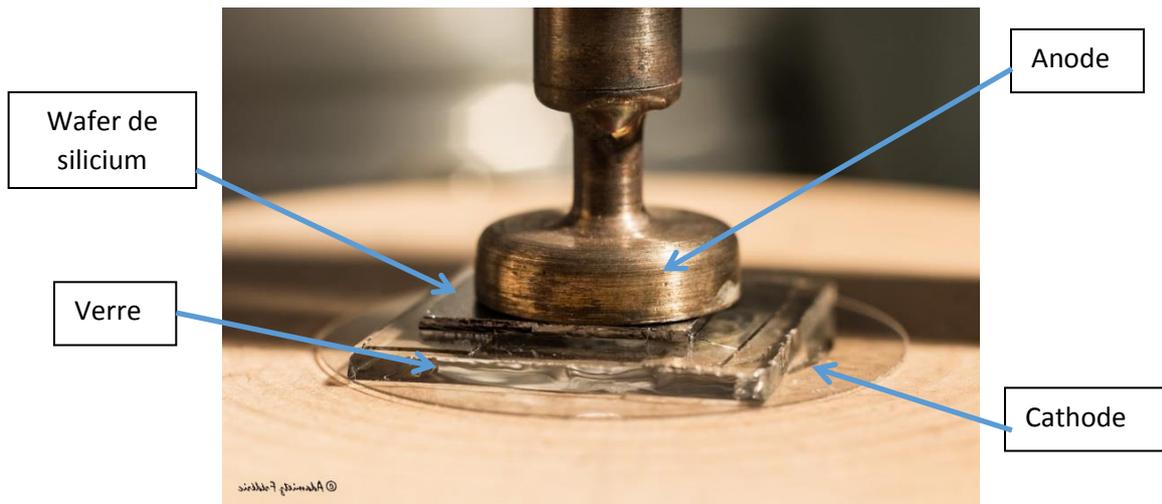


Figure 31 : Positionnement de l'échantillon lors d'une expérience de polarisation thermique

Un matériau conducteur plan (ici, un wafer de silicium figure 31) est inséré entre les deux électrodes afin d'assurer le contact et le passage du courant. Ce matériau peut être par exemple, un wafer de silicium, dont la face en contact avec le verre qui va être traité doit être dépolie sinon le phénomène de collage anodique (ou anodic bonding en anglais) se produit avec formation de liaison Si-O-Si à l'interface entre le silicium et le verre. Un autre moyen d'assurer un bon contact est d'utiliser une plaque de verre commercial possédant une face revêtue d'ITO (Indium Tin Oxide en anglais). Le revêtement ITO est en contact avec le verre à polariser tandis que le verre commercial sera enduit de laque d'argent afin de rendre sa surface conductrice.

Comme vu dans la littérature (chapitre 1), les expériences de polarisation thermique s'effectueront dans la gamme de température entre 150 et 400°C (température limite autorisée par l'appareillage) avec une rampe de montée et descente en température de 15°C/min pour des tensions appliquées entre 1 et 2 kV. Le système n'est plus stable au-delà de 2 kV dans les conditions d'expérience en raison de la formation de nombreux arcs électriques et de claquages.

Lors de l'expérience, la température est portée à la température choisie (entre 150 et 400°C). Lorsque celle-ci est atteinte, une tension entre 1 et 2 kV est appliquée et maintenue durant toute l'expérience (1,5 kV pour l'exemple présenté figure 32 a). La montée en tension (réalisée ici en une centaine de secondes) ne doit pas être trop rapide pour éviter un phénomène de claquage du système par rupture diélectrique (fig 32 b).

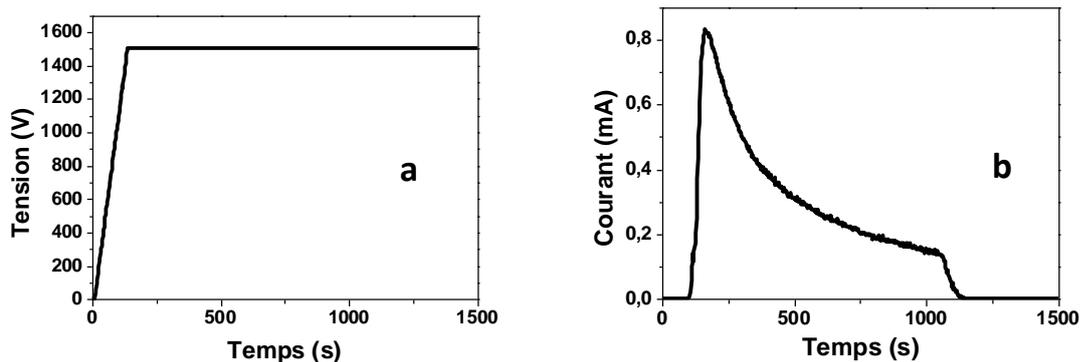


Figure 32 : Paramètres de tension (a) et de courant (b) mesurés lors d'une expérience de polarisation thermique du verre sodocalcique à 300°C et 1,5kV

La figure 32 b) illustre une mesure de courant typique d'une expérience de polarisation thermique sur un verre sodocalcique. Dans un premier temps, le courant augmente jusqu'à 0,8 mA par application de la haute tension. La diminution du courant jusqu'à 0,18 mA témoigne du mouvement des ions mobiles au sein du verre. L'effondrement rapide du courant dans les premiers instants de l'expérience, est attribué à la déplétion des espèces mobiles cationiques sous l'effet du champ électrique de l'anode vers la cathode. La seconde chute observée correspond à la redescende à température ambiante de l'échantillon (avec une rampe de 10°C/min). Le courant devient alors nul et le verre est considéré à nouveau comme isolant. Les espèces au sein du verre sont alors figées.

### 1.1.2. Analyses chimiques par GD-OES

Afin d'étudier le comportement des espèces mobiles cationiques après polarisation thermique, les échantillons ont été analysés par GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Cette technique d'analyse couple décapage ionique et spectrométrie optique pour l'analyse in situ du plasma. Des ions d'argon vont bombarder la surface du verre à analyser et la pulvériser. Les particules pulvérisées, en se désexcitant vont émettre des photons collectés par un spectromètre optique. L'analyse spectrale permet d'en déterminer la nature. Les profils obtenus sont déduits de l'intensité lumineuse spécifique à chaque élément chimique en fonction du temps de décapage.

La composition chimique du verre sodocalcique traité correspond au pourcentage cationique suivant : 62,7% pour le silicium, 24% pour le sodium, 5,9% pour le calcium, 5,5%

pour le magnésium, 1,3% pour le potassium et 0,6% pour l'aluminium et de traces d'autres éléments chimiques. C'est cette composition qui sera exploitée pour la référence du verre sodocalcique et les différentes calibrations. Par la suite, le verre sodocalcique avant traitement sera appelé référence. La calibration ainsi que les différentes procédures expérimentales de conversion de l'intensité lumineuse en pourcentage cationique, et le temps de décapage en profondeur, sont détaillées dans l'annexe 1. Les analyses GD-OES ont été réalisées au sein de la Plateforme de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT).

Après étalonnage, on obtient alors un spectre GD-OES du profil en profondeur du pourcentage cationique de chaque espèce chimique présente dans le verre sur l'épaisseur sondée.

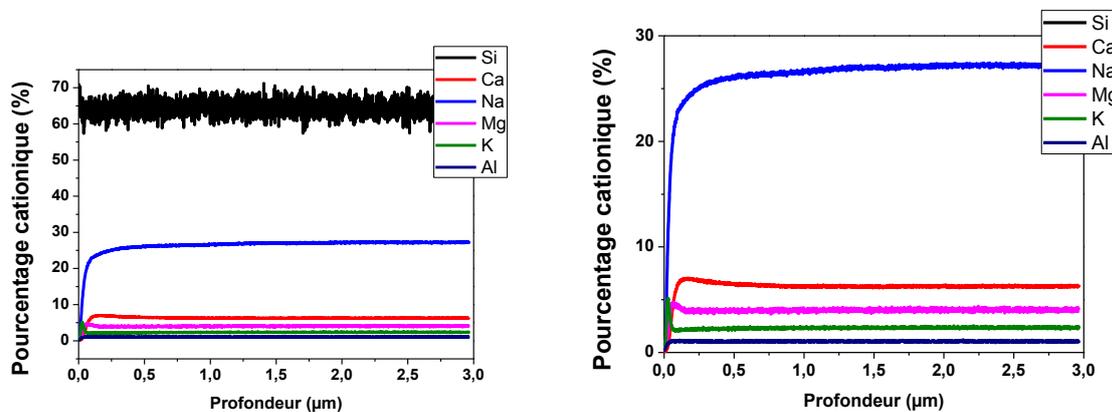


Figure 33 : Profil GD-OES du verre sodocalcique non traité appelé par la suite référence

La figure 33 illustre les profils de concentration cationique pour le verre sodocalcique de référence. Les ions silicium sont l'espèce chimique majoritaire au sein du verre avec le sodium. Les différentes espèces cationiques présentes en faibles quantités se stabilisent rapidement. La GD-OES permet d'obtenir des profils précis de l'ensemble des espèces cationiques du verre sodocalcique une fois le plasma stable. Les premières secondes de la mesure peuvent être parasitées par l'incertitude du décapage effectif de la surface et d'éventuelles pollutions. Les profils sont fiables à partir de 30 nanomètres.

Une lame de verre sodocalcique a été polarisée à 1,5 kV pendant 30 minutes à 220°C. La polarisation thermique a été réalisée sous atmosphère N<sub>2</sub>. En suivant le même processus d'étalonnage, l'analyse GD-OES montre une modification de l'aspect des profils obtenus (figure 34 et 35).

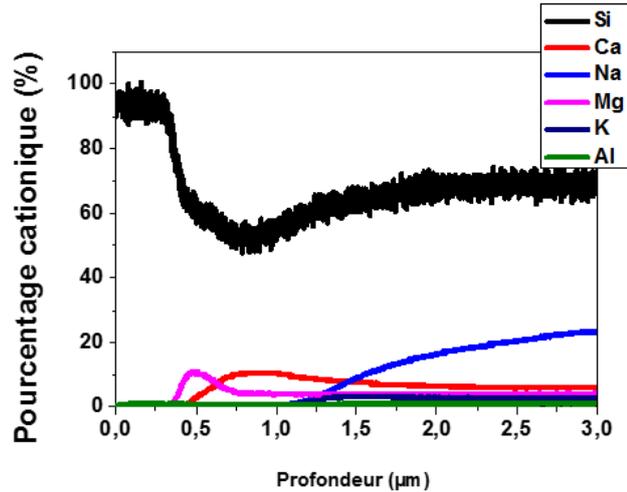


Figure 34 : Spectre GD-OES d'un verre sodo-calcique polarisé thermiquement à 220°C à 1,5 kV pendant 30 minutes sous atmosphère N<sub>2</sub>

Seuls les ions silicium et aluminium sont présents dans les 3 premières centaines de nanomètres du profil. Le profil du silicium, après 300 nm de profondeur décroît jusqu'à moins de 60%. Cette décroissance est à corrélérer avec la présence du magnésium puis du calcium. On retrouve la valeur obtenue dans le verre massif (62%) après 1.25 µm de profondeur.

La caractérisation par GD-OES permet de mettre en évidence la chimie de surface du verre sodo-calcique dans les premiers micromètres sous l'anode après le traitement de polarisation thermique.

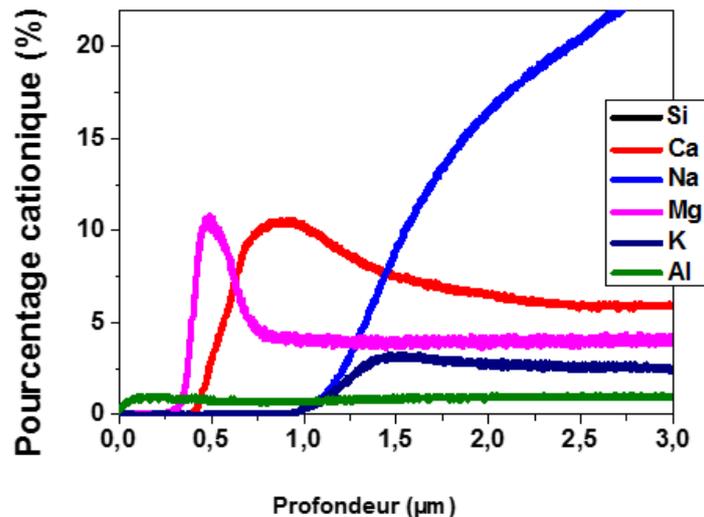


Figure 35 : Profil des espèces cationiques mobiles dans un verre sodo-calcique polarisé thermiquement à 220°C à 1,5 kV pendant 30 minutes sous atmosphère N<sub>2</sub>

La figure 35 met en évidence la migration à différentes profondeurs de toutes les espèces cationiques mobiles dans l'ordre suivant (en partant de la surface) : le magnésium, le calcium, le potassium puis le sodium. Le magnésium et le calcium ont des comportements similaires avec un effet d'empilement (du magnésium puis du calcium) tandis que les pentes du sodium et du potassium sont plus progressives.

Ce traitement conduit à un matériau architecturé en surface. En effet, une première couche (figure 34) de quelques centaines de nanomètres est présente à l'extrême surface avec principalement du silicium comme espèce cationique. Les espèces alcalines ou alcalino-terreuses ont disparu. Seule une faible quantité d'aluminium (inférieure à 1%) subsiste dans cette couche correspondant à la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans des proportions proches (0.6%) dans le verre sodo-calcique de référence. Cependant, la quantité d'aluminium dans le verre est très faible, inférieure à 1%, difficilement quantifiable et ne sort pas du bruit de l'appareillage. C'est pour cela que la quantification de l'aluminium doit donc être prise avec précautions. Toutes les espèces mobiles ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ ) ont migré à différentes profondeurs : 300 nm pour le magnésium, 500 nm pour le calcium et plus d' $1\ \mu\text{m}$  pour le sodium et le potassium. On peut donc considérer que l'on a obtenu une couche de  $\text{SiO}_2$  pure (avec près de 1% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en surface.

Si on augmente la température durant le traitement de polarisation thermique à  $300^\circ\text{C}$ , l'évolution des espèces est très similaire à celle précédemment observée.

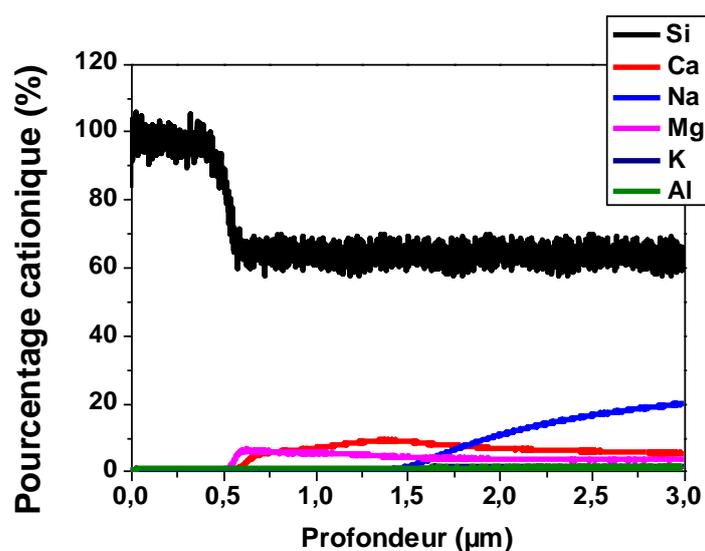


Figure 36 : Spectre GD-OES d'un verre sodo-calcique polarisé thermiquement à  $300^\circ\text{C}$  à 1,5 kV pendant 30 minutes sous atmosphère  $\text{N}_2$

Toutefois, l'épaisseur de l'ordre de 500 nm de la couche de SiO<sub>2</sub> (avec près 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est plus importante (figure 36). La figure 37 illustre la migration des espèces cationiques mobiles qui conservent le même ordre d'apparition que précédemment mais avec des pentes plus douces que pour la figure 35. La courbe du calcium augmente sur 1 µm de profondeur (entre 0,5 et 1,5 µm) avant d'atteindre son maximum et de décroître au lieu de 0,5 µm dans le cas précédent (entre 0,4 et 0,9 µm).

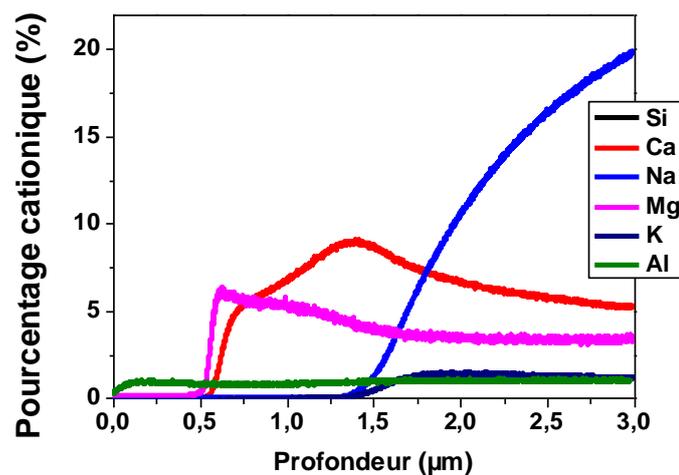


Figure 37 : Profil des espèces cationiques mobiles d'un verre polarisé thermiquement à 300°C à 1,5 kV pendant 30 minutes sous atmosphère N<sub>2</sub>

Pour les deux températures de traitement, les analyses GD-OES rendent compte de matériaux architecturés après polarisation thermique à l'image d'un matériau multicouche (figures 35 et 37):

- 1) Une couche de silice (avec près de 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) occupe les premières centaines de nanomètres (d'épaisseur variable de 100 à 600 nm selon les paramètres)
- 2) Deux couches intermédiaires comprenant les cations les moins mobiles : le magnésium et le calcium. Une première couche (d'épaisseur comprise entre 200 et 300 nm) avec SiO<sub>2</sub>-MgO et une seconde (entre 700 et 800 nm) avec SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO. Cette couche a une épaisseur de l'ordre de 1 µm.
- 3) Une couche (d'épaisseur comprise entre 1 et 2 µm) qui rend compte de l'augmentation de la composition chimique en sodium et en potassium

- 4) La dernière couche où l'on retrouve la composition du verre sodo-calcique de référence avec des profils stabilisés autour de leurs valeurs du verre de référence.

Une augmentation de la température augmente la mobilité des espèces cationiques mobiles, c'est-à-dire leur capacité à se mouvoir plus profondément au sein de la matrice vitreuse.

En s'appuyant sur les figures 34, 35, 36 et 37, le bilan de l'apparition de chaque élément chimique peut être dressé (tableau 4):

|                | Epaisseur<br>Couche SiO <sub>2</sub> | Ca (nm) | Na (nm) | Mg (nm) | Al (nm) | K (nm) |
|----------------|--------------------------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| <b>à 220°C</b> | 300 nm                               | 450     | 1100    | 300     | 0       | 1000   |
| <b>A 300°C</b> | 500 nm                               | 600     | 1400    | 550     | 0       | 1500   |

Tableau 4 : Comparaison des épaisseurs des couches de silice et des profondeurs d'apparition de chaque élément chimique en profondeur pour 220°C et 300°C après polarisation thermique sous atmosphère N<sub>2</sub>

Le tableau 4 résume l'impact de la température sur la profondeur de migration de toutes les espèces chimiques présentes au sein du verre :

- 1) L'épaisseur de la couche de silice augmente avec une température plus élevée (300 nm à 220°C pour 500 nm à 300°C).
- 2) Les espèces cationiques mobiles, après polarisation thermique, ont migré plus profondément dans le verre (1,1 µm pour le sodium à 220°C contre 1,5 µm à 300°C).

Globalement, l'ordre d'apparition des espèces chimiques est identique. L'aspect des courbes, et notamment les pentes des profils sont différentes. La figure 35 montre un effet d'accumulation du magnésium et du calcium. Localement, entre 400 et 600 nm, les ions Mg<sup>2+</sup> sont empilés comme les ions Ca<sup>2+</sup> entre 500 nm et 1 µm. Sur l'échantillon polarisé thermiquement à 300°C, les pentes sont moins fortes avec une décroissance du pourcentage cationique du magnésium allant de 500 nm jusqu'à 1,7 µm. L'élévation de la température permet d'augmenter la mobilité des différents cations.

Lors de la polarisation thermique, les éléments migrants en premiers sont le potassium et le sodium (éléments de type  $M^+$ ). Ces cations sont beaucoup plus mobiles dans le verre et du fait de leur charge et d'une force de liaison beaucoup plus faible, sont moins liés à la matrice (tableau 5).

| Force liaison (kcal/mol) | $K^+$     | $Na^+$    | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                          | <b>13</b> | <b>20</b> | <b>32</b> | <b>37</b> |

Tableau 5 : Force de liaison des cations  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  avec l'oxygène [Sun1947]

Ils pourront migrer plus profondément dans le verre, ce que confirment les résultats obtenus par GD-OES. Lorsque ces cations se déplacent, ils tendent à se regrouper, à former des canaux puis à migrer.

Le traitement de polarisation thermique d'un verre sodo-calcique permet d'architecturer le verre en un matériau multicouches en surface (figure 38).

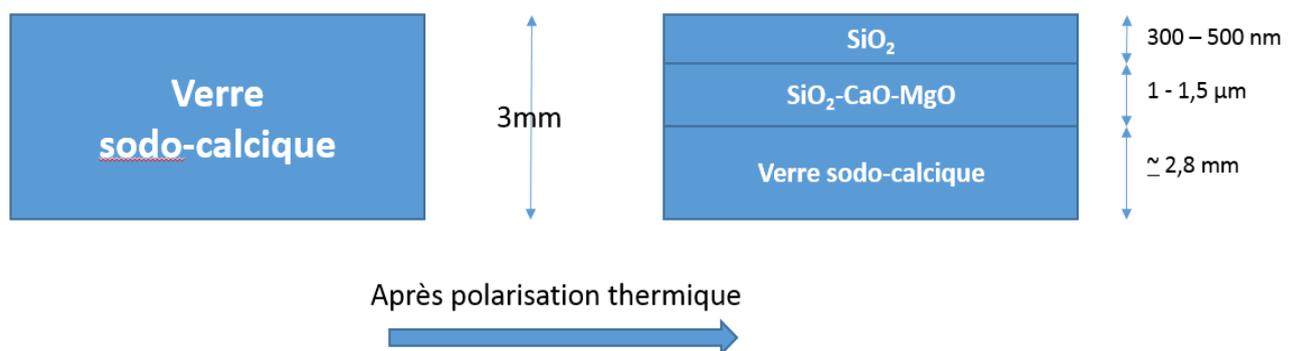


Figure 38 : Comparaison schématique de l'architecture du verre sodo-calcique avant et après polarisation thermique

## 1.2. Analyses optiques

Les lames de verres sodo-calciques ont été polarisées thermiquement sous différentes atmosphères de travail. L'objectif maintenant, est de valider que les propriétés optiques ne sont pas impactées.

Des analyses infrarouge en transmission ont été réalisées afin d'étudier la présence d'impuretés  $-OH$  présentes dans le verre après polarisation thermique sous différentes

atmosphères. Le contrôle de l'atmosphère dans l'enceinte de la cellule de traitement est primordial afin de maîtriser le procédé.

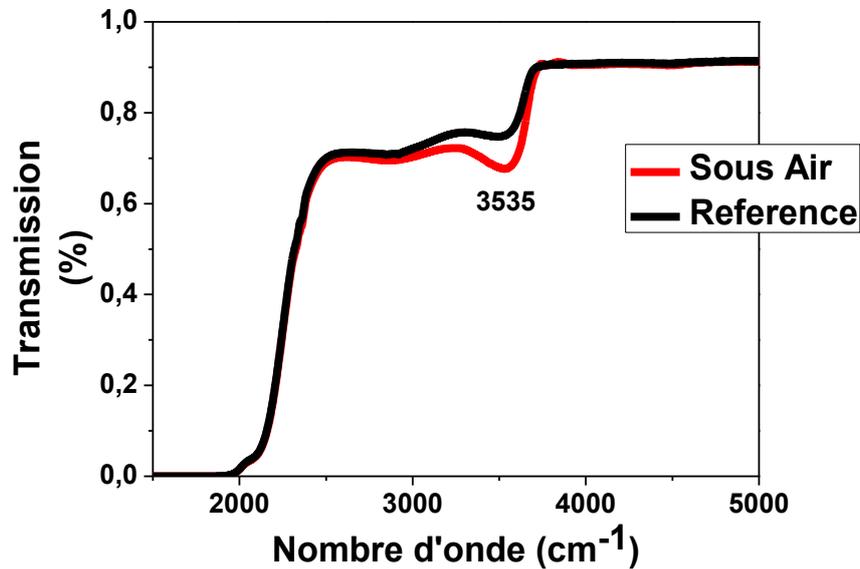


Figure 39: Analyses IR en transmission du verre de référence sodo-calcique et d'un verre sodo-calcique après polarisation thermique sous air à 220°C, 1,5 kV, 30 min.

La figure 39 montre les analyses en infrarouge en transmission pour le domaine de 1500 à 5000 cm<sup>-1</sup> dans le cadre d'une polarisation thermique d'un verre sodo-calcique sous air (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes). Le graphe montre clairement la présence d'une large bande d'absorption entre 3300 et 3700 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la présence de liaisons -OH. Le maximum de cette bande d'absorption observé à 3535 cm<sup>-1</sup>, est caractéristique des élongations OH des groupements silanols liés entre eux par liaison hydrogène à l'image de la structure : ((Si)O-H...OH(Si)).

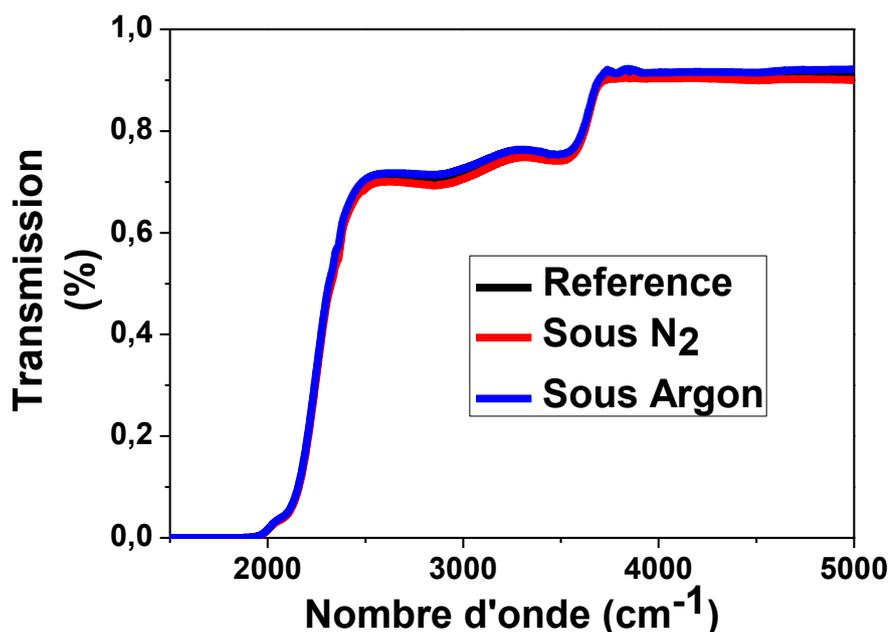


Figure 40 : Analyses IR en transmission du verre de référence sodocalcique et de deux autres après polarisation thermique sous N<sub>2</sub> et sous Argon

La figure 40 rend compte d'analyses en infrarouge en transmission lorsque le verre sodocalcique est polarisé (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes) sous atmosphère argon et sous N<sub>2</sub>. Aucune différence n'est notée par rapport au verre sodocalcique de référence. Il n'y a pas d'injection de protons dans la matrice.

Ces résultats mettent en relief l'importance d'effectuer le traitement dans une atmosphère bloquante (ou l'injection d'espèces protonées est négligeable). De plus, lorsque la polarisation thermique d'un verre sodocalcique est réalisée sous air, la qualité de la surface est altérée (visible à l'œil). En effet, un traitement de polarisation thermique sous air permet d'injecter une très grande quantité de protons sous le verre. Il est donc possible de repousser les autres espèces cationiques mobiles (notamment le sodium et le potassium) plus profondément au sein du verre. Cette migration est compensée par les protons qui sont très mobiles et peuvent pénétrer jusqu'à plusieurs micromètres sous la surface. La polarisation en atmosphère ouverte comme l'air modifie complètement la chimie de surface du verre sodocalcique. Les principales conséquences sont la modification des propriétés de surface du verre et la diminution de la transparence du verre, comme on peut le voir figure 41.

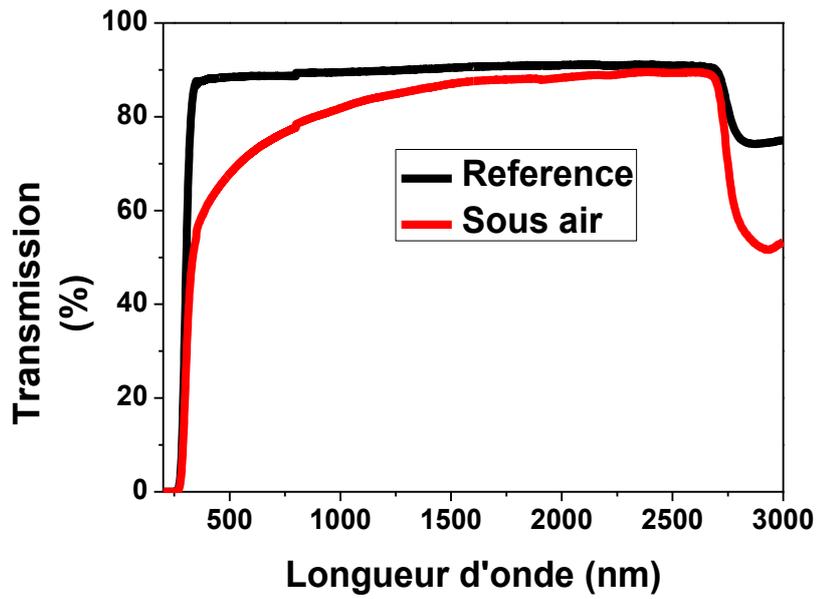


Figure 41: Transmittance du verre de référence sodo-calcique et d'un verre polarisé thermiquement sous air (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes)

Dans le domaine de longueurs d'ondes du visible, la transmittance est comprise entre 60 à 80% alors qu'elle est de 91% pour le verre sodo-calcique de référence.

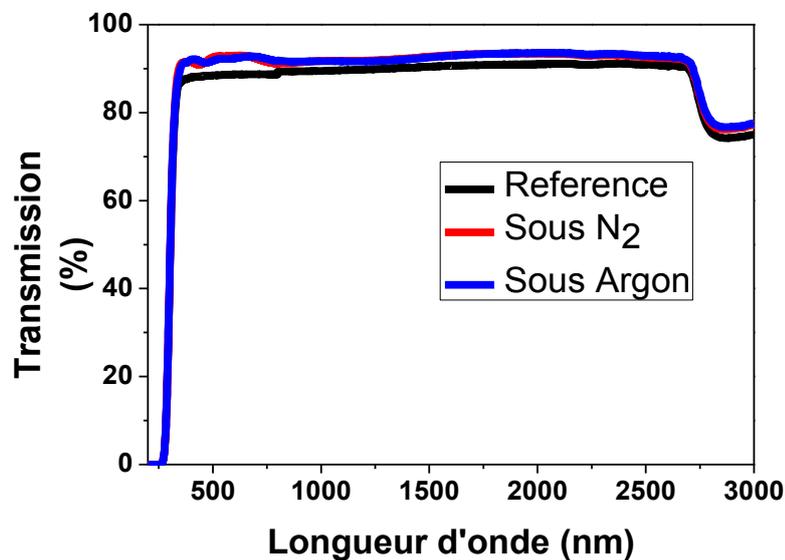


Figure 42: Transmittances du verre de référence sodo-calcique et de deux verres polarisés thermiquement sous Argon et sous N<sub>2</sub> (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes)

La figure 42 atteste de bonnes propriétés de transmittance après polarisation thermique sous atmosphère bloquante et même une transmittance supérieure dans le domaine du visible avec une moyenne de plus de 92% entre 400 et 800 nm pour les échantillons polarisés sous N<sub>2</sub> et sous argon contre 91% pour le verre sodo-calcique de

référence. Un agrandissement sur la zone de longueur d'onde 300 à 1000 nm est donné figure 43.

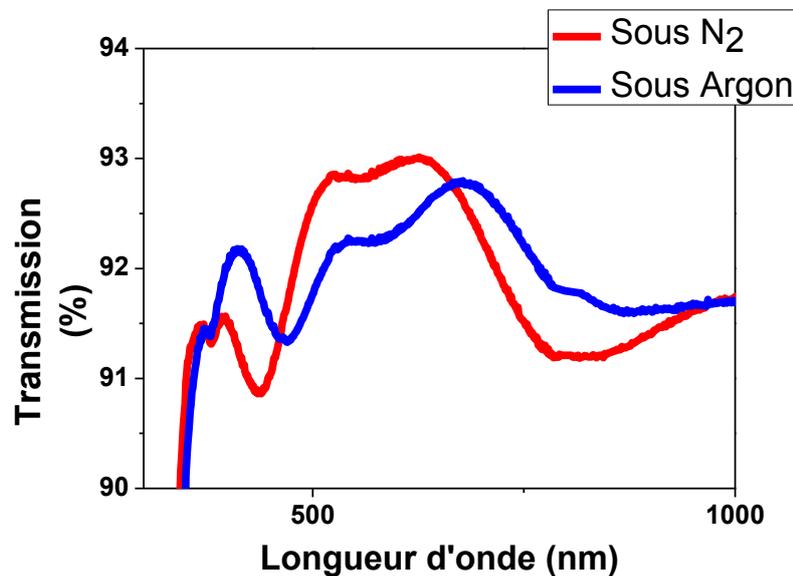


Figure 43: Transmittances de deux verres polarisés thermiquement sous Argon et sous N<sub>2</sub> (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes)

Cette augmentation de transmittance apparente lors d'une polarisation sous atmosphère bloquante (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes) est visible sur la figure 43. Les résultats de profils de GD-OES ont montré que le matériau résultant d'une expérience de polarisation thermique était architecturé, à l'image d'un matériau multicouche. Chacune de ces couches ayant une composition différente, son indice de réfraction le sera également. L'indice de réfraction d'un verre de silice est de 1.45 tandis que celui d'un verre sodo-calcique est proche de 1,52. L'interface avec l'air conduit donc à un moins fort contraste d'indice et donc à une meilleure transmission. De plus, lors de l'analyse en transmission, le faisceau, au contact des différents matériaux d'indices de réfraction différents, va subir différentes réflexions aux interfaces qui vont conduire à des phénomènes d'interférences compte tenu des épaisseurs des « couches ». Des franges d'interférences sont alors visibles. Plus les indices de réfraction sont éloignés et plus ces franges sont nettes avec des amplitudes importantes.

Les analyses infrarouges en transmission ainsi que les résultats de transmittance confirment l'importance du contrôle de l'atmosphère en vue de préserver (voire d'améliorer) la qualité optique du matériau obtenu après polarisation thermique. Travailler en atmosphère bloquante permet, en outre, de s'affranchir de l'injection d'espèces protonées et de la formation au sein de la matrice vitreuse de groupements hydroxyls.

## 1.2. Etude structurale de la zone polarisée

Les profils de concentration en GD-OES des différentes espèces chimiques ont permis d'établir les effets de la polarisation thermique et la présence en extrême surface d'une couche de silice sur plusieurs centaines de nanomètres. Cette couche est formée après le départ d'une importante quantité de cations (près de 25% de matière est déplacée au cours du traitement de polarisation thermique). Des analyses structurales de cette zone polarisée sont mises en œuvre afin d'étudier la nature des liaisons de cette couche de silice présente en extrême surface.

Des analyses infrarouges en réflexion permettent d'avoir plus d'informations sur la structure de la surface polarisée. Les analyses infrarouges en réflexion ont été réalisées au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Seuls les premiers microns de la surface sont sondés. A travers ces analyses, le spectre de réflectance du matériau est réalisé. En utilisant la transformée de Kramers-Kröning, les constantes optiques  $n$  et  $k$  peuvent être obtenues. Elles correspondent à la partie réelle ( $n(u)$ ) et à la partie imaginaire ( $k(u)$ ) de l'indice de réfraction du matériau. L'indice optique  $k$  du verre sodo-calcique de référence est présenté figure 44.

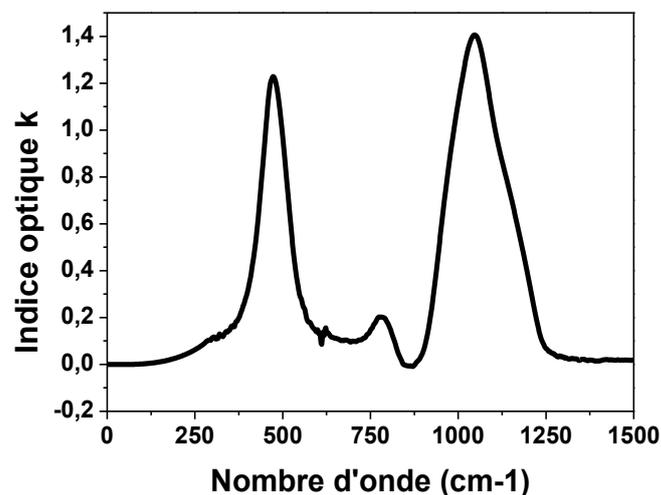


Figure 44 : Constante optique  $k$  du verre sodo-calcique de référence obtenue après transformée de Kramer-Kroning

L'indice optique  $k(\nu)$  est particulièrement intéressant car il permet de remonter aux coefficients d'absorption (figure 45)  $\alpha(\nu) = 4\pi \nu k(\nu)$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et d'estimer la profondeur sondée lors de l'expérience réalisée en infrarouge en réflexion. On peut avoir une idée de la profondeur sondée et par conséquent de la composition chimique correspondante et la comparer aux résultats de GDOES, tout en ayant la réponse de la structure chimique par infrarouge en réflexion.

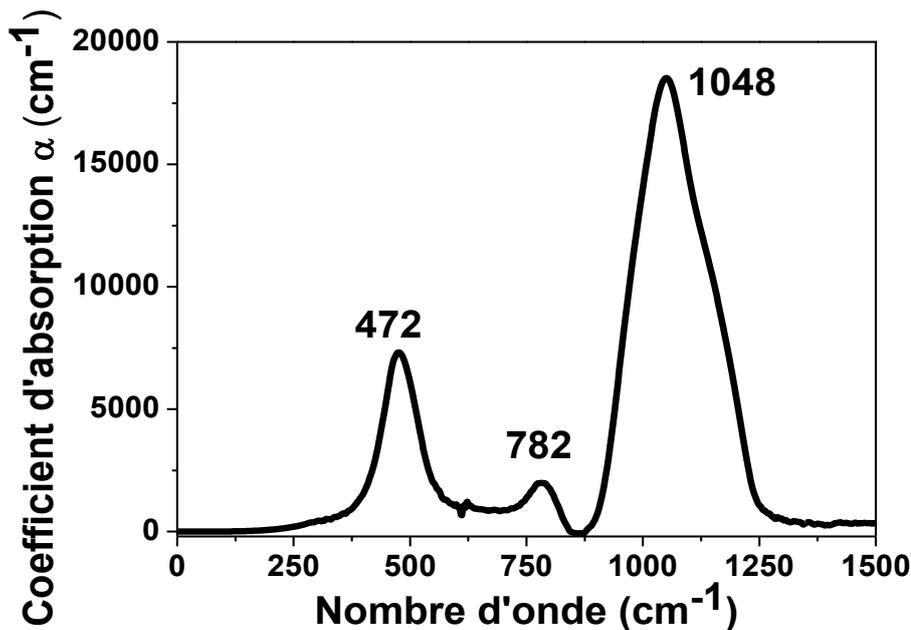


Figure 45 : Coefficients d'absorption d'un verre sodocalcique de référence lors d'une analyse IR en réflexion

La région des basses fréquences est constituée (figure 45) de deux bandes d'absorption à 472 et à 782  $\text{cm}^{-1}$ . Celle à 472  $\text{cm}^{-1}$  correspond pour le verre sodocalcique aux modes de déformations et d'élongations des ponts Si-O-Si. Elle est associée aux modes de déformation des ponts siloxanes que l'on peut observer à 782  $\text{cm}^{-1}$  pour le spectre infrarouge du verre sodocalcique. Ces attributions ont déjà été largement étudiées dans la littérature [Shabalov1983], [Sidorov1967] et [Fritzsche1972].

Dans la région des hautes fréquences, un massif dominant est visible entre 900 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Il correspond aux élongations asymétriques des liaisons Si-O du verre sodocalcique de référence. Il permet de définir la présence et la nature des entités  $Q^n$  présentes dans le verre. Le maximum visible à 1048  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux espèces  $Q^3$ . Le massif entre 900 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  présente deux épaulements aux alentours de 960 et 1190  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont attribués aux vibrations d'élongations Si-O respectivement pour les espèces  $Q^2$  et  $Q^4$ .

Afin de pouvoir attribuer les contributions de chaque entité  $Q^n$  (figure 13), on commence par analyser un verre massif de  $SiO_2$ , ne contenant que des espèces  $Q^4$ . La figure 46 montre les coefficients d'absorption pour un verre de silice  $SiO_2$  et notamment les entités  $Q^4$ . Deux pics sont clairement visibles, un à 1095 et un autre à 1186  $cm^{-1}$ . Ces deux pics attribués aux  $Q^4$  sont la base sur laquelle on peut s'appuyer pour référencer des spectres plus complexes avec d'autres entités  $Q^n$  (en particulier  $Q^2$  et  $Q^3$ ) présentes dans le verre de référence sodocalcique, puis les verres polarisés.

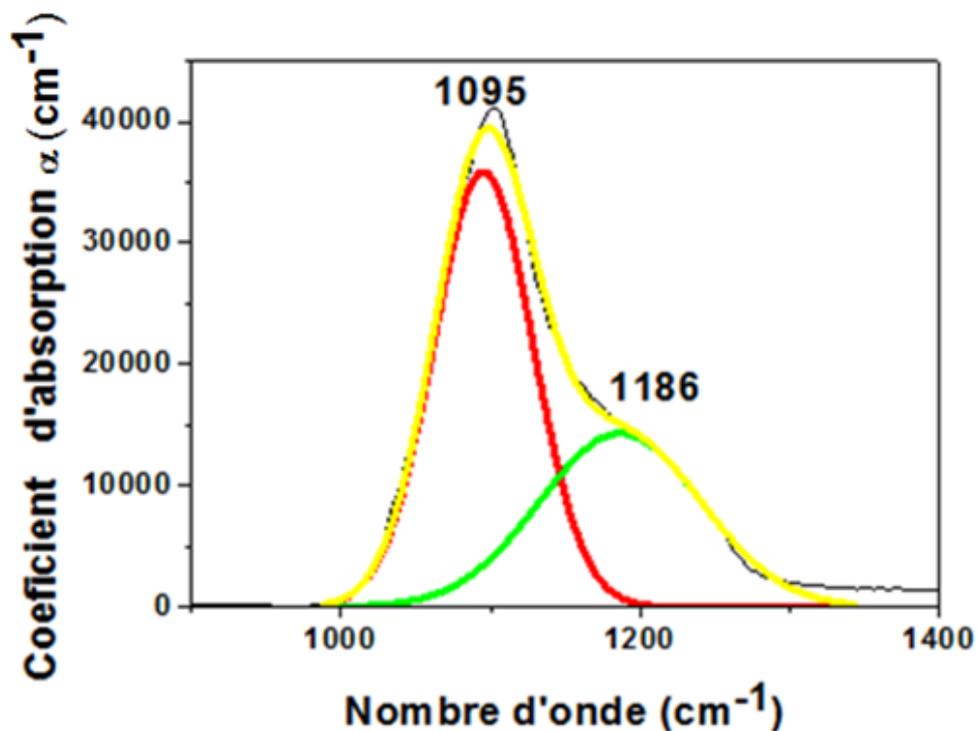


Figure 46 : Coefficients d'absorption pour un verre de silice  $SiO_2$  avec les entités  $Q^4$

La figure 47 explicite le graphe obtenu après analyse infrarouge en réflexion, des coefficients d'absorption du verre sodocalcique de référence. La région comprise entre 900 et 1300  $cm^{-1}$  va permettre de mesurer l'impact de la polarisation thermique sur le verre sodocalcique notamment au niveau de la région polarisée en observant le changement structural de la matrice vitreuse. Pour le verre de référence sodocalcique, les espèces  $Q^2$ ,  $Q^3$  et  $Q^4$  peuvent être décomposées de la manière suivante (figure 47) par désomation.

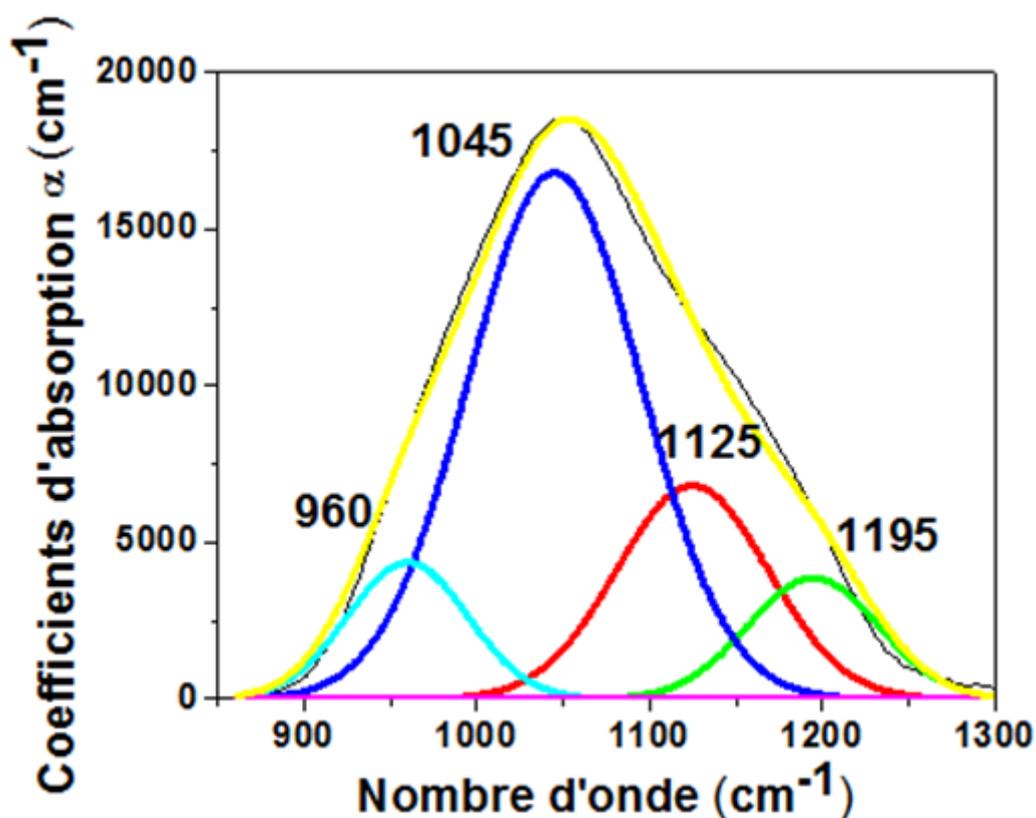


Figure 47: Coefficient d'absorption d'un verre sodo-calcique de référence

Les pics à  $1125\text{ cm}^{-1}$  et  $1195\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux  $Q^4$ , le pic à  $1045\text{ cm}^{-1}$  aux  $Q^3$  et à  $960\text{ cm}^{-1}$  aux  $Q^2$ . Les pics correspondant aux espèces  $Q^4$  sont légèrement décalés par rapport à ceux de référence du verre de silice  $\text{SiO}_2$  ( $1125$  contre  $1095\text{ cm}^{-1}$  et  $1195$  contre  $1186\text{ cm}^{-1}$ ). Cela provient du fait que l'environnement chimique autour des espèces  $Q^4$  dans le verre sodo-calcique est différent de celui dans le verre de silice  $\text{SiO}_2$ .

Le modèle utilisé rend bien compte de l'évolution des espèces  $Q^n$ . Pour la modélisation, les contraintes imposées (de position des pics, de largeur des bandes correspondantes) rendent ce modèle très précis.

La figure 48 correspond aux analyses infrarouge en réflexion obtenues sur un verre sodo-calcique polarisé thermiquement en atmosphère bloquante, sous N<sub>2</sub> à 300°C, 1,5 kV pendant 30 minutes.

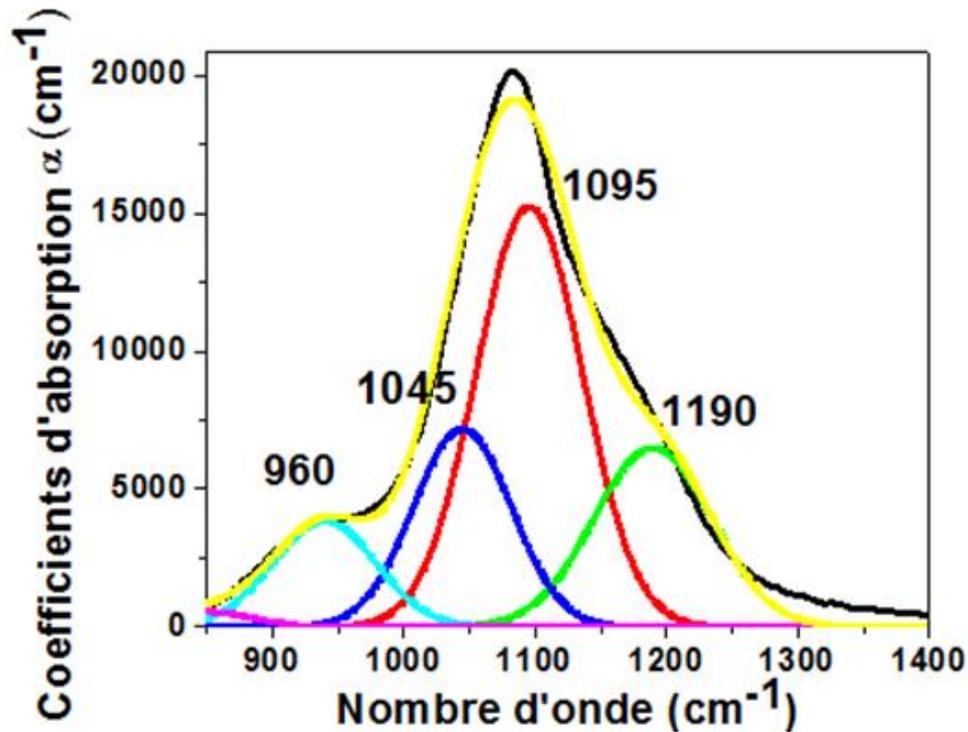


Figure 48: Coefficients d'absorption pour un verre sodo-calcique polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes)

Le spectre est formé d'un mélange des différentes espèces Q<sup>n</sup> (où n est compris entre 2 et 4). Cependant, les proportions sont différentes vis-à-vis du verre de référence. En effet, après polarisation thermique, la quantité d'espèces Q<sup>3</sup> a fortement diminué en faveur des espèces Q<sup>4</sup>. C'est bien l'effet attendu avec la formation d'une couche de silice en surface après le traitement. L'augmentation du nombre de tétraèdre SiO<sub>2</sub> est donc en accord avec la présence de cette couche de silice en extrême surface. De plus, la différence de position des pics attribués aux Q<sup>4</sup> par rapport au verre de silice peut s'expliquer également par la présence de près de 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

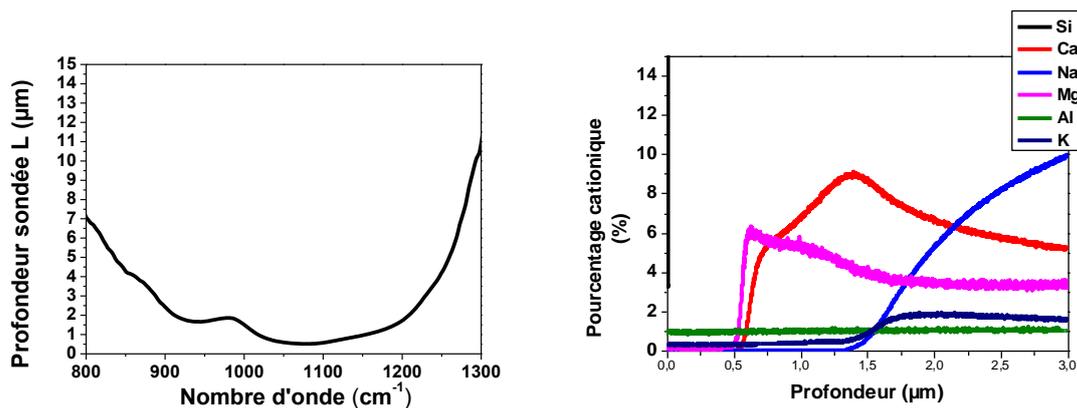


Figure 49: Profondeur sondée lors de l'analyse IR en réflexion pour le verre polarisé sous azote (à 300°C, 1,5 kV et 30 minutes) et profil GD-OES associé.

La figure 49 représente l'épaisseur sondée lors de l'analyse infrarouge en réflexion, en tenant compte du coefficient d'absorption, en fonction du nombre d'onde du verre sodocalcique polarisé sous N<sub>2</sub>. L'épaisseur sondée est en effet dépendante de l'absorption des différentes entités et varie de quelques microns (2 µm à 900 cm<sup>-1</sup>, 0,5 µm à 1090 cm<sup>-1</sup> et 5 µm à 1250 cm<sup>-1</sup>). Les analyses GD-OES (figure 49) attestent de la présence d'une couche de SiO<sub>2</sub> dont l'épaisseur est de 500 nm dans les conditions expérimentales de polarisation thermique réalisées pour cet échantillon (à 300°C, 1,5 kV et 30 minutes).

Par exemple, à 960 cm<sup>-1</sup>, la profondeur d'analyse est de 2 micromètres. A cette profondeur, le matériau contient des espèces alcalines qui modifient la structure du réseau avec la visualisation d'espèces Q<sup>2</sup> et Q<sup>3</sup> visibles dans la figure 49. L'analyse infrarouge en réflexion sonde au-delà de la couche en extrême surface de SiO<sub>2</sub>.

|   | SiO <sub>2</sub> | Verre sodocalcique | Verre polarisé sous N <sub>2</sub> |
|---|------------------|--------------------|------------------------------------|
| <b>Localisation Q<sup>4</sup> (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>1095/1186</b> | <b>1125/1195</b>   | <b>1095/1190</b>                   |
| <b>Localisation Q<sup>3</sup> (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>X</b>         | <b>1045</b>        | <b>1045</b>                        |
| <b>Rapport Q<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup></b>          | <b>X</b>         | <b>0,35</b>        | <b>2,30</b>                        |
| <b>Localisation Q<sup>2</sup> (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>X</b>         | <b>960</b>         | <b>940</b>                         |
| <b>Rapport Q<sup>4</sup>/Q<sup>2</sup></b>          | <b>X</b>         | <b>1,91</b>        | <b>4</b>                           |

Tableau 6 : Localisation et aires des espèces Q<sup>n</sup> pour un verre de silice, un verre sodocalcique de référence et un verre polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (à 220°C, 1,5 kV et 30 minutes)

Le tableau 6 récapitule les nombres d'ondes et rapports Q<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup>/Q<sup>2</sup> pour les différents verres analysés (SiO<sub>2</sub>, verre sodocalcique de référence et polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub>). Le rapport Q<sup>4</sup>/Q<sup>3</sup> est de 0,35 et le rapport Q<sup>4</sup>/Q<sup>2</sup> de 1,91 pour le verre sodocalcique contre respectivement 2,30 et 4 pour le verre polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub>. Ces résultats

montrent une augmentation significative du nombre d'espèces  $Q^4$  après polarisation thermique sous  $N_2$  du verre sodocalcique.

L'analyse infrarouge en réflexion a permis d'évaluer les coefficients d'absorption des différents matériaux étudiés. La modélisation effectuée pour évaluer les espèces  $Q^n$  est très précise compte tenu des contraintes imposées (position des pics, largeurs des bandes...). Cette modélisation permet d'avoir une idée précise des variations des espèces  $Q^n$  (plus particulièrement  $Q^4$ ) et confirme la modification de la chimie de surface (quelques microns sous l'anode) du verre sodocalcique après un traitement de polarisation thermique.

## Conclusion partie polarisation thermique

La polarisation thermique sous atmosphère bloquante et notamment sous  $N_2$  permet d'obtenir en surface d'un verre sodocalcique, un matériau similaire à  $SiO_2$  (avec près de 1% de  $Al_2O_3$ ).

Le traitement de polarisation thermique sous  $N_2$  permet un maintien des propriétés de transmittance du verre sodocalcique. Au contraire, effectuer le même procédé sous atmosphère ouverte comme l'air (permettant l'injection d'espèces protonées dans la matrice lors du traitement) endommage la qualité optique de la surface (perte de transmission) et favorise la formation de groupements hydroxyles.

La couche de silice formée lors du procédé a été étudiée par spectroscopie vibrationnelle. Les analyses en infrarouge en réflexion corrélées avec la profondeur sondée ainsi que les profils GD-OES valident l'augmentation du nombre d'espèces  $Q^4$  après polarisation thermique. La couche obtenue est donc un réseau silicate tridimensionnel de tétraèdre de silicium  $SiO_4$ .

Les caractérisations de GD-OES et d'infrarouge en réflexion ont mis en évidence la migration des espèces cationiques mobiles ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), la formation d'une couche de silice d'épaisseur contrôlable (entre 100 et 500 nm) en extrême surface.

## **2. Obtention d'une couche mince SiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique**

La voie du dépôt d'un matériau protecteur déposé directement à la surface du verre sodocalcique permet de dissocier les matériaux, de considérer le verre sodocalcique comme un substrat et de moduler la structure et la composition du dépôt. La protection du verre sodocalcique est réalisée par le dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> pure. Cette couche a l'intérêt d'être de composition et de structure proche du verre sodocalcique.

### **2.1. Paramètres expérimentaux**

Le dépôt de la couche mince de SiO<sub>2</sub> est réalisé dans une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron. Les matériaux à pulvériser sont installés à la cathode. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'objectif est dans un premier temps d'étudier la mise en forme d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> sur un verre sodocalcique.

Afin d'élaborer la couche mince de SiO<sub>2</sub>, une cible de SiO<sub>2</sub> (pure à 99.99%) commerciale (entreprise Neyco®) de 3 pouces (7.62 cm) de diamètre est utilisée.

Plusieurs paramètres expérimentaux interviennent lors d'un dépôt d'une couche mince par pulvérisation cathodique magnétron réactive: composition de l'atmosphère, puissance des cibles, distance cible-substrat, temps de l'expérience, température du substrat et nature de la cible. Tous ces paramètres ont une influence sur la microstructure de la couche mince obtenue et nécessitent une analyse précise.

La puissance de la cible de SiO<sub>2</sub> est fixée à 125 W. Aller au-delà risquerait d'endommager la cible à cause de contraintes internes trop importantes et la diminuer augmenterait les temps de dépôts. Plusieurs couches minces ont été réalisées en faisant varier la composition de l'atmosphère avec notamment différents pourcentages d'oxygène dans l'enceinte. Le reste de l'atmosphère est composé d'argon. La pression totale est de 0.5 Pa.

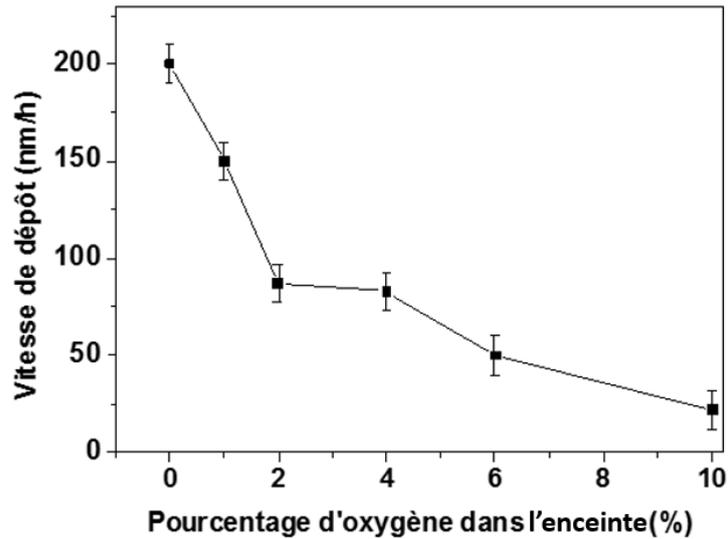


Figure 50 : Variation des vitesses de dépôts de  $\text{SiO}_2$  à partir de la pulvérisation cathodique magnétron réactive d'une cible de  $\text{SiO}_2$  en fonction du pourcentage d' $\text{O}_2$  ajouté à l'argon

Comme attendu, on constate figure 50 que plus le pourcentage d'oxygène est important dans l'enceinte et plus la vitesse de dépôt diminue, passant de 200 nm/h sans  $\text{O}_2$  à 25 nm/h pour 10% de  $\text{O}_2$ .

Avec l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron utilisée au laboratoire (Plassys MP700), la distance cible-substrat est de 110 mm. Elle est fixe et non modifiable.

La température de travail, c'est-à-dire la température du substrat, n'a pas d'impact sur la cristallinité de la couche de  $\text{SiO}_2$  qui reste amorphe jusqu'à très haute température (1200°C). Elle peut toutefois influencer les contraintes résiduelles existant dans la couche. Enfin, le temps de l'expérience sera déterminé en fonction de l'épaisseur de la couche mince désirée (mise au point par étalonnage au préalable). Au cours de ces travaux, le pourcentage de  $\text{O}_2$  a été fixé à 4%. C'est un bon compromis permettant d'obtenir des épaisseurs de plusieurs centaines de nanomètres en quelques heures tout en gardant la cible oxydée.

## 2.2. Analyses chimiques

Les résultats des analyses GD-OES d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur le verre sodocalcique sont présentés figure 51:

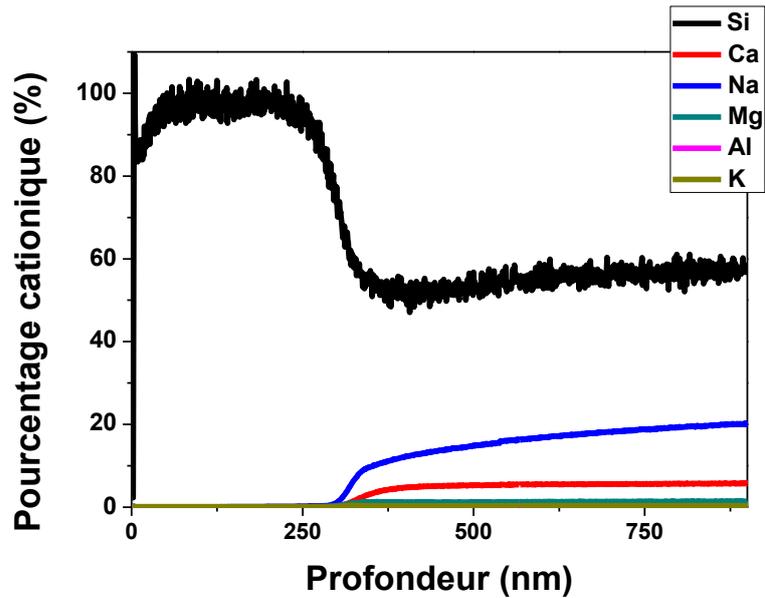


Figure 51 : Spectre GD-OES d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  déposée par pulvérisation cathodique sur un verre sodocalcique à température ambiante avec 4% d' $\text{O}_2$  ajouté à l'argon

La couche mince de  $\text{SiO}_2$  apparaît clairement dans les premières centaines de nanomètres. Avec les paramètres dépôt de 125 W pour la puissance de la cible, l'épaisseur attendue était de 300 nm. La figure 51 de GD-OES indique une épaisseur de 320 nm soit une erreur d'incertitude de 6%, ce qui est acceptable. Cette légère variation peut être attribuée à l'erreur introduite entre le début du décapage ionique en GD-OES réel et le début de l'enregistrement du spectre comme mentionné précédemment.

### 2.3. Caractérisation optique

Un revêtement de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  a été effectué sur un verre sodocalcique. Afin de vérifier les bonnes propriétés de transparence d'un tel revêtement. La figure 52 montre la transmittance d'un tel dépôt sur un verre sodocalcique pour un domaine de longueurs d'onde de 200 à 3000 nm.

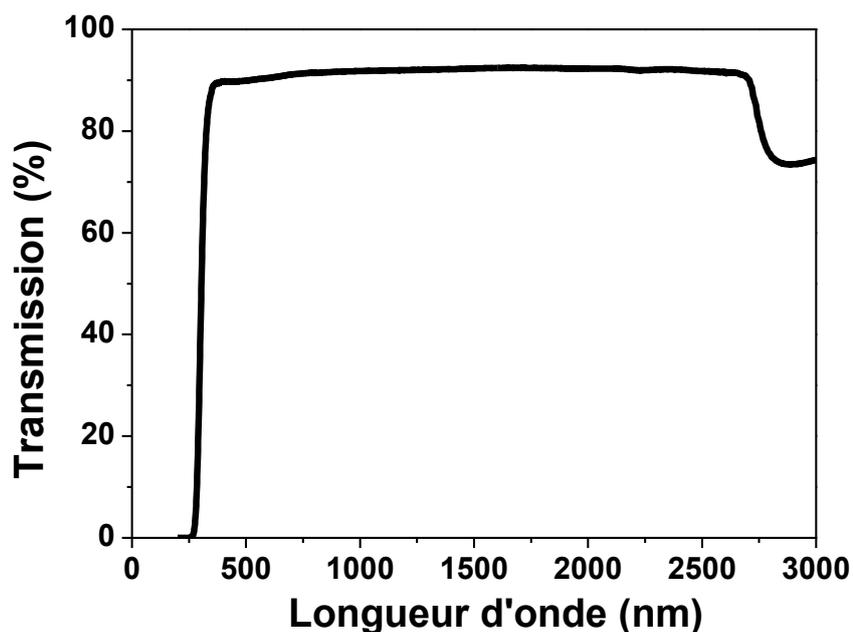


Figure 52 : Transmittance d'une couche mince de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  sur un verre sodocalcique obtenue par pulvérisation cathodique magnétron (4% d' $\text{O}_2$ )

La transmittance du revêtement de 300 nm sur le verre sodocalcique est de 91% pour le domaine de longueur d'onde du visible. Les propriétés optiques sont donc préservées.

Pour caractériser la nature d'une couche mince monophasée, il existe une voie optique reliant l'indice de réfraction du matériau à son épaisseur. C'est la méthode de Swanepoel. Néanmoins, comme pour la partie polarisation thermique, lorsque les indices de réfraction entre le substrat et la couche mince sont trop proches, les interférences visibles sur le spectre de transmission ont une faible amplitude. L'indice de réfraction de la silice  $\text{SiO}_2$  est de 1,45 tandis que celui du verre sodocalcique est de 1,52.

Afin d'obtenir des interférences plus nettes en transmittance, le dépôt de la couche mince de  $\text{SiO}_2$  a été réalisé avec les mêmes paramètres sur un substrat avec un indice de réfraction nettement différent de celui du verre sodocalcique, le saphire, dont l'indice de réfraction est de 1,75.

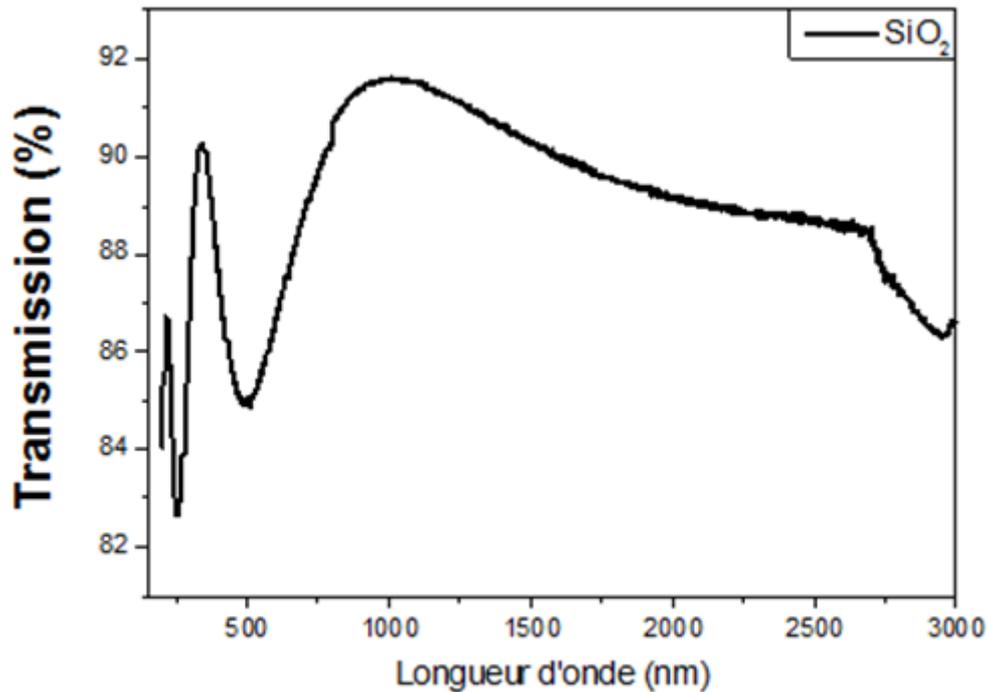


Figure 53 : Transmittance d'une couche mince de 500 nm de SiO<sub>2</sub> élaborée par pulvérisation cathodique sur un substrat de saphire

En prenant les longueurs d'onde pour deux extremums locaux successifs et en connaissant l'épaisseur du dépôt, il est possible d'accéder à la valeur de l'indice de réfraction de la couche mince par:

$$n = \frac{\lambda_m \cdot \lambda_M}{2e (\lambda_M - \lambda_m)}$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction de la couche mince,  $\lambda_m$  et  $\lambda_M$  les longueurs d'onde des extremums locaux successifs et  $e$  l'épaisseur de la couche mince.

Les résultats de transmittance obtenus pour le dépôt d'une couche mince de 500 nm sur un substrat de saphire sont donnés par la figure 34. Après calcul, l'indice de réfraction est de 1,44 (pour  $\lambda_m$  et  $\lambda_M$  à 375 et 500 nm) pour le revêtement de SiO<sub>2</sub> pour une valeur théorique de 1,45 à 635 nm. On peut en conclure que le dépôt effectué est bien une couche mince de SiO<sub>2</sub>.

Ces caractérisations optiques ont permis de vérifier le maintien des propriétés optiques de transmittance et de la nature du matériau obtenu par pulvérisation cathodique magnétron.

## 2.4. Etude structurale de la couche mince

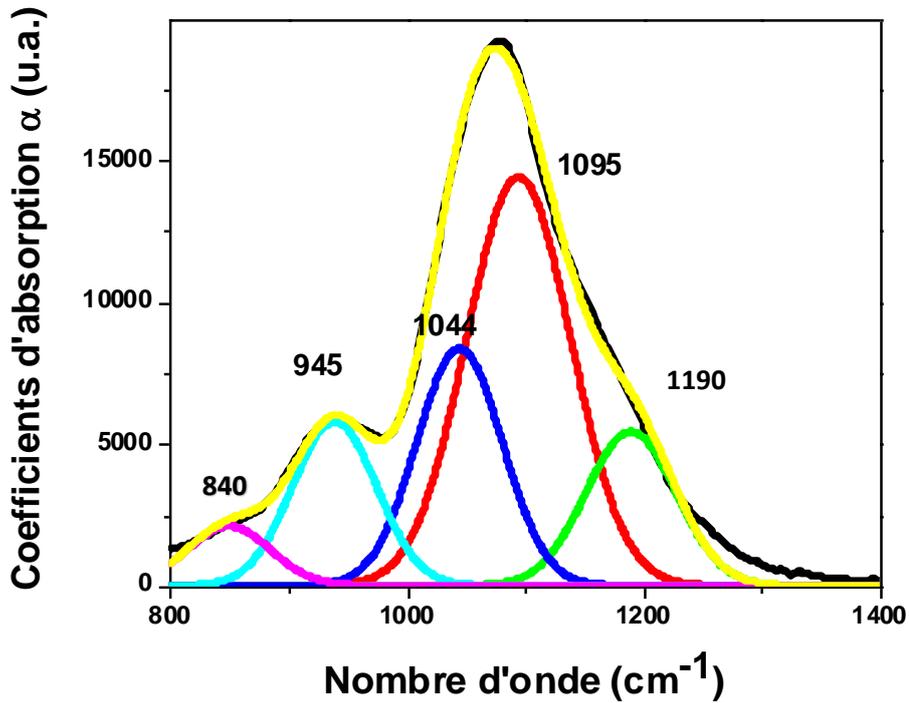


Figure 54 : Mesure IR en réflexion d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  sur un verre sodocalcique élaborée par pulvérisation cathodique réactive (4% d' $\text{O}_2$ )

Des analyses en infrarouge en réflexion d'une couche mince de 300 nm sur un verre sodocalcique sont présentées à la figure 54. La différence avec le verre sodocalcique de référence est nettement marquée. La couche mince est composée exclusivement d'espèces  $\text{Q}^4$  marquée par ces deux pics à 1095  $\text{cm}^{-1}$  et 1190  $\text{cm}^{-1}$ . La présence d'espèces  $\text{Q}^3$  (1044  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\text{Q}^2$  (945  $\text{cm}^{-1}$ ) sont dues aux contributions du verre sodocalcique qui joue dans ce cas-là, le rôle du substrat pour la couche mince. La bande à 840  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux déformations des ponts siloxanes (Si-O-Si).

## **Conclusion partie couche mince**

La maîtrise des différents paramètres expérimentaux (puissance des cibles, composition de l'atmosphère, maîtrise de la vitesse de dépôt, température de travail...) d'une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron permettent, à partir d'une cible de  $\text{SiO}_2$  d'obtenir une couche mince d'épaisseur contrôlée de  $\text{SiO}_2$  à la surface d'un verre sodocalcique.

Les caractérisations de GD-OES ont mis en évidence la formation d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$ . La méthode optique de Swanepoel renforce par le calcul d'indice de réfraction la nature de cette couche de  $\text{SiO}_2$ .

Cette couche mince de  $\text{SiO}_2$  se comporte comme un revêtement transparent à la surface du verre sodocalcique avec un changement de structure notable par rapport au substrat observé par infrarouge en réflexion. Le film déposé est composé de tétraèdre de silicium  $\text{SiO}_4$ .

### 3. Comparaison des matériaux obtenus par les deux approches

Le but de cette partie est de déterminer comment la chimie, la structure et les propriétés des silices obtenues sont impactées par le choix du procédé d'élaboration.

#### 3.1. Etude de la stœchiométrie des couches de SiO<sub>2</sub> élaborées

##### 3.1.1. Analyses XPS

Pour des épaisseurs similaires (300 nm), les deux approches ont été étudiées par XPS afin de préciser la nature des liaisons d'une part dans la couche de SiO<sub>2</sub> en extrême surface pour la polarisation thermique (sous atmosphère contrôlée N<sub>2</sub>) et d'autre part pour la couche mince de SiO<sub>2</sub> déposée par PVD.

L'objectif est également de connaître la stœchiométrie de la couche SiO<sub>2</sub>. C'est pourquoi on se concentrera sur l'évolution des niveaux d'énergie du Si<sub>2p</sub> et de l'oxygène O<sub>1s</sub> par XPS.

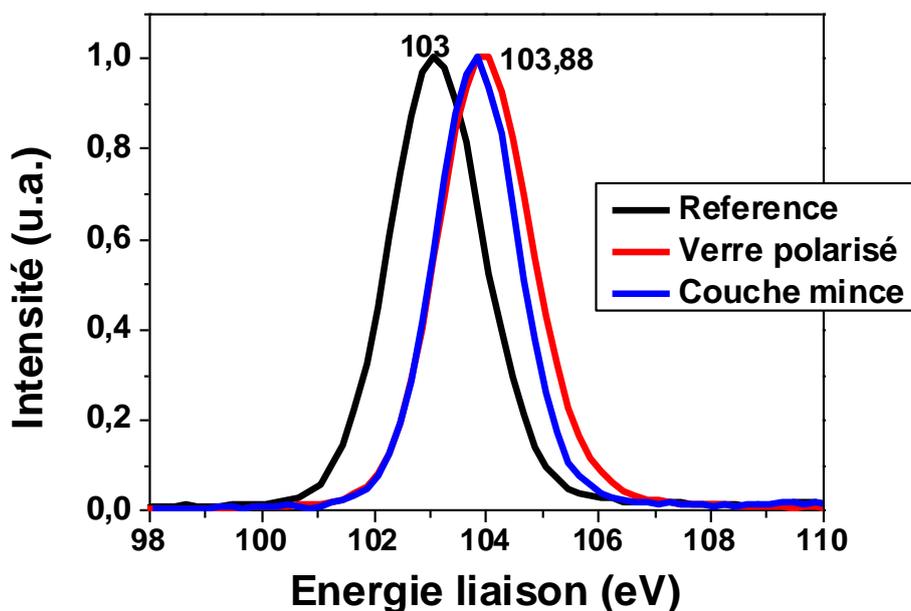


Figure 55 : Spectres XPS du silicium Si<sub>2p</sub> pour le verre sodocalcique de référence (noir), un verre sodocalcique polarisé sous N<sub>2</sub> (rouge) et une couche mince de SiO<sub>2</sub> élaborée par pulvérisation cathodique réactive de 300 nm (bleu)

La figure 55 compare les énergies de liaison d'un verre sodo-calcique polarisé thermiquement (sous  $N_2$  à  $220^\circ C$  pendant 30 min) et d'une couche mince de  $SiO_2$  déposée sur un verre sodo-calcique à un échantillon de verre sodo-calcique de référence. Les deux approches présentent un pic d'énergie  $Si_{2p}$  à  $103,88$  eV, ce qui correspond à de la silice stoechiométrique. La présence d' $Al_2O_3$  dans le verre polarisé peut induire une énergie de liaison un peu différente de celle de la couche mince de  $SiO_2$ . Néanmoins, les différences observées ne sont pas significatives de structures de réseau vitreux différentes.

Le verre sodo-calcique de référence présente une énergie de liaison  $Si_{2p}$  plus basse, à  $103$  eV. Les mesures prises pour la figure 55 ont été effectuées en extrême surface (à une profondeur de quelques dizaines de nanomètres afin d'être localisé dans la couche de  $SiO_2$  dans les deux approches.

La même approche pour l'énergie de liaison de l'oxygène  $O_{1s}$  est présentée figure 56. Les courbes correspondant à la couche mince et à la polarisation thermique sont très similaires avec un pic visible à  $533,3$  eV.

Le verre sodo-calcique de référence est défini par un pic à  $532,7$  eV (proche des courbes bleu et rouge) avec un épaulement notable à  $531,3$  eV.

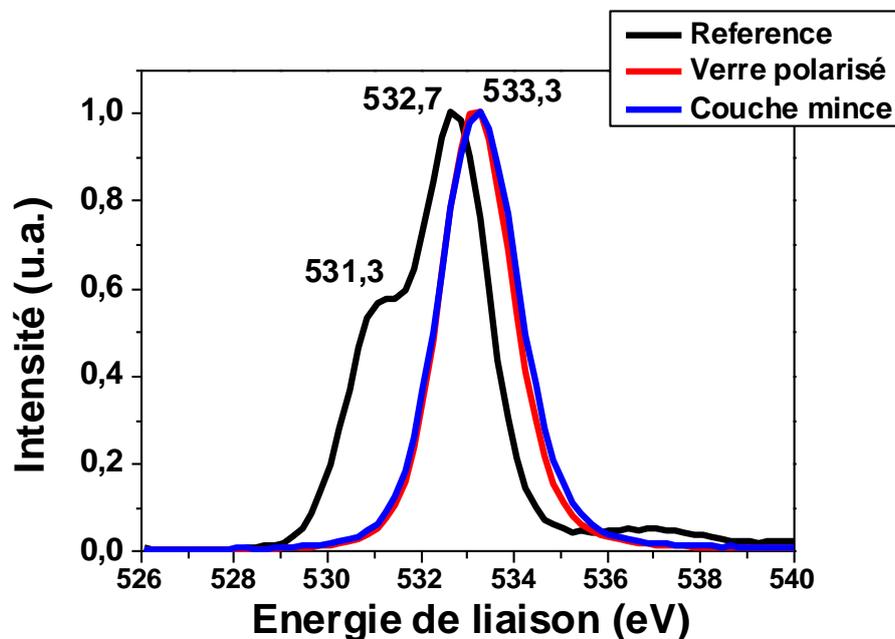


Figure 56 : Spectres XPS de l'oxygène  $O_{1s}$  pour le verre sodo-calcique de référence (noir), un verre sodo-calcique polarisé sous  $N_2$  (rouge) et une couche mince de  $SiO_2$  de 300 nm (bleu)

Le pic le plus intense, à 532,7 eV pour le verre sodo-calcique et à 533,3 eV pour le verre polarisé thermiquement et la couche mince de SiO<sub>2</sub>, correspond aux oxygène pontants. L'épaulement à 531,3 eV est attribué aux oxygènes non-pontants au sein de la matrice. La combinaison des résultats figure 35 et 36 précise la structure Si-O-Si dans le cas des deux approches étudiées. La présence des oxygènes non-pontants pour le verre sodo-calcique n'est plus une surprise et est corroborée par l'énergie de liaison de Si<sub>2p</sub>. Ce phénomène a déjà été observé pour un verre silicate de composition de 78% SiO<sub>2</sub> et 22% Na<sub>2</sub>O, composition chimique proche d'un verre sodo-calcique [Veal1982].

Ces résultats sont très similaires à ceux rencontrés dans la littérature. Dans [Wu1996], des couches minces réalisées par pulvérisation cathodique sont analysées par XPS. A partir d'une cible de silicium et d'une atmosphère composée d'argon et d'oxygène (entre 10 et 20%), des couches minces d'épaisseur de 90 nm sont mises en forme (vitesse de dépôt de 4,4 nm/min). Dans ce contexte d'élaboration, les énergies de liaison de Si<sub>2p</sub> et de O<sub>1s</sub> sont respectivement à 103 eV et 532,7 eV, soit très proches de celles obtenues dans le cadre de ce travail.

Des couches minces de SiO<sub>2</sub> sont mises en forme par pulvérisation cathodique RF par Jeong et al. [Jeong2004]. A partir d'une cible céramique SiO<sub>2</sub> (pure à 99.999%), différentes atmosphères de travail sont étudiées : une atmosphère d'argon pur, d'autres composées de mélanges d'argon et d'oxygène. Pour une atmosphère de 95% d'argon et de 5% d'O<sub>2</sub>, c'est-à-dire une condition expérimentale proche de nos travaux, une couche mince de 200 nm de SiO<sub>2</sub> est déposée sur un substrat de verre. Après analyses XPS, les énergies de liaison de Si<sub>2p</sub> et de O<sub>1s</sub> sont recensées respectivement à 103,5 eV et 533,1 eV.

Cette caractérisation structurale permet aussi de valider la formation d'une couche de SiO<sub>2</sub> après polarisation thermique sous N<sub>2</sub>.

En effectuant ces mêmes analyses XPS en profondeur, il est possible d'observer le changement de structure de ces liaisons, notamment à l'interface entre la couche mince et le substrat, où le changement de zone de composition chimique pour la polarisation thermique.

Nous n'avons pas accès à la profondeur sondée à chaque analyse successive. De ce fait, nous connaissons la profondeur sondée totale du matériau, après mesure du cratère par

profilométrie mécanique, mais pas la profondeur d'analyse d'une des courbes à un instant donné (au milieu de l'analyse par exemple). C'est pour cela que, sur les graphes XPS suivants, la surface et le sens de l'analyse en profondeur seront indiqués.

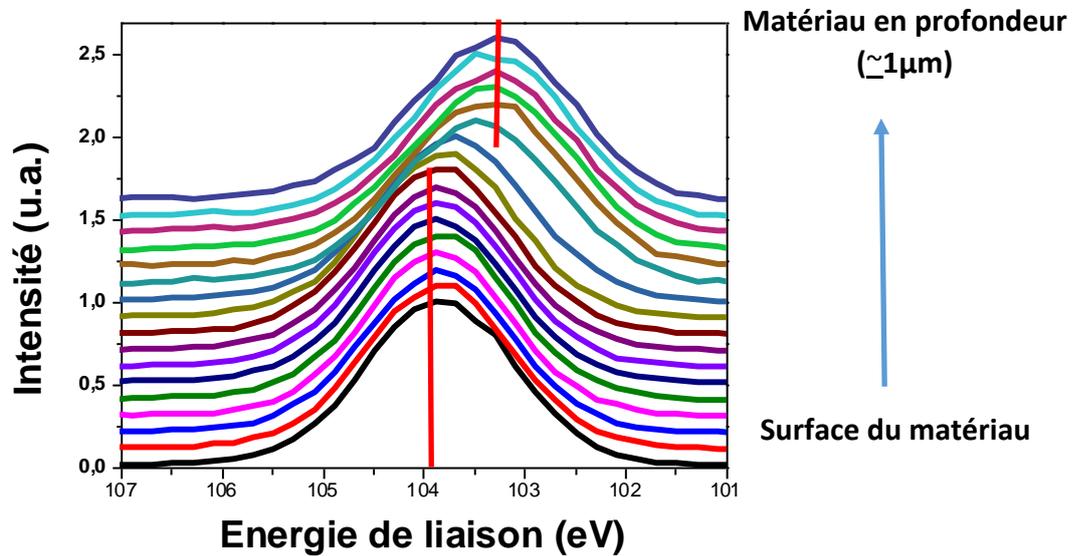


Figure 57 : Spectres XPS en profondeur pour le silicium  $Si_{2p}$  après polarisation thermique d'un verre sodo-calcique sous  $N_2$

L'évolution du pic  $Si_{2p}$  pour un verre sodo-calcique polarisé sous  $N_2$  en fonction de la profondeur est présenté à la figure 57.

Le pic est centré sur 103,88 eV jusqu'à l'observation d'un décalage notable vers 103 eV, énergie de liaison de  $Si_{2p}$  pour le verre sodo-calcique de référence. Cette transition est visible sur 4 courbes et donc pas de manière abrupte. Cela confirme le fait que la transition est progressive, comme le montrent les profils chimiques en GD-OES. On passe d'une couche de  $SiO_2$ , à progressivement une couche  $SiO_2$ -MgO-CaO et enfin on retrouve la composition du verre sodo-calcique initiale.

Pour la couche mince de  $SiO_2$  déposée par PVD, le changement de structure apparaît clairement à l'interface entre la couche mince et le substrat de verre sodo-calcique (figure 58). Néanmoins, cette interface ne concerne dans le cas de la couche mince de  $SiO_2$ , qu'une seule mesure (la courbe verte au milieu). On a donc ici une interface plus abrupte que dans le cas de la polarisation thermique.

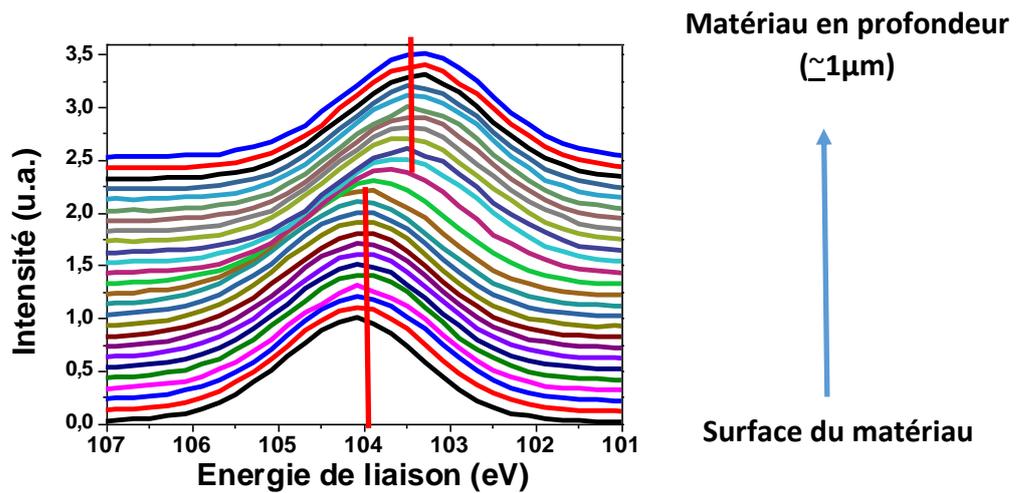


Figure 58 : Spectres XPS en profondeur pour le silicium  $Si_{2p}$  pour une couche mince déposée par pulvérisation cathodique magnétron (4% d' $O_2$ )

En étudiant l'énergie de liaison de l'oxygène  $O_{1s}$  pour les deux approches, le résultat est similaire. Lorsque l'analyse est située dans la couche mince ou la couche de silice obtenue après polarisation thermique, seul un pic est visible près de 533 eV.

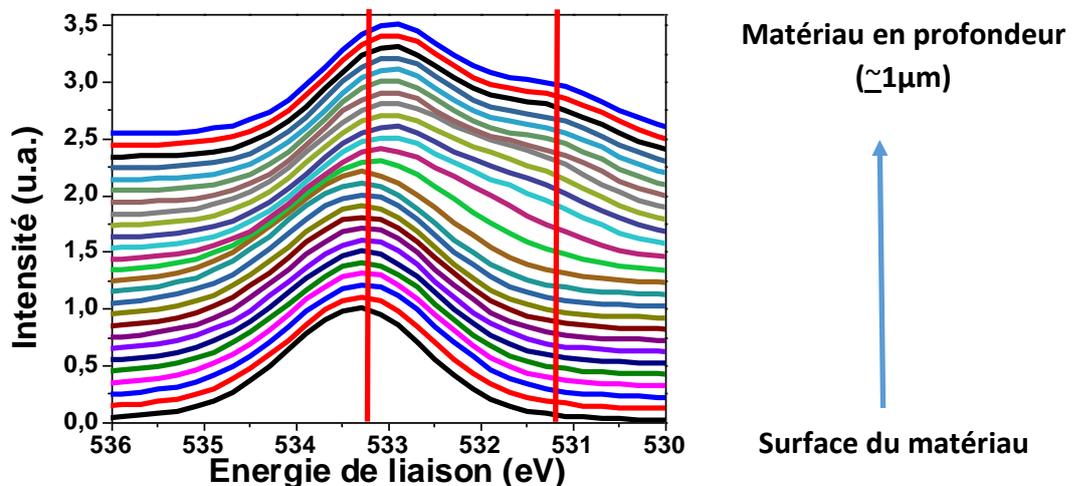


Figure 59 : Spectres XPS en profondeur pour l'oxygène  $O_{1s}$  après polarisation thermique d'un verre sodo-calcique sous  $N_2$  (220°C, 1,5 kV pendant 30 minutes).

Plus le verre est sondé en profondeur et plus un épaulement vers 531 eV est visible (figure 59 et 60). Pour le verre polarisé thermiquement (figure 59), la transition se fait plus graduellement. Cela témoigne du passage de la couche  $SiO_2$  puis  $SiO_2-CaO-MgO$  au verre sodocalcique.

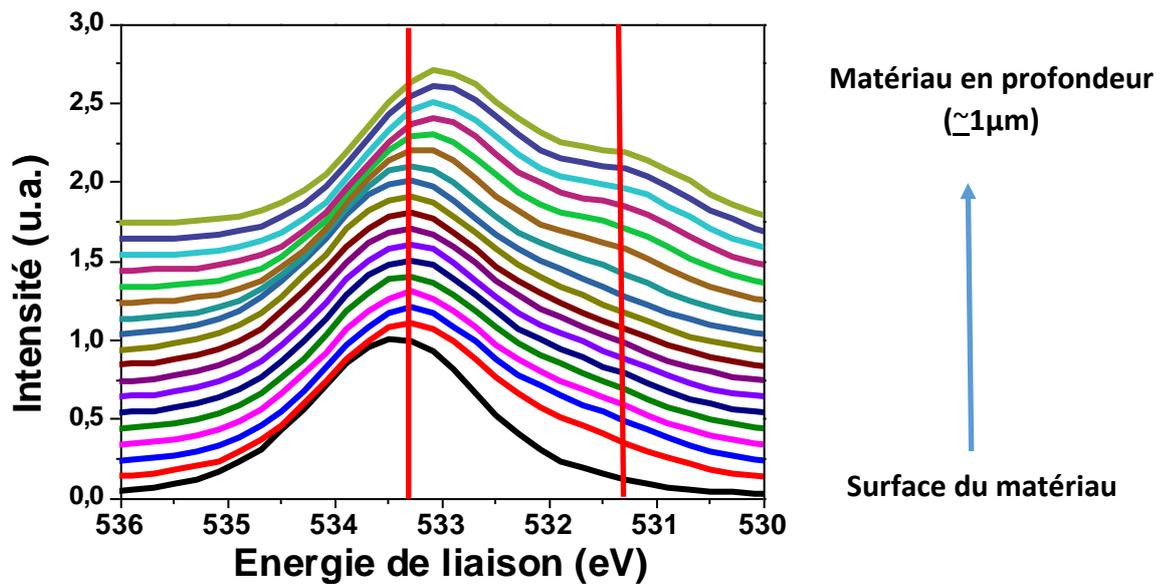


Figure 60 : Spectre XPS en profondeur pour l'énergie de liaison  $O_{1s}$  pour une couche mince de  $SiO_2$  déposée par pulvérisation cathodique magnétron réactive

Le changement de structure pour la couche mince de 300 nm de  $SiO_2$  correspond à l'interface entre la couche mince de  $SiO_2$  et le substrat sodocalcique.

Les résultats sont très similaires d'un point de vue structural et chimique pour les deux voies envisagées.

### 3.1.2. Optimisation des propriétés mécaniques du verre

Afin d'optimiser les propriétés mécaniques du verre sodocalcique après le traitement de polarisation thermique, une étape préalable de traitement thermique a été effectuée avant le traitement. Ce recuit s'effectue à une température de 500°C (une température proche de la température de transition vitreuse ou  $T_g$  du verre sodocalcique à 580°C) sous atmosphère  $N_2$ . La température de transition vitreuse du verre sodocalcique a été déterminée au préalable par DSC. Ce traitement de recuit à 500°C sous  $N_2$  suivi du traitement de polarisation thermique permet de renforcer de manière plus performante les propriétés mécaniques du verre sodocalcique.

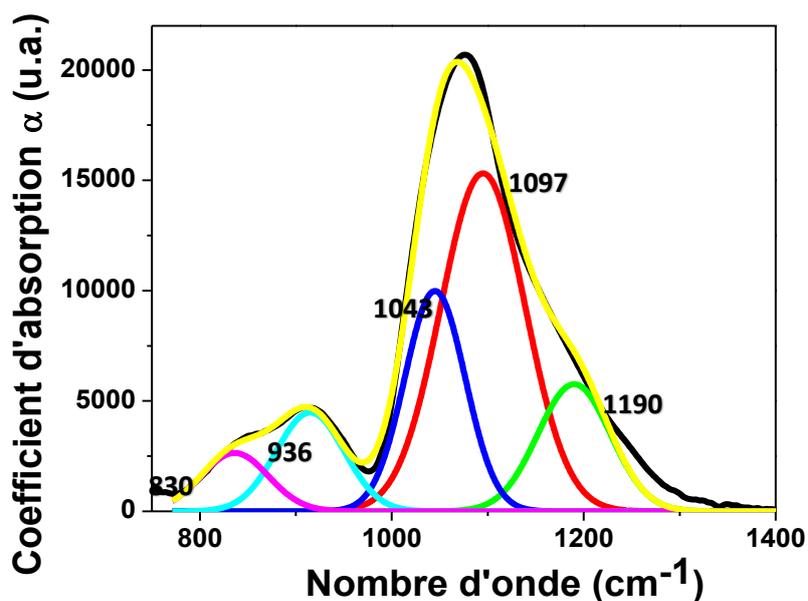


Figure 61 : Analyses en infrarouge en réflexion pour un verre recuit à 500°C puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> à 220°C à 1,5 kV pendant 30 minutes.

Les analyses en infrarouge en réflexion réalisées sur un verre sodo-calcique recuit à 500°C sous N<sub>2</sub> puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> sont présentés figure 61. La structure du verre est modifiée après le traitement thermique puis de polarisation thermique sous N<sub>2</sub>. Le traitement thermique seul, n'a pas d'influence sur la structure du réseau vitreux et son impact n'est donc pas visible en infrarouge en réflexion. Afin de mettre en avant les différences entre le verre sodo-calcique de référence, le verre sodo-calcique polarisé sous N<sub>2</sub> et le verre sodo-calcique recuit à 500°C sous N<sub>2</sub> puis polarisé sous N<sub>2</sub>, les ratios des espèces Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> et Q<sup>4</sup> ont été mesurés. On retrouve la bande de déformation des ponts siloxanes (Si-O-Si) à 830 cm<sup>-1</sup>.

|   | Verre sodocalcique | Verre polarisé sous N <sub>2</sub> | Verre recuit puis polarisé sous N <sub>2</sub> |
|---|--------------------|------------------------------------|--|
| Localisation Q <sup>4</sup> (cm <sup>-1</sup> ) | 1125/1195          | 1095/1190                          | 1095/1190                                      |
| Localisation Q <sup>3</sup> (cm <sup>-1</sup> ) | 1045               | 1045                               | 1045   |
| Rapport Q <sup>4</sup> /Q <sup>3</sup>          | 0,35               | 2,30                               | 2,15   |
| Localisation Q <sup>2</sup> (cm <sup>-1</sup> ) | 960                | 940                                | 940  |
| Rapport Q <sup>4</sup> /Q <sup>2</sup>          | 1,91               | 4                                  | 4,27   |

Tableau 7 : Comparaison des données IR pour le verre sodocalcique de référence, un verre polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> et un verre recuit sous N<sub>2</sub> puis polarisé sous N<sub>2</sub> à 220°C à 1,5kV pendant 30 minutes.

L'augmentation du nombre d'espèces  $Q^4$ , mis en évidence par l'augmentation du ratio  $Q^4/Q^3$  et  $Q^4/Q^2$  montre l'effet du traitement de polarisation thermique sur le verre sodocalcique de référence (tableau 7).

Des analyses XPS ont été réalisées sur le verre sodocalcique après recuit puis polarisation thermique afin d'avoir une connaissance plus précise de ce matériau (figure 62). La technique analyse le verre en extrême surface, dans le cas présent sur quelques centaines de nanomètres. Sur le verre sodocalcique de référence, toutes les espèces chimiques de la composition du verre sont présentes.

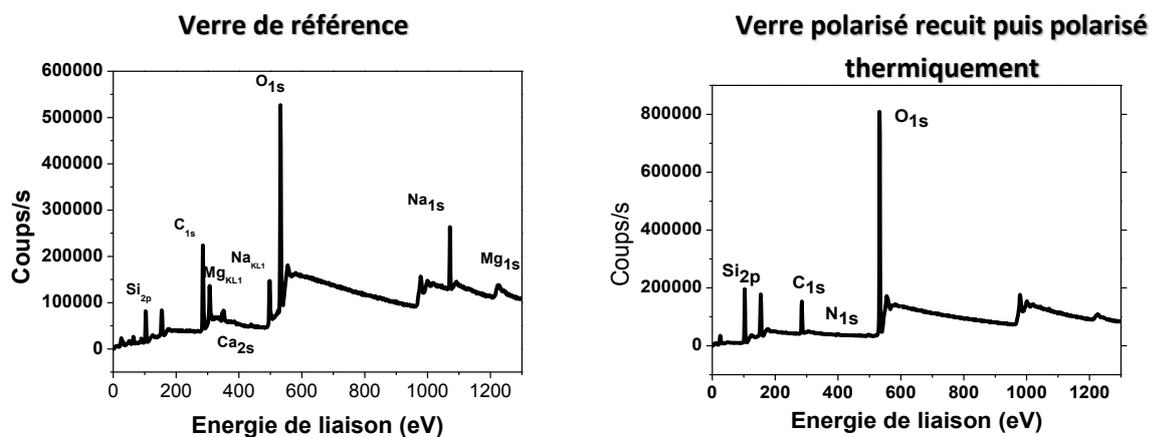


Figure 62 : Analyses XPS d'un verre sodocalcique de référence (à gauche) et d'un verre sodocalcique recuit sous  $N_2$  puis polarisé thermiquement sous  $N_2$  (à droite)

Lorsque le verre suit un traitement thermique sous  $N_2$  puis est polarisé thermiquement (figure 62 droite), une partie des éléments chimiques, ceux qui migrent durant le procédé de polarisation thermique (Na, Ca, Mg, K) n'apparaissent plus. Leurs signatures énergétiques ne sont plus détectées par XPS. Cela confirme la déplétion des espèces cationiques mobiles en surface.

Les résultats de XPS mettent également en évidence la présence d'azote au sein de la matrice après le traitement thermique sous  $N_2$  à  $500^\circ C$  puis de polarisation thermique sous  $N_2$  (à  $300^\circ C$  à 1,5 kV pendant 30 minutes). Un pic fin à 400 eV est observé (figure 63). La présence d'azote n'a été détectée ni pour un échantillon de verre sodocalcique uniquement recuit ni pour celui seulement polarisé thermiquement sous azote. C'est seulement le verre sodocalcique recuit sous  $N_2$  puis polarisé thermiquement sous  $N_2$  qui présente un pic d'azote détectable par XPS.

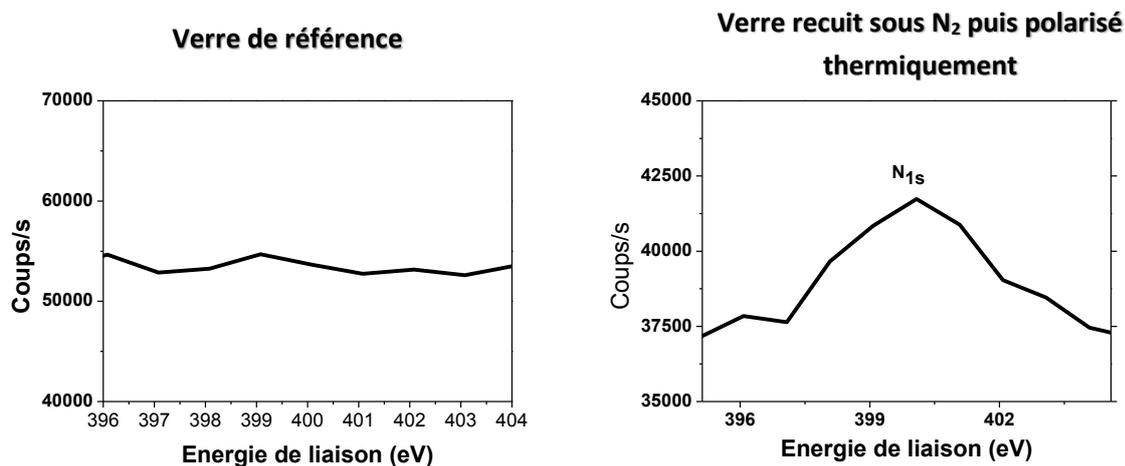


Figure 63 : Présence d'azote après recuit puis polarisation thermique sous  $N_2$  dans la matrice

Effectuer un pré-traitement thermique sous  $N_2$  puis polariser thermiquement un verre sodocalcique sous atmosphère bloquante et dans ce cas sous  $N_2$ , favorise la pénétration dans la matrice d'azote. Ce phénomène volontairement recherché dans le cadre de ces travaux de thèse, a pour idée de former un matériau plus dur à l'image de liaisons nitrures (Si-N) ou également oxynitrures (Si-O-N). Ces matériaux sont connus pour présenter des duretés très élevées.

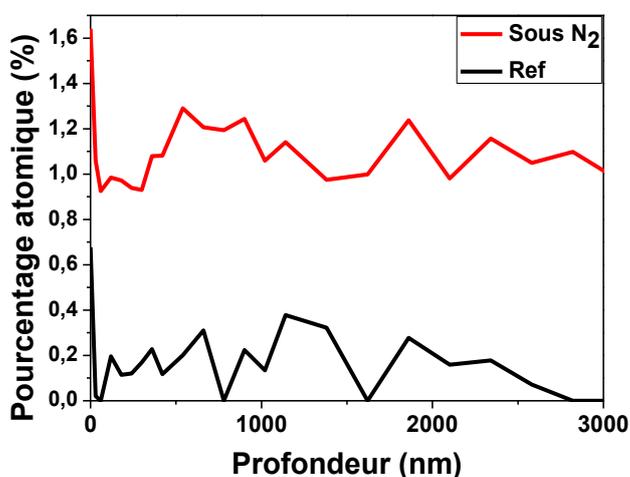


Figure 64 : profils XPS mettant en évidence l'insertion d'azote dans la matrice vitreuse après recuit puis polarisation thermique sous  $N_2$

La figure 64 rend compte de l'insertion de l'azote dans la matrice avec un pourcentage atomique entre 1 et 1,3% jusqu'à une profondeur de 3  $\mu m$ . La quantité d'azote introduite est relativement faible mais l'effet est bien réel n'est pas dû à l'erreur d'incertitude de la mesure (une incertitude de l'ordre de +/- 5% sur la mesure, c'est-à-dire entre 0,95 et 1,05% de pourcentage atomique pour une mesure de 1% de pourcentage atomique). Cependant, l'analyse XPS pour un échantillon seulement recuit sous  $N_2$  ou seulement polarisé

thermiquement sous  $N_2$  ne révèle pas d'insertion d'azote au sein de la matrice. C'est seulement la combinaison du recuit sous  $N_2$  puis de la polarisation thermique sous  $N_2$  du verre sodocalcique qui permet à 1% d'azote de s'infiltrer dans la matrice vitreuse.

Il reste à ce jour un doute sur la nature chimique de l'azote au sein de la matrice. En XPS, le pic correspondant à l'azote est à 400 eV, ce qui correspondrait à la présence d'espèces  $NO_x$ . Crémoux et al. [Crémoux2013] ont étudié le cas de la polarisation thermique d'un verre borosilicate sous atmosphère  $N_2$ . Même si le verre a une structure différente du verre sodocalcique, il a été montré au cours de ces travaux, que travailler sous atmosphère  $N_2$  favorise la formation d'espèces  $NO^+$  et  $NO_2$  au sein de la matrice vitreuse. Ces espèces peuvent venir, de par leur taille et à l'image d'un mécanisme d'échange d'ions, contraindre la surface.

### **3.2. Propriétés mécaniques des matériaux obtenus**

Afin de mesurer la dureté des matériaux mis en forme par polarisation thermique et par dépôts de couches minces, un micro-indenteur LeicaVMH équipé d'une pointe Knoop a été utilisé. L'indentation de type Knoop (de forme pyramidale à base losange) est particulièrement adaptée pour la mesure de dureté des matériaux fragiles comme le verre ou les céramiques. Dans la littérature, des tests de dureté sont très souvent réalisés à l'aide d'une pointe Vickers, utilisée pour les matériaux métalliques. Cette méthode est moins adaptée que la pointe Knoop pour les matériaux fragiles car elle sollicite de manière plus importante la surface du verre et peut engendrer l'apparition de fissures lors de la pénétration de la pointe dans le matériau. Cela rend délicate et souvent impossible la mesure.

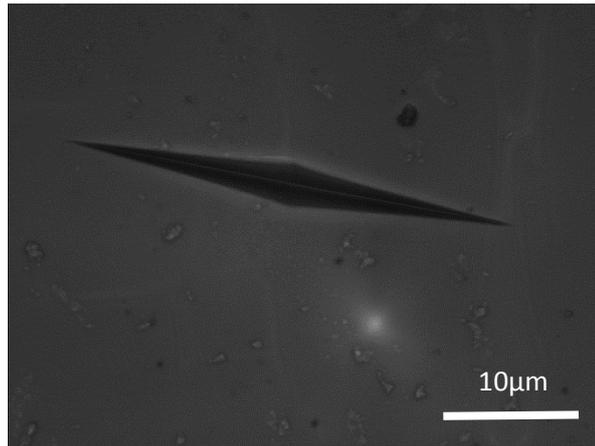


Figure 65: Exemple de micrographie optique d'une empreinte réalisée sur le verre sodocalcique de référence par une pointe Knoop (durée de charge de 10 secondes, descente de la pointe de 40 µm/s)

La figure 35 illustre une indentation de type Knoop sur le verre sodocalcique. La grande diagonale permet de mesurer la dureté Knoop donnée par:

$$HK = \frac{14.229 F}{D^2}$$

Avec F la charge en kgf (kilo-gramme-force) et D<sup>2</sup>, l'aire de l'empreinte en mm<sup>2</sup>.

Les analyses de microdureté sont réalisées avec plusieurs charges d'indentation, de 10 gf à 300 gf. Lors de la mesure, la durée de charge est de 10 secondes tandis que la vitesse de descente de la pointe à la surface de l'échantillon est de 40 µm/s.

### 3.1.1. Dureté après polarisation thermique

Plusieurs échantillons de verres sodocalciques ont été polarisés thermiquement à 220°C, à 1,5 kV pendant 30 minutes sous des atmosphères différentes. La mesure de la dureté par microindentation se fait par mesure de la grande diagonale de l'empreinte laissée par la pointe de l'indenteur et calcul automatique par logiciel. Une incertitude de l'ordre de 5% sur la mesure est introduite lors de cette analyse.

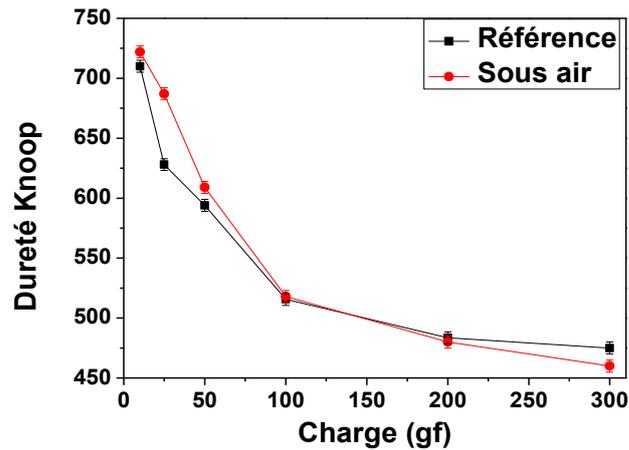


Figure 66: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence et un verre sodocalcique polarisé thermiquement sous air (220°C, 1,5 kV 30 minutes)

La figure 66 illustre les résultats de microdureté pour un échantillon polarisé sous air. De 100 à 300 gf, les deux matériaux ont des duretés similaires. La dureté du verre sodocalcique polarisé sous air est légèrement meilleure pour les petites charges de 50 gf à 10 gf. Cette augmentation de dureté n'est pas nette (environ supérieure de 15%). Cette mesure est en accord avec les travaux de Luo et al. qui ne constatent pas dans ces conditions de renforcement de la dureté. [Luo2016]

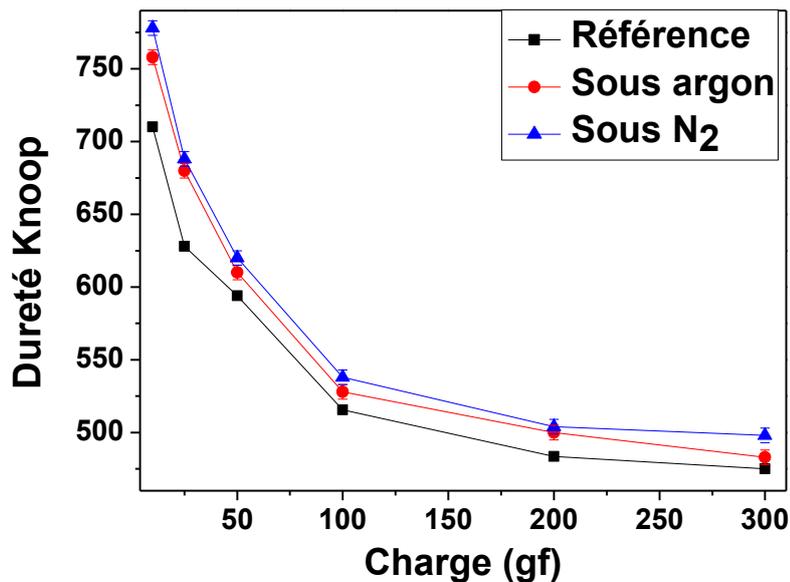


Figure 67 : Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence et un verre sodocalcique polarisé thermiquement sous argon et un autre sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5kV 30 minutes)

En revanche pour la figure 67, lorsque le traitement de polarisation est réalisé sous atmosphère bloquante comme l'argon ou l'azote, l'amélioration de dureté est plus significative. Les courbes peuvent être séparées en deux parties. D'une part, de 100 à 300 gf, cela correspond à une profondeur de l'indentation de 1 à 3  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire, selon les données GD-OES, dans le substrat. Ainsi, ce n'est pas uniquement la réponse de la couche mince mais de la couche et du substrat qui est mesurée. C'est ce qui explique une faible amélioration de la dureté (environ 5%) pour les charges importantes.

En revanche, pour les petites charges, de 10 gf à 50 gf, la profondeur de l'indentation varie de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ . On ne s'affranchit pas tout à fait de la réponse du substrat mais plus la charge est petite, et plus la réponse correspond à la contribution de la couche de  $\text{SiO}_2$  en extrême surface seule. Une amélioration de 9% est constatée pour une charge de 10 gf pour l'échantillon polarisé thermiquement sous  $\text{N}_2$  contre 7% sous argon.

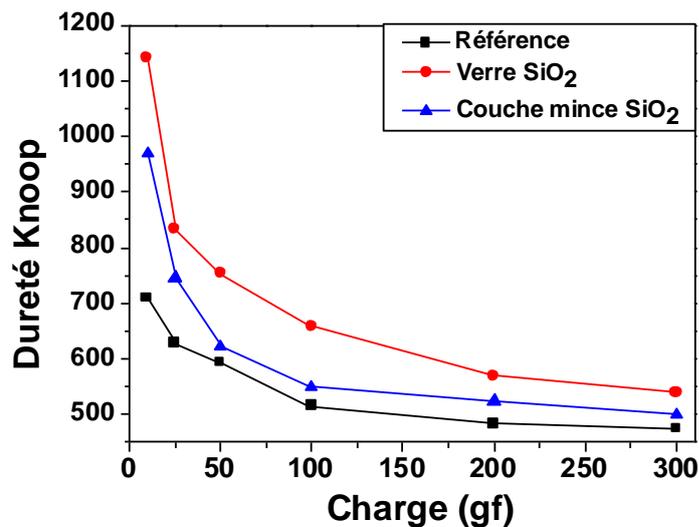


Figure 68 : Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence, une couche mince de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  élaborée par pulvérisation cathodique (à 4% de  $\text{O}_2$ ) et un verre de silice.

Les mêmes analyses sur une couche mince de 300 nm déposée sur un verre sodocalcique et sur un verre de silice sont présentées sur la figure 68. Le même comportement que pour la polarisation thermique est observé ici, pour les charges de 100 gf à 300 gf. C'est la même problématique que ci-dessus, l'indentation va au-delà la couche de  $\text{SiO}_2$  et le substrat est trop sollicité pour avoir une réponse de la couche mince seule. En revanche, pour les faibles charges, notamment 10 et 25 gf, la dureté est améliorée de respectivement 37% et 19% pour une couche mince de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm sur un verre sodocalcique.

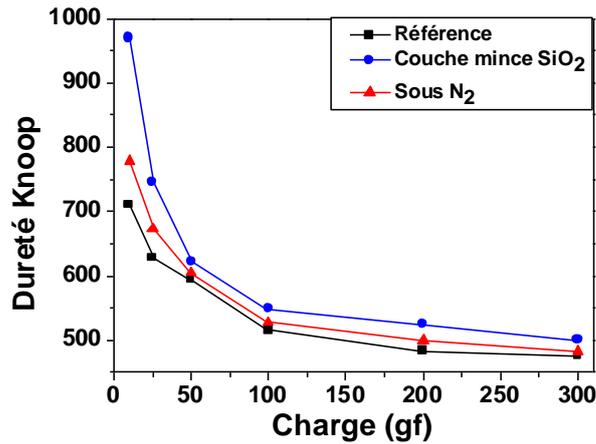


Figure 69: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence, une couche mince de 300 nm de SiO<sub>2</sub> élaborée par pulvérisation cathodique (à 4% de O<sub>2</sub>) et un verre sodocalcique polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (300°C, 1,5k, V30 minutes).

Les deux approches développées dans ces travaux de thèse, la polarisation thermique et le dépôt d'un revêtement protecteur, permettent d'obtenir un matériau SiO<sub>2</sub> en surface d'un verre sodocalcique. Néanmoins, les résultats de dureté de la figure 69 montrent que la couche mince protectrice de 300 nm de SiO<sub>2</sub> à la surface du verre sodocalcique présente une dureté nettement plus élevée (supérieure à 36%) que la polarisation thermique d'un verre sodocalcique sous atmosphère sous N<sub>2</sub> (supérieure à 10%) par rapport au verre sodocalcique de référence.

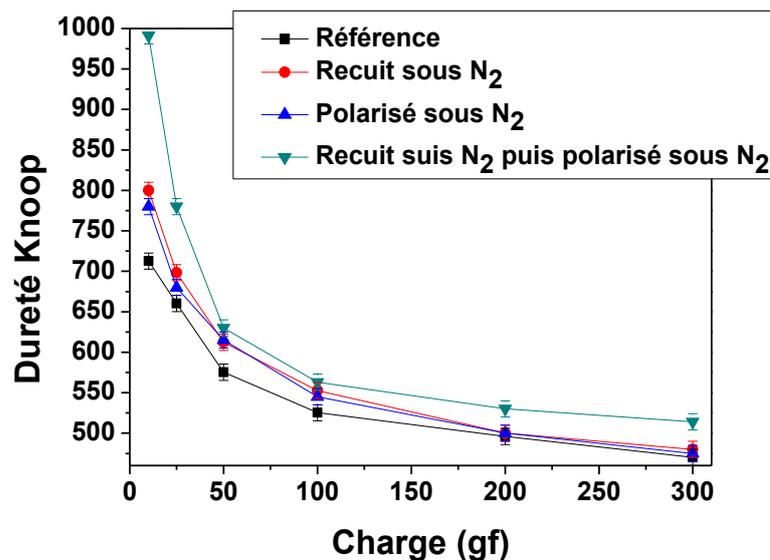


Figure 70: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence, une couche mince de 300 nm de SiO<sub>2</sub> élaborée par pulvérisation cathodique (à 4% de O<sub>2</sub>) et un verre de silice.

C'est la combinaison du recuit sous  $N_2$  (qui indépendamment améliore déjà la dureté du verre) puis de la polarisation thermique sous  $N_2$  qui augmente les propriétés mécaniques de dureté du verre sodocalcique le plus significativement. La figure 41 montre la comparaison de microduretés Knoop pour différents traitements (recuit seul, polarisation thermique seule et recuit puis polarisation thermique) sur le verre sodocalcique. Les charges de 10 et 25 gf mettent en évidence des augmentations de respectivement 40 et 24% par rapport au verre sodocalcique de référence.

Lors du traitement de polarisation thermique d'un verre sodocalcique, une réduction du volume de la zone en contact direct avec l'anode a été observée.

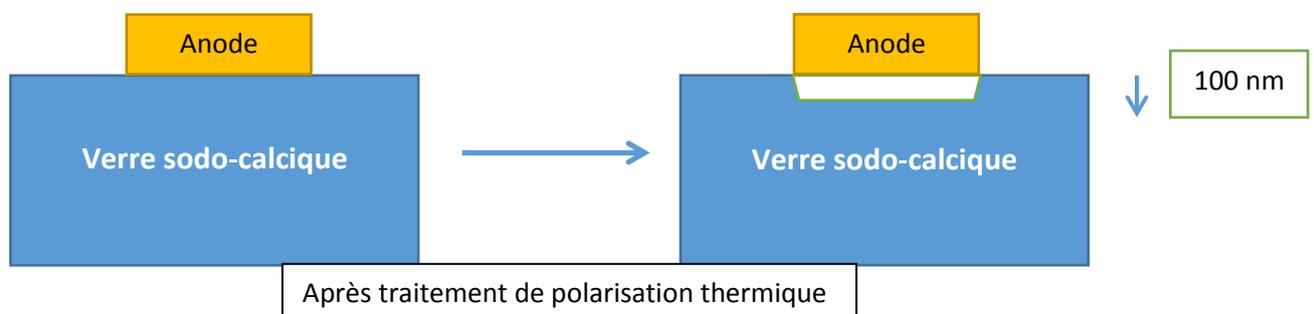


Figure 71: Schéma de la réduction de volume constaté lors du procédé de polarisation thermique d'un verre sodocalcique

Cette contraction est effective dans le cas d'une polarisation thermique où l'anode est en contact direct avec le verre, mais également lorsque l'anode est sans contact avec le verre sodocalcique. Ce n'est donc pas sous l'effet du poids de l'anode que le substrat se creuse. Cette réduction de volume est due au déplacement de la matière sous l'effet du champ électrique et est donc à mettre sur le compte de considérations électrostatiques. Il s'agit d'une contraction permettant d'atteindre la densité de  $SiO_2$  par élimination du volume libre après départ des ions mobiles.

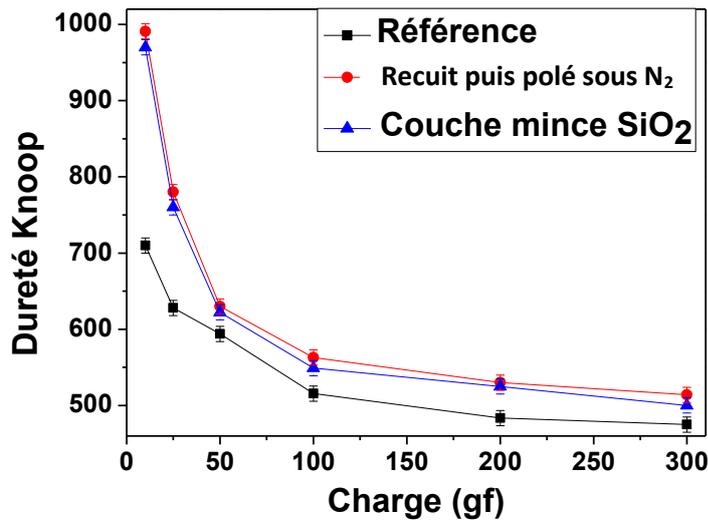


Figure 72: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodo-calcique de référence, un verre sodo-calcique polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5 kV, 30 minutes) et une couche mince de SiO<sub>2</sub> réalisée par pulvérisation cathodique magnétron (4% de O<sub>2</sub>)

De plus, les valeurs atteintes sont comparables à celles obtenues lors des mesures réalisées sur la couche mince de SiO<sub>2</sub> de 300nm déposées sur le verre sodo-calcique (figure 72). Les deux approches permettent d'obtenir des propriétés mécaniques similaires. Afin de confirmer ces résultats, des mesures de nano-indentation ont été réalisées.

La charge minimale en micro-indentation où l'empreinte de l'indentation est mesurable, est de 10 gf. Cela correspond environ à 10 mN. Pour mesurer la dureté du matériau pour des charges inférieures à 10 mN, des expériences de nano-indentation ont été réalisées. La pointe utilisée pour cela est de type Berkovich dont l'empreinte est donnée à la figure 73.

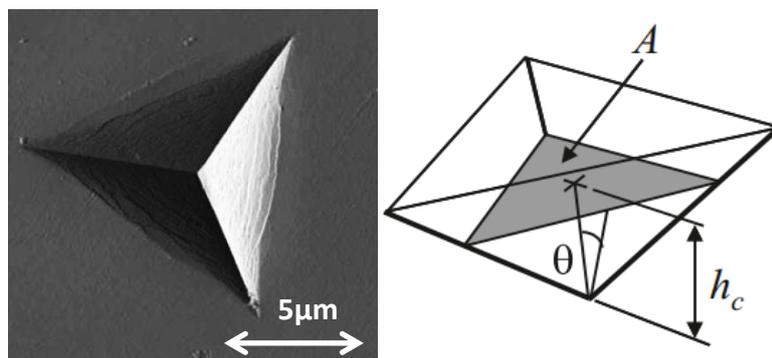


Figure 73: Exemple de cliché d'une empreinte réalisée sur un verre sodo-calcique de référence par une pointe de type Berkovich

La mesure de la dureté Berkovich se fait par:

$$HB = \frac{F}{24.5hc^2}$$

Avec F la force appliquée, et  $h_c$  la projection géométrique visible sur la figure 73. La mesure de nano-indentation est plus complexe et sensible que les mesures de micro-indentation. La mesure est plus sujette aux phénomènes de vibrations qui peuvent altérer la mesure. Les mesures de nano-indentation ont été réalisées par le service caractérisation du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS).

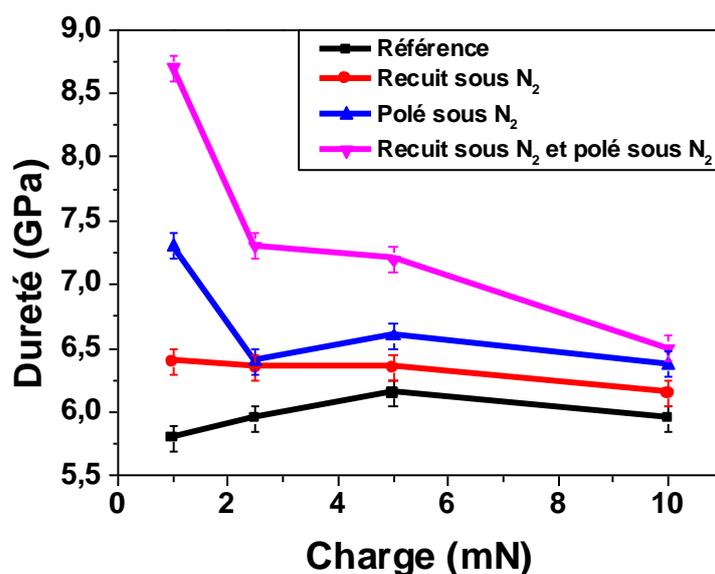


Figure 74: Evolution de la nano-dureté Berkovich en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence, un verre sodocalcique polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5kV 30 minutes), un verre sodocalcique recuit sous N<sub>2</sub> à 500°C et un verre sodocalcique recuit à 500°C puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5kV 30 minutes)

La figure 74 présente les résultats de nano-indentation pour des échantillons de verres sodocalciques recuits (en rouge), polarisés thermiquement sous N<sub>2</sub> (en bleu) et recuits puis polarisés thermiquement sous N<sub>2</sub> (en rose). Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

| Charge (mN) | Reference | Recuit | Polarisé sous N <sub>2</sub> | Recuit puis polarisé sous N <sub>2</sub> |
|-------------|-----------|--------|------------------------------|--|
| 10          | 5,95      | 6,15   | 6,38                         | 6,5                                      |
| 5           | 6,15      | 6,35   | 6,6                          | 7,2                                      |
| 2,5         | 5,95      | 6,35   | 6,4                          | 7,3                                      |
| 1           | 5,8       | 6,4    | 7,3                          | 8,7                                      |

Tableau 8 : Mesures de nano-indentation pour un verre sodocalcique de référence, un verre sodocalcique après traitement thermique sous N<sub>2</sub>, un verre sodocalcique polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> et un verre sodocalcique recuit puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (+/- 0.10) en GPa.

Les tendances confirment les résultats observés en micro indentation. Le traitement thermique suivi du traitement de polarisation thermique permet d'améliorer de façon très sensible la dureté du matériau. Cette augmentation est de respectivement 50 et 23% pour les charges 1 mN et 2.5 mN.

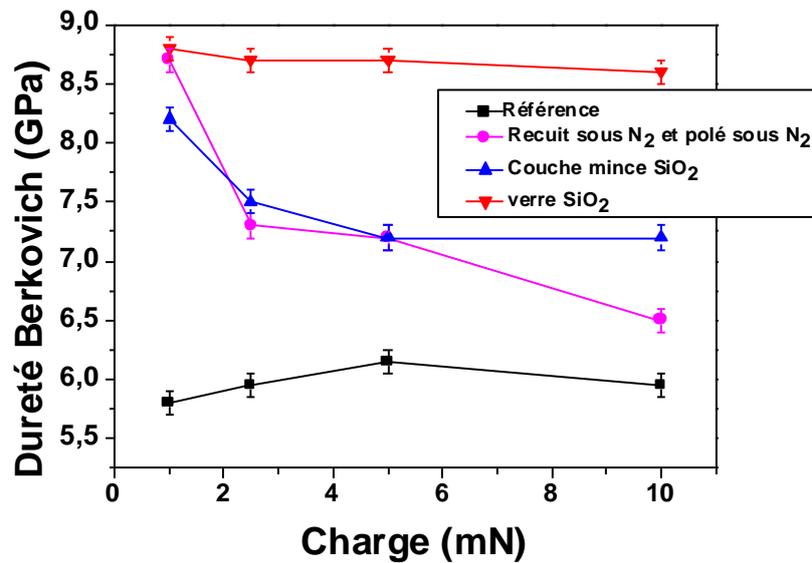


Figure 75: Evolution de la nano-dureté Berkovich en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence, un verre de SiO<sub>2</sub>, une couche mince de 300 nm de SiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique et un verre sodocalcique recuit à 500°C puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5kV 30 minutes)

La figure 75 met en relief les résultats de nano-indentation pour les deux approches envisagées. Le verre de SiO<sub>2</sub> présente une dureté bien plus élevée que le verre de référence (8.7 GPa contre 6 GPa en moyenne). Globalement, la couche mince de SiO<sub>2</sub> et le verre sodocalcique recuit puis polarisé thermiquement ont des comportements mécaniques très proches.

Le tableau 9 résume les résultats de la figure 75. Ces mesures de nano-indentation permettent de comparer les propriétés mécaniques de nano-indentation pour une couche mince de 300 nm déposée par PVD et une couche de SiO<sub>2</sub> obtenue sur le verre sodocalcique après polarisation thermique.

| Charge (mN) | Reference | Couche mince SiO <sub>2</sub> | Recuit puis polarisé sous N <sub>2</sub> | Verre SiO <sub>2</sub> |
|-------------|-----------|-------------------------------|--|------------------------|
| 10          | 5,95      | 7,2                           | 6,5                                      | 8,6                    |
| 5           | 6,15      | 7,2                           | 7,2                                      | 8,7                    |
| 2,5         | 5,95      | 7,5                           | 7,3                                      | 8,7                    |
| 1           | 5,8       | 8,2                           | 8,7                                      | 8,8                    |

Tableau 9 : Mesures de nano-indentation pour un verre sodo-calcique de référence, une couche mince de 300 nm de SiO<sub>2</sub> réalisée par pulvérisation cathodique magnétron (4% de O<sub>2</sub>), un verre sodo-calcique recuit puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> et un verre de silice (+/- 0.10). (+/- 0.10)

Les résultats sont très similaires pour les deux approches explorées. Les mesures de nano-indentation explicitent une large amélioration de la nano-dureté globale du matériau dans les deux cas permettant de se rapprocher des résultats obtenus pour un verre de SiO<sub>2</sub>.

Il existe néanmoins une marge de progression afin d'atteindre les résultats du verre SiO<sub>2</sub>. Les deux voies permettent d'obtenir un matériau similaire d'un point de vue chimique et structurel à SiO<sub>2</sub> pour une épaisseur de 300nm.

### 3.3 Durabilité chimique

Des analyses de durabilité chimique ont été effectuées en enceinte climatique afin de simuler différentes atmosphères, d'évaluer la durabilité chimique et d'accélérer le vieillissement des revêtements. La méthode employée permet d'évaluer la tenue des revêtements protecteurs en conditions réelles d'utilisation extérieure.

La séquence utilisée pour l'enceinte climatique répond à la norme VDA 233-102, est composée des phases suivantes :

- A) Une phase de pulvérisation A de solution saline à 1% de chlorure de sodium (pH 6.5 à 7.1) de 3 fois 24heures qui tombe sur les échantillons à une vitesse de 2,0 à 4,0 ml / 80 cm<sup>2</sup> / heure.
- B) Une phase B d'augmentation de la température de 25°C à 50°C en augmentant le pourcentage d'humidité dans l'enceinte de 70 à 95% de 3 fois 24 heures
- C) Une phase C de choc thermique de -15°C à 50°C d'une durée de 24heures.

Un cycle complet consiste en la répétition de six cycles pour une durée totale de 6 semaines. Un cycle dure 7 jours et est composé de la séquence suivante A-B-A-C-A-B-B.

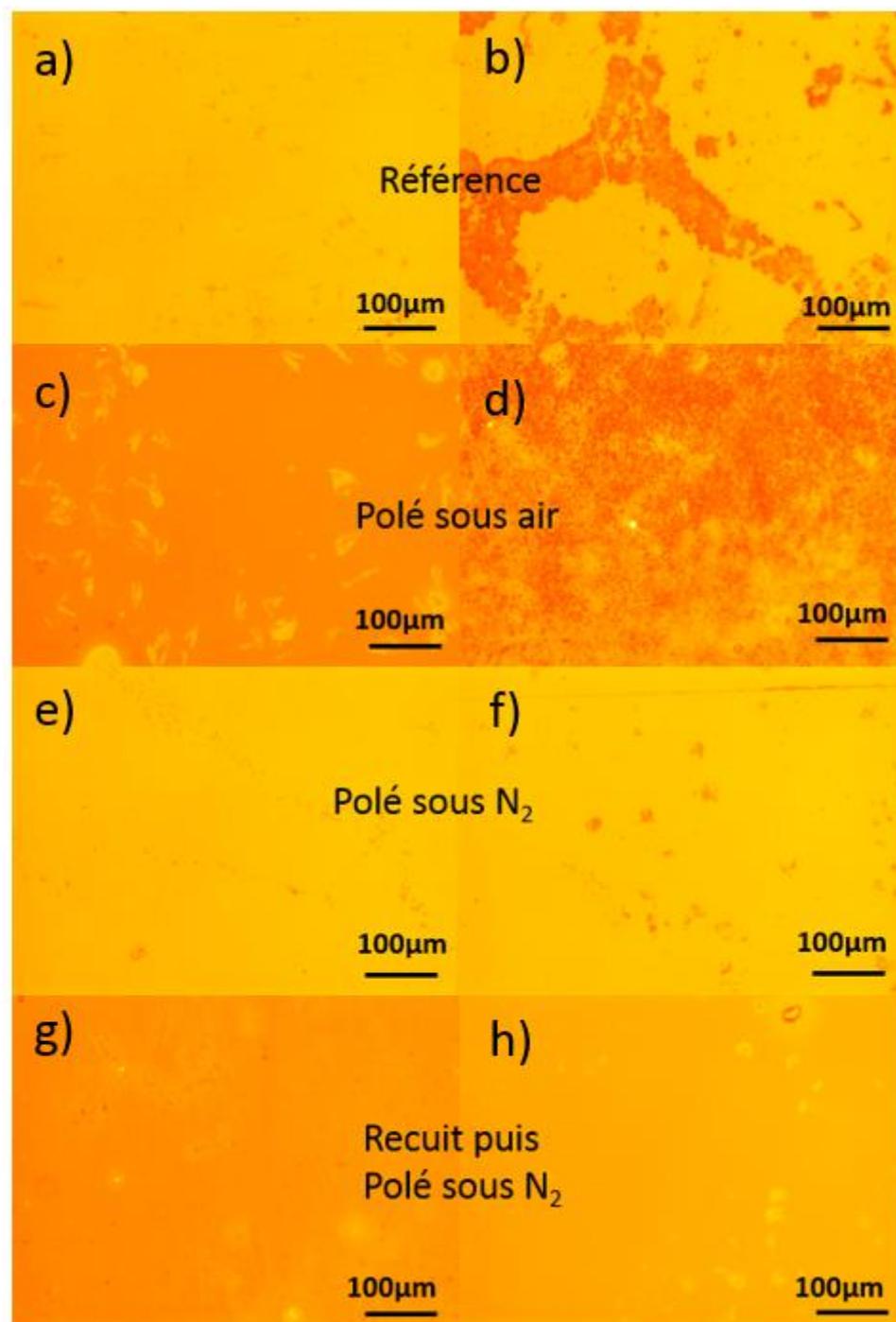


Figure 76: Clichés de microscopie optique surfaces a) verre de référence sodo-calcique, b) après tests climatiques, c) verre polarisé sous air, d) polarisé sous air après tests climatiques, e) verre polarisé sous N<sub>2</sub>, f) verre polarisé sous N<sub>2</sub> après tests climatiques, g) verre recuit sous N<sub>2</sub> puis polarisé sous N<sub>2</sub>, h) verre recuit sous N<sub>2</sub> puis polarisé sous N<sub>2</sub> après tests climatiques.

La figure 76 montre des clichés de microscopie optique avant et après tests climatiques (ou TC) pour un verre de référence sodo-calcique (a) et (b), des échantillons polarisés sous air (c) et (d), sous N<sub>2</sub> (e) et (f) et recuit puis polarisés sous N<sub>2</sub> (g) et (h). Ces clichés donnent un aperçu de l'impact des tests climatiques sur l'état de surface des différents échantillons. Le verre de référence présente de larges portions de surfaces altérées par les solutions salines des tests climatiques. Le verre polarisé sous air est le plus endommagé tout d'abord par le traitement de polarisation thermique lui-même, mais aussi fortement par les tests en enceinte climatique. La surface est recouverte de dégradations dues à la corrosion du verre.

Le verre polarisé sous N<sub>2</sub> et celui recuit puis polarisé sous N<sub>2</sub> sont ceux qui résistent le mieux. Quelques défauts sont visibles après le traitement de polarisation thermique. Il n'y a pas de véritables dégradations supplémentaires visibles après les tests climatiques.

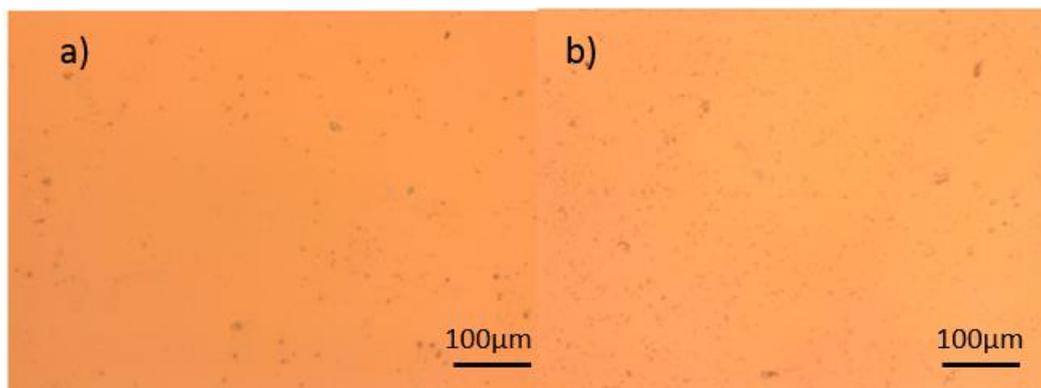


Figure 77 : Clichés de microscopie optique de surfaces de couches minces de SiO<sub>2</sub> (300nm) a) et après tests climatiques b)

Les effets des tests climatiques sur une couche mince de SiO<sub>2</sub> de 300 nm d'épaisseur sur un verre sodo-calcique sont donnés figure 77. Il n'y a pas de différences notables de dégradation de la surface après les tests en enceinte climatique.

Des mesures de micro-dureté ont été réalisées sur les échantillons après tests climatiques (notés TC sur les figures) afin d'en évaluer l'impact sur les propriétés mécaniques de dureté.

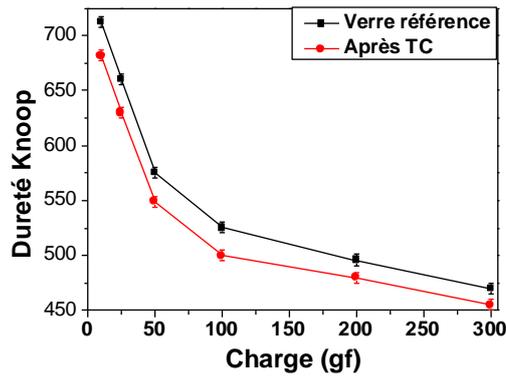


Figure 78: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence après tests en enceinte climatique

Une diminution globale de la dureté du verre sodocalcique de référence après tests de vieillissement de l'ordre de 4,1% en moyenne est observée.

Cette perte de dureté est légèrement plus importante pour les petites charges (-4,8% et -4,6% pour les charges 10 et 25 gf contre -3,2% pour 200 et 300 gf). Plus la charge appliquée lors de l'indentation est faible, plus la mesure est sensible aux défauts de surface de l'échantillon.

Les mêmes mesures sur les échantillons polarisés sous air et sous N<sub>2</sub> (dans les mêmes conditions expérimentales à 1,5 kV à 220°C pendant 30 minutes) sont présentées figure 79.

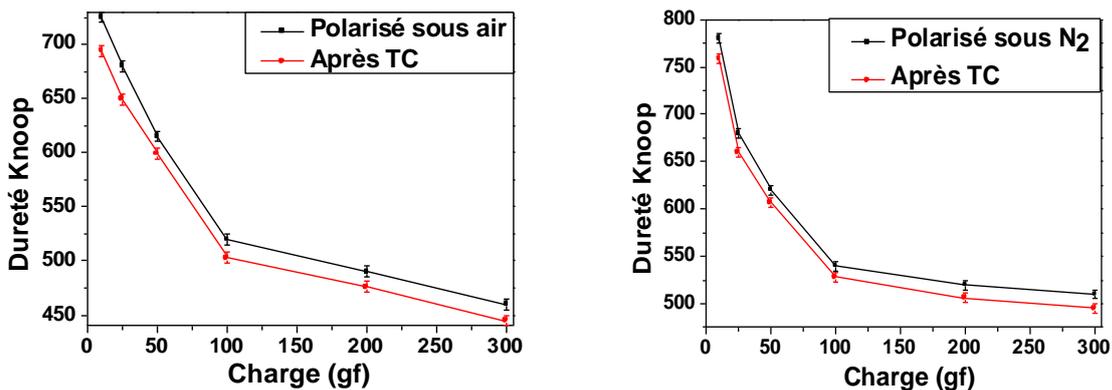


Figure 79: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence polarisés sous air et sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5kV pendant 30 minutes) après tests en enceinte climatique

Les verres sodocalciques polarisés sous air et sous N<sub>2</sub> subissent une diminution de dureté de l'ordre de respectivement 3,5% et 2,6%. La polarisation thermique sous N<sub>2</sub> est donc plus efficace en vue du maintien des propriétés mécaniques de dureté du verre.

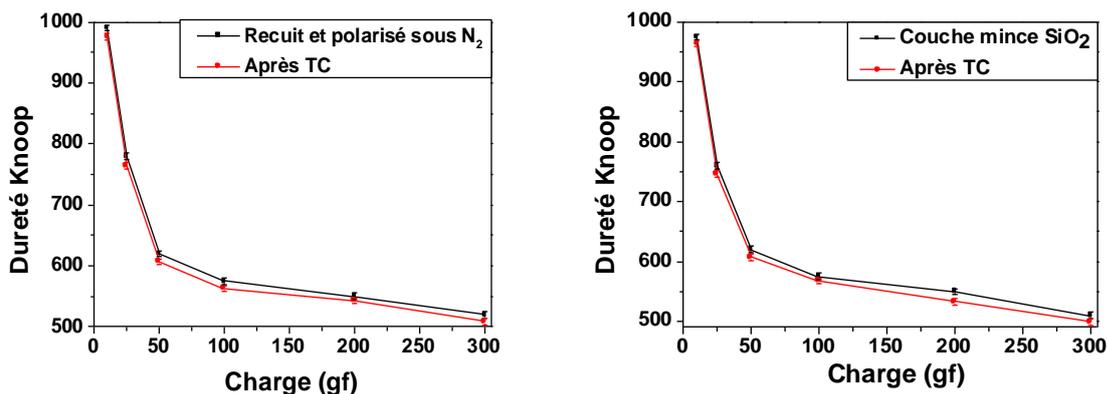


Figure 80: Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence polarisés sous N<sub>2</sub> (220°C, 1,5 kV pendant 30 minutes) et une couche mince de 300 nm de SiO<sub>2</sub> élaborée par pulvérisation cathodique après tests en enceinte climatique

La figure 80 compare les analyses de microdureté sur un verre recuit puis polarisé thermiquement sous N<sub>2</sub> avec une couche mince de SiO<sub>2</sub> de 300nm sur un verre sodocalcique. Les résultats sont similaires avec une diminution très légère de la dureté dans les deux cas (-1,8% pour le verre recuit et polarisé et -1,9% pour la couche mince de SiO<sub>2</sub>).

Les pertes de dureté moyenne pour chaque échantillon après tests de vieillissement sont regroupées dans le tableau 10.

| Charge (gf) | Reference | Sous Air | Sous N <sub>2</sub> | Recuit+Polarisé sous N <sub>2</sub> | Couche mince SiO <sub>2</sub> |
|-------------|-----------|----------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 300         | 3,2       | 3,3      | 2,9                 | 2,1                                 | 2,1                           |
| 200         | 3,2       | 2,9      | 2,7                 | 1,2                                 | 1,9                           |
| 100         | 4,3       | 3,3      | 2,2                 | 2,1                                 | 1,2                           |
| 50          | 4,6       | 2,6      | 2,1                 | 2,1                                 | 2,1                           |
| 25          | 4,6       | 4,6      | 2,9                 | 1,9                                 | 1,9                           |
| 10          | 4,8       | 4,3      | 2,7                 | 1,4                                 | 1,2                           |

Tableau 10: Perte de dureté en % de dureté Knoop après tests climatiques (+/- 0,1) par rapport au verre non vieilli

Globalement, les pertes de dureté enregistrées sont relativement faibles, de quelques pourcents. Les tests de vieillissement réalisés sont très conséquents et d'une durée de 6 semaines. Ils permettent de simuler des atmosphères très agressives et dans une certaine mesure bien plus fortes que les conditions climatiques réelles.

Par conséquent, les pertes de dureté enregistrées sont faibles et permettent de considérer les matériaux vitreux mis en forme, par pulvérisation cathodique magnétron et par

polarisation thermique, comme résistants d'un point de vue mécanique aux environnements climatiques difficiles.

Les performances optiques de transmission des matériaux dans le domaine de longueur d'onde comprises entre 400 nm et 1000 nm après tests de vieillissement ont également été évaluées (tableau 11).

|                       | Reference   | Sous Air    | Sous N <sub>2</sub> | Recuit+Polarisé<br>sous N <sub>2</sub> | Couche mince<br>SiO <sub>2</sub> |
|-----------------------|-------------|-------------|---------------------|--|----------------------------------|
| <b>T avant TC (%)</b> | <b>91</b>   | <b>78</b>   | <b>92</b>           | <b>92</b>                              | <b>91</b>                        |
| <b>T après TC (%)</b> | <b>86</b>   | <b>71</b>   | <b>91</b>           | <b>91</b>                              | <b>90</b>                        |
| <b>Perte de T (%)</b> | <b>5,49</b> | <b>8.97</b> | <b>1,09</b>         | <b>1,09</b>                            | <b>1,10</b>                      |

Tableau 11: Performances optiques de transmission des différents matériaux étudiés avant et après tests en enceinte climatique pour le domaine de longueurs d'onde entre 400 et 1000 nm

A l'image des mesures de nano-indentation, les matériaux qui enregistrent les pertes de transmission les plus élevées sont le verre sodocalcique de référence (-5,49% soit 5% de transmission en moins) et le verre polarisé thermiquement sous air (-8,97% soit 7% de transmission en moins). En revanche, le matériau polarisé sous N<sub>2</sub>, celui recuit puis polarisé sous N<sub>2</sub> et la couche mince de SiO<sub>2</sub> ne sont quasiment pas impactés d'un point de vue de la transmission (perte de 1% de transmission).

## Conclusion du chapitre 2 :

Les résultats présentés dans ce chapitre, permettent de comparer deux approches différentes permettant d'obtenir un matériau modèle  $\text{SiO}_2$  en surface d'un verre sodocalcique.

La première approche est un traitement de polarisation thermique, un procédé couplant un champ électrique et un traitement thermique permettant de modifier la chimie de surface du verre sodocalcique et d'obtenir une couche en extrême surface avec une composition chimique proche de  $\text{SiO}_2$  (avec 1% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Cette approche permet d'obtenir un matériau architecturé avec empilement de plusieurs couches de compositions chimiques différentes. La seconde voie consiste à déposer un revêtement de  $\text{SiO}_2$  directement à la surface du verre sodocalcique par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Une couche de silice amorphe et transparente de 300 nm se forme à la surface du substrat, assurant une protection efficace de ce dernier.

Un procédé en deux étapes avec un traitement thermique sous  $\text{N}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  puis la polarisation thermique sous  $\text{N}_2$  d'un verre sodocalcique se révèle être un traitement très performant pour égaler les propriétés optiques de transmission et mécaniques de dureté d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$ .

La maîtrise et l'optimisation des différents paramètres des procédés des deux approches permettent un contrôle de l'architecture ainsi que des propriétés des différents matériaux mis en forme. Ces résultats obtenus sur l'obtention d'un matériau modèle  $\text{SiO}_2$  en surface d'un verre sodocalcique serviront de support pour la suite de cette étude.

## **Chapitre 3 : Etude de la mise en forme d'un matériau multifonctionnel par pulvérisation cathodique**

## Chapitre 3 : Obtention d'un matériau multifonctionnel

Le chapitre 2 a bien mis en évidence que l'obtention d'une couche de silice permet de renforcer la surface de verres sodo-calciques pour une utilisation en extérieur. Cette couche permet en particulier d'améliorer la durabilité du matériau. Un autre enjeu pour l'utilisation d'un matériau transparent est l'élimination de salissures. Dans cet objectif, l'étude de la réalisation de matériaux multifonctionnels dans le système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  a été entreprise afin de combiner les aspects matériaux barrières et propriétés photocatalytiques. Le travail a porté sur l'étude du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron réactive, de l'impact de la méthode et de la composition du revêtement, en particulier sur la cristallisation du  $\text{TiO}_2$ . Enfin, des tests préliminaires de durabilité et de photocatalyse ont été déployés.

### 1. Elaboration et caractérisation structurale d'un matériau $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

L'élaboration d'un revêtement protecteur  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  à la surface du verre sodo-calcique se fait par voie physique de type pulvérisation cathodique magnétron réactive. C'est la méthode la plus performante permettant d'obtenir des revêtements reproductibles et un contrôle optimal des différents paramètres du procédé.

En effet, cette technique permet l'élaboration de revêtements composites denses. Elle favorise également l'obtention de matériaux à faible teneur en groupements hydroxyls qui peuvent affecter la durabilité du matériau. Cette voie a été préférée à une voie sol-gel ou de dépôt chimique CVD dans le but de maîtriser la microstructure cristalline sans recourir à des post-traitements, tout en maîtrisant parfaitement le rapport Si/Ti. L'influence des différents paramètres expérimentaux (puissance des cibles, atmosphère de travail, température, épaisseur des couches minces) résultant d'un dépôt en co-pulvérisation cathodique seront étudiés dans ce chapitre.

Au cours des dernières années, les recherches sur les matériaux composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  se sont surtout concentrées sur les propriétés physico-chimiques de mouillage (propriétés de surface) et de photocatalyse pour l'aspect autonettoyant. Nous nous proposons dans le cadre de ces travaux de thèse, d'explorer la mise en forme d'un matériau composite  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  aux propriétés photocatalytiques tout en leur conférant des propriétés optiques de transmission

et mécaniques de dureté supérieures aux verres sodo-calciques commerciaux utilisés actuellement.

### 1.1. Présentation du procédé

Lors d'un dépôt réalisé au moyen d'une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron, de nombreux paramètres expérimentaux sont à prendre en compte. Certains de ces paramètres décrits ci-dessous sont intrinsèques à l'enceinte utilisée lors de ces travaux (figure 81).

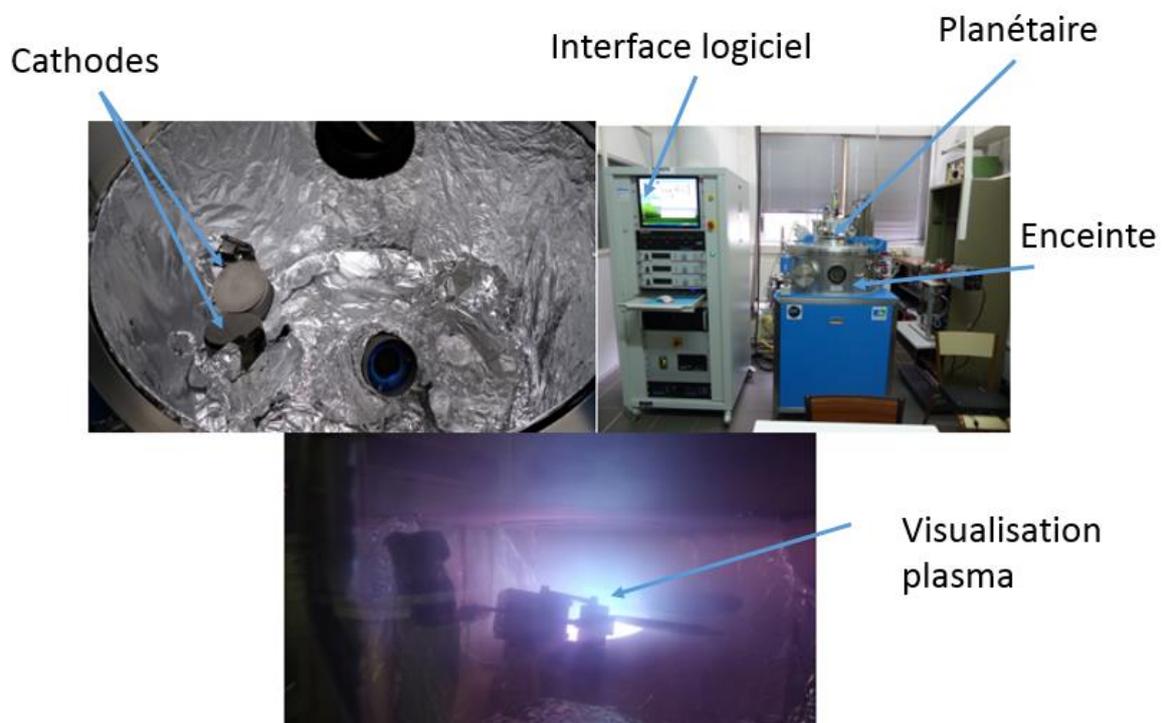


Figure 81: Enceinte de pulvérisation cathodique utilisée

**La nature des cibles des matériaux à pulvériser :** pour réaliser le dépôt, le diamètre des cibles matériaux à pulvériser est de 3 pouces de diamètre (soit 7.62 cm). Une cible de  $\text{SiO}_2$  (pureté à 99.99%, Neyco®) est utilisée pour le matériau  $\text{SiO}_2$ , tandis qu'une cible de titane métallique permettra à l'aide d'une atmosphère réactive de mettre en forme le matériau  $\text{TiO}_2$ . Ces choix sont guidés par le fait qu'une cible de  $\text{TiO}_2$  soumise à de fortes contraintes thermiques et mécaniques a tendance à se casser après quelques dépôts, ce qui n'est pas le

cas de la cible de  $\text{SiO}_2$ . La cible métallique de titane est donc plus appropriée pour le dépôt de l'oxyde de titane.

La réalisation des dépôts se fait en co-pulvérisation réactive, c'est-à-dire par pulvérisation simultanée des deux matériaux sur un même substrat. Les cibles sont orientées vers un substrat équipé d'un dispositif de chauffage et un système rotatif (planétaire figure 81), permettant la rotation du substrat (garantissant un dépôt homogène notamment de l'épaisseur du revêtement). **La distance cible-substrat** : elle est fixée à 110 mm.

**La température de chauffage du substrat** : elle varie de la température ambiante à  $500^\circ\text{C}$ . Elle ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse du verre sodocalcique de  $545^\circ\text{C}$  utilisé comme substrat.

**La composition de l'atmosphère** : dans l'enceinte de travail, la composition de l'atmosphère se fait par le contrôle précis de débitmètres des différents gaz plasmagènes utilisés. L'atmosphère est composée de 50 sccm (standard cubic centimeter per minute, unité de débit de gaz sous des conditions standard de pression et de température). Elle est composée principalement d'argon et d'oxygène. L'introduction de dioxygène permet le maintien de la bonne stœchiométrie des oxydes formés.

**La qualité du vide dans l'enceinte** : avant le dépôt de la couche mince, il est primordial d'instaurer dans l'enceinte un vide supérieur à  $10^{-7}$  mbar. Tous les dépôts sont réalisés avec les mêmes conditions de vide initial, ce qui permet d'éviter la présence d'impuretés dans l'enceinte.

**La pression de travail au sein de l'enceinte** : elle est fixée à 0.5 Pa pour chacun des dépôts des couches minces composites.

**La densité de puissance surfacique** : elle correspond à la puissance appliquée aux cibles (c'est-à-dire au couple de courant/tension appliqué entre l'anode et la cathode) des matériaux par unité de surface. Elle est différente selon la nature des éléments chimiques (silicium, titane) mais également selon la structure chimique de la cible (cible métallique ou oxyde).

Ces différents paramètres régissent le dépôt d'une couche mince mais également la vitesse de dépôt du revêtement, sa microstructure, l'obtention ou non d'une phase cristallographique (anatase ou rutile pour le  $\text{TiO}_2$ ).

Les paramètres expérimentaux étudiés lors du dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> ont été repris pour la mise en forme du matériau composite. La puissance de la cible de SiO<sub>2</sub> est fixée à 125W et l'atmosphère de travail dans l'enceinte composée en majorité d'argon avec 4% d'oxygène (nécessaire à l'obtention de TiO<sub>2</sub> à partir de la cible de Ti).

Les vitesses de dépôts des deux matériaux à puissance égale sont comparables (tableau 12).

| Puissance cible (W)                                  | 30   | 50   | 100  | 125  | 150  | 200 |
|--|------|------|------|------|------|-----|
| Densité de puissance surfacique (W/cm <sup>2</sup> ) | 0,16 | 0,27 | 0,55 | 0,69 | 0,82 | 1,1 |
| Vitesse de dépôt (nm/h) TiO <sub>2</sub>             | 15   | 30   | 60   | 70   | 80   | 100 |
| Vitesse de dépôt (nm/h) SiO <sub>2</sub>             | 30   | 48   | 72   | 85   | X    | X   |

Tableau 12 : Vitesse de dépôt d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction de la puissance de la cible pour un ratio de 4% d'O<sub>2</sub>

Le tableau 12 regroupe les vitesses de dépôt d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> sur un verre sodo-calcique en fonction de la puissance de la cible métallique de titane. Pour rappel, pour une atmosphère d'argon avec 4% d'oxygène, la vitesse de dépôt d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> à 125 W est de 85 nm/h contre 70 nm/h pour une couche mince de TiO<sub>2</sub> à partir de la cible métallique de titane.

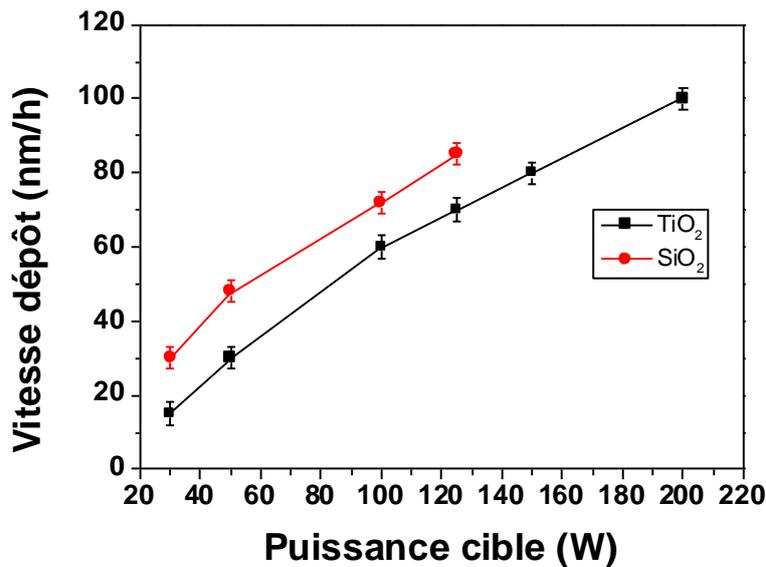


Figure 82 : Evolution de la vitesse de dépôt de couches minces de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction de la puissance des cibles

L'étalonnage de la vitesse de dépôt d'une couche mince de TiO<sub>2</sub> à partir d'une cible de titane métallique (figure 82) et celle de SiO<sub>2</sub> à partir d'une cible de SiO<sub>2</sub> est réalisé en géométrie de co-pulvérisation.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs revêtements composites seront étudiés pour différents ratios en SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>, et donc des compositions chimiques différentes. La puissance appliquée à la cible de titane métallique sera alors adaptée en fonction de la quantité et donc de la vitesse de dépôt de l'oxyde de TiO<sub>2</sub> souhaitée pour former le composite final.

Afin de pouvoir les comparer, les couches minces sont réalisées pour obtenir une épaisseur de 300 nm. Les conditions expérimentales sont similaires pour la température du substrat (400°C), la puissance de la cible de SiO<sub>2</sub> (125W), la pression dans l'enceinte (0.5Pa) et l'atmosphère de travail (4% d'oxygène et argon). Il existe différentes phases cristallines du dioxyde de titane. La phase anatase du TiO<sub>2</sub> est celle qui présente les propriétés photocatalytiques les plus intéressantes (cf chapitre 1). L'anatase est la phase basse température de l'oxyde de titane. Il est admis que l'anatase se transforme en rutile de manière irréversible sous air à 600°C [Dorian2011]. Les dépôts du matériau composite ont été effectués à 400°C afin de favoriser la cristallisation de la phase anatase du dioxyde de titane

et une température bien inférieure à la température de transition vitreuse du substrat de verre sodo-calcique.

Trois matériaux composites seront étudiés avec les ratios Si/Ti suivants :

- 10%/90%,
- 80%/20%,
- 97%/3%.

Dans la perspective de tirer profit des propriétés de transparence et de dureté mécanique de la silice, deux revêtements majoritairement à base de SiO<sub>2</sub> ont été sélectionnés. Des couches de matériaux références TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> sont également élaborées ainsi que le dépôt d'une couche riche en dioxyde de titane.

| Composite                              | % Si | %Ti | Puissance cible Ti (W) | Puissance cible SiO <sub>2</sub> (W) |
|--|------|-----|------------------------|--------------------------------------|
| 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> | 10   | 90  | 200                    | 125                                  |
| 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> | 80   | 20  | 100                    | 125                                  |
| 97SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub>  | 97   | 3   | 30                     | 125                                  |

Tableau 13 : ratios des matériaux composites réalisés et puissance des cibles correspondantes

L'analyse chimique de ces différentes couches minces composites a été effectuée par GD-OES après étalonnage d'une couche mince pure de TiO<sub>2</sub>.

## 1.2. Caractérisation de la phase TiO<sub>2</sub>

La diffraction des rayons X permet de contrôler la présence des différentes phases cristallisées des matériaux obtenus et notamment, les phases cristallines du dioxyde de titane. La difficulté de cette analyse repose sur le fait que la silice déposée et le verre sodo-calcique de référence sont tous les deux amorphes. Cette phase amorphe, épaulement visible entre 15 et 35° (figure 83), obstrue une large partie du signal et peut altérer la détection et l'attribution des phases du TiO<sub>2</sub>.

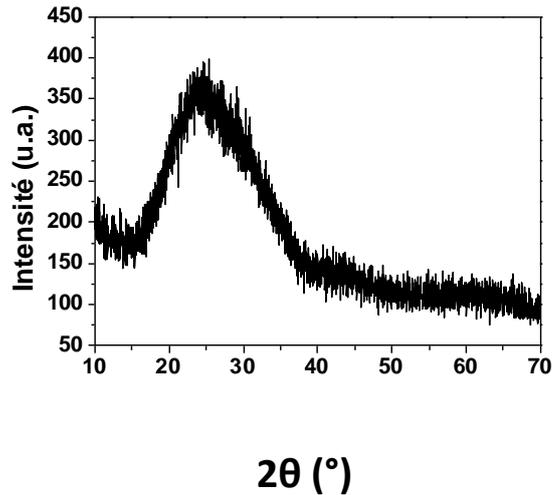


Figure 83 : Diffractogramme des rayons X d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm obtenue par pulvérisation cathodique magnétron réactive (4%  $\text{O}_2$ ) sur un verre sodo-calcique

La figure 83 montre la présence sur le diffractogramme d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  (300 nm d'épaisseur) avec une large bande entre  $15^\circ$  et  $35^\circ$ , caractéristique des silices amorphes.

Afin de sélectionner les paramètres de dépôt nécessaires à l'obtention de la phase cristallographique anatase du  $\text{TiO}_2$ , une couche mince d'épaisseur de 300 nm réalisée à  $400^\circ\text{C}$  (dans un mélange de 4% d'oxygène et 96% d'argon) permet de vérifier sur le diffractogramme des rayons X la présence de la phase anatase. Elle servira de référence pour les matériaux composites étudiés ultérieurement.

Les pics de diffraction sont référencés selon leurs indices de Miller (hkl) et correspondent à des plans cristallographiques spécifiques. Les plans cristallographiques observés figure 84 correspondent bien à ceux observés sur un diffractogramme de poudre anatase dans les travaux de Thamaphat [Thamaphat2008] et confirment la présence de la phase anatase dans ce revêtement.

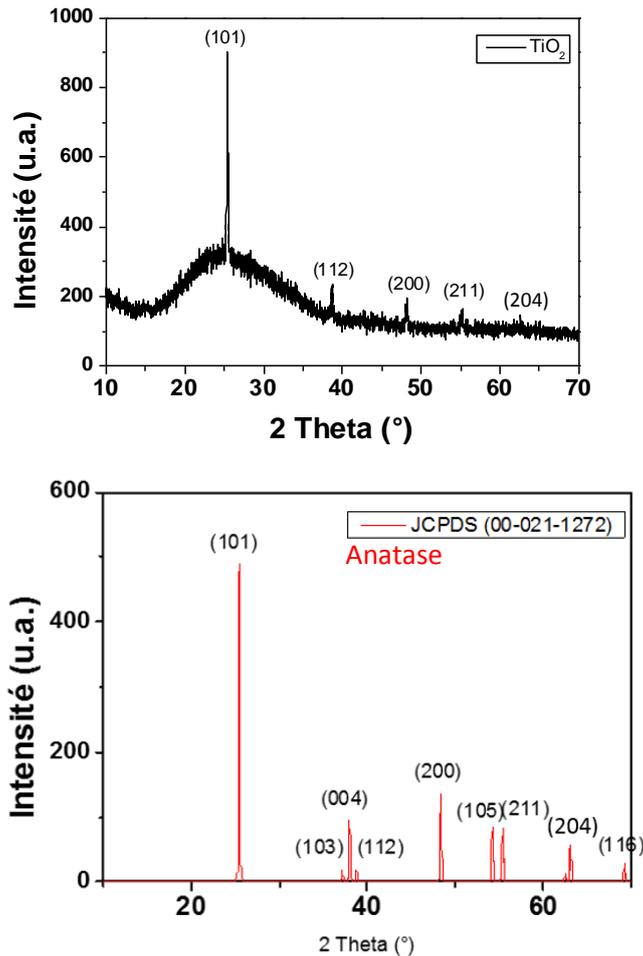


Figure 84 : Diffractogrammes des rayons X d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  (4% d' $\text{O}_2$ ) sur un verre sodocalcique et du matériau de référence anatase (00-021-1272)

La figure 84 montre le diffractogramme des rayons X d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  sur un verre sodocalcique (haut) et de la référence JCPDS Anatase (bas en rouge). Pour la figure du haut, un large épaulement est présent entre 15 et 35°. Il correspond au substrat et à la phase amorphe de  $\text{SiO}_2$  dans le verre sodocalcique. Différents pics apparaissent en présence de la couche mince de  $\text{TiO}_2$  avec notamment les plans cristallographiques de l'anatase correspondant : (101) à 25.35°, (004) à 38.64°, (200) à 48.17° et (211) à 55.20°. C'est bien la phase anatase, la phase cristalline du  $\text{TiO}_2$  recherchée qui est obtenue par pulvérisation cathodique magnétron réactive dans ces conditions.

La figure 85 regroupe les différents diffractogrammes des revêtements composites déposés sur un substrat de verre sodo-calcique.

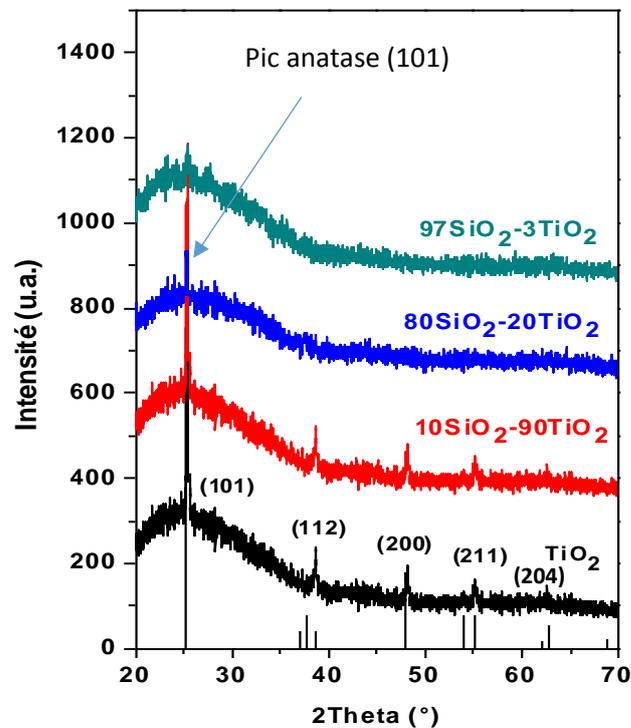


Figure 85 : Diffractogrammes des rayons X d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$ , des trois matériaux composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ ,  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  mis en forme par pulvérisation cathodique (4% de  $\text{O}_2$ ) et la fiche de référence du  $\text{TiO}_2$  en phase anatase

Pour la couche mince de  $\text{TiO}_2$  et le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , 5 plans cristallographiques apparaissent (101), (112), (200), (211) et (204). Pour le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ , seul le pic à  $25.35^\circ$  plan (101) est visible. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  ne présente quant à lui aucun pic visible en DRX. Concernant la couche mince de  $\text{TiO}_2$  et le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  le plan (101) présente le pic d'intensité maximale. Par rapport à ce pic, les ratios des intensités des pics à (112) et (200) pour la couche mince de  $\text{TiO}_2$  et le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  sont égaux (à 15%).

La figure 85 permet d'observer que les pics correspondant à la phase anatase sont observés pour la couche mince de  $\text{TiO}_2$ , le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ . Cependant, aucun pic n'est visible pour le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ . La très faible teneur en

TiO<sub>2</sub> dans le dernier composite peut expliquer cela. En effet, le pic le plus intense d'anatase (25.35°) peut être écranté par le bruit du substrat visible sur la figure 83. De plus, il est possible que le TiO<sub>2</sub> soit solubilisé au sein de la matrice SiO<sub>2</sub> ou mal cristallisé dans ces conditions expérimentales et ne sera donc pas observable par diffraction des rayons X. Plusieurs études montrent que dans des composites SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, la phase anatase n'était pas toujours visible par la diffraction des rayons X pour des compositions chimiques similaires ou proches **[Huang2012], [Jaroenworoluck2012]**. Le fait de ne pas observer de pic d'anatase pour des teneurs inférieures à 10% (en masse) dans les travaux de Jaroenworoluck, est attribué à la conjonction du signal noyé dans le bruit lors de l'analyse et de l'épaulement de la phase amorphe du SiO<sub>2</sub> (et du verre sodo-calcique).

Une analyse plus approfondie permet de montrer que tous les pics caractéristiques de la phase anatase (figure 84 bas en rouge) ne sont pas visibles. Seuls les plans cristallographiques (101), (112), (200), (211) et (204) sont visibles pour la couche mince de TiO<sub>2</sub> pure et le composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub>. Dans la littérature, ce phénomène a déjà été observé. Des revêtements élaborés par CVD, dans les travaux de Hyett et al. **[Hyett2006]**, montrent une orientation préférentielle des cristallites de TiO<sub>2</sub> au sein du film. Ils mettent en évidence différents types d'orientations cristallographiques : le type A où le pic le plus intense est (200), le type B avec des pics à (200) et (112) d'égale intensité et le type C où le pic à (112) est le plus intense. Les cristallites sont mélangées sous deux formes d'orientations préférentielles avec 89% sur le plan (112) et 11% (100). Nos résultats correspondent à des revêtements composites avec une orientation de type B avec des pics à (200) et (112) d'égale intensité. Sarantopoulos et al. montrent que l'épaisseur du dépôt et la quantité de précurseurs pour former TiO<sub>2</sub> en CVD sont des facteurs jouant sur cette orientation, **[Sarantopoulos2007]**. Pour une épaisseur proche de nos revêtements (300 nm), tous les plans de l'anatase (figure 83) n'apparaissent pas et seuls certains (101), (112), (200) et (211) sont visibles. Concernant le ratio des intensités des pics à (112) et (200) par rapport au plan (101) pour l'anatase de référence, ceux-ci correspondent respectivement à 5% et 17%. On peut donc supposer une orientation préférentielle des cristallites d'anatase du TiO<sub>2</sub> dans les revêtements.

Les revêtements mis en forme par pulvérisation cathodique présentent bien une structure cristallographique de type anatase pour la couche mince de TiO<sub>2</sub> et le composite

10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> avec une faible texturation. Dans le cas de la couche 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> et compte tenu du faible nombre de raies détectées, il n'est pas possible de faire la même analyse.

De plus, l'analyse de ces diffractogrammes permet d'estimer par la formule de Debye-Scherrer, la taille des cristaux de TiO<sub>2</sub> pour ces deux revêtements sur la raie (100) de l'anatase:

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec, D, la taille des cristaux,  $\lambda$ , la longueur d'onde de la raie du cuivre K $\alpha$  (1,540562Å),  $\beta$ , la largeur à mi-hauteur des pics et  $\theta$ , l'angle de mesure.

La taille des cristaux estimée est de 6.2 nm pour la couche mince de TiO<sub>2</sub> et 6.7 nm pour le composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> par cette méthode.

### 1.3. Observation des matériaux composites

La microscopie électronique en transmission est le moyen utilisé au cours de ces travaux pour observer la microstructure des revêtements composites et plus particulièrement, pour estimer la taille des grains de la phase anatase TiO<sub>2</sub>. La figure 86 permet de visualiser le type d'empilement utilisé pour réaliser les lames minces dans cette étude. Nous avons tout d'abord déposé par pulvérisation cathodique magnétron à température ambiante, sur la surface de nos échantillons, un dépôt d'une centaine de nanomètres d'un matériau conducteur : le platine. Cette couche a deux objectifs : 1) évacuer les charges pour ainsi permettre des observations en haute résolution (HR-TEM) des particules cristallisées présentes dans le verre et 2) délimiter l'interface du revêtement composite avec la lame de verre indispensable à la préparation des lames minces pour la visualisation en coupe des revêtements. Sur ce système, une lame de verre de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a donc aussi été collée puis des bâtonnets de 3 mm x 800  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  ont été préparés par découpe à la scie à fil diamanté puis par polissage mécanique pour la mise à l'épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  (utilisation d'une polisseuse Minimet, Buehler). Ils ont été ensuite amincis jusqu'à la transparence électronique par bombardement ionique dans un système Ion Slicer de chez JEOL (cf. Annexe 2). L'objectif est de pouvoir observer les revêtements dans toute leur épaisseur comme on peut le voir figure 86.

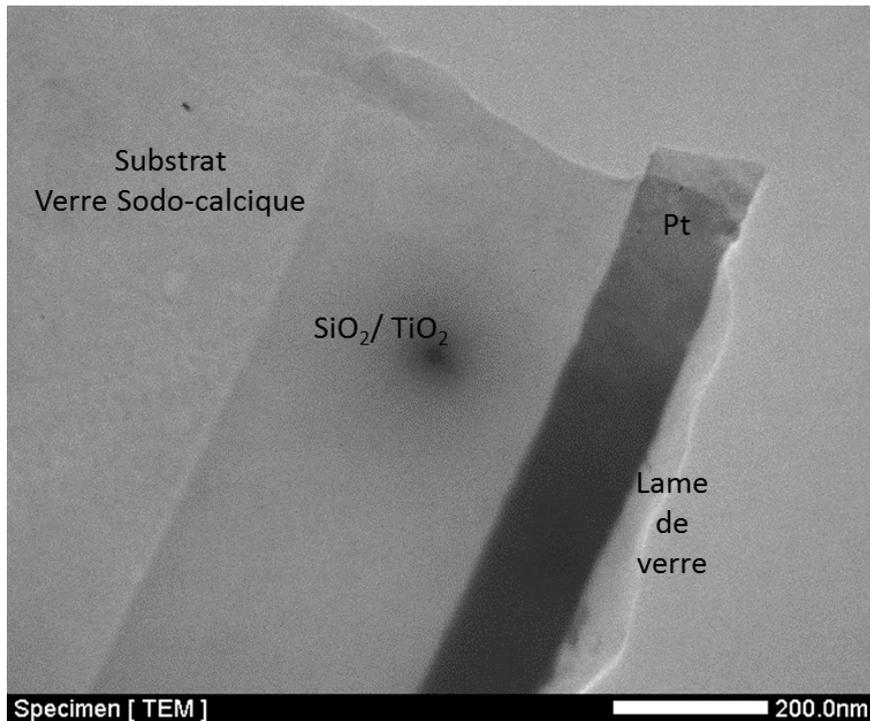


Figure 86 : Image MET en champ clair d'un assemblage substrat de verre sodo-calcique/revêtement composite  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ /Platine/Lame de verre préparé en coupe par bombardement ionique dans un système ion slicer (JEOL).

La figure 87 présente une vue générale des composites de composition :  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ . Lorsque le composite est majoritairement composé de silice ( $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ ), l'étude des images en HR-TEM et des clichés de diffraction en sélection d'aire n'a pas permis de mettre en évidence la présence de grains cristallisés. Le matériau peut être considéré comme amorphe. Lorsque le ratio de  $\text{TiO}_2$  augmente, on note l'apparition sur les vues générales, de zones plus foncées de dimensions différentes. L'étude par HR-TEM dont les résultats sont présentés figure 88 après filtrage et reconstruction de l'image, pour deux familles de plans de l'anatase que sont (112) ( $d_{112} = 2.3320 \text{ \AA}$ ) et (204) ( $d_{204} = 1,4808 \text{ \AA}$ ) montrent des tailles de grains de l'ordre de 2 à 6 nm pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et de l'ordre de 2 à 4 nm pour le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ .

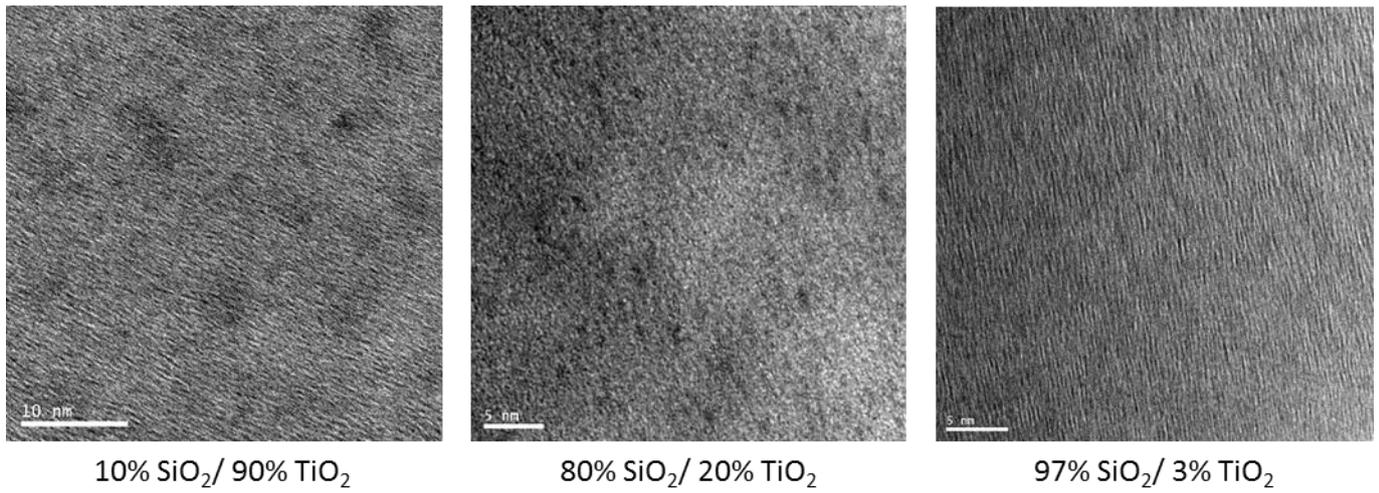


Figure 87 : Vues générales de la microstructure des composites de composition : 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub>, 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> et 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub>. Images MET en champ clair mettant en évidence la présence de grains cristallisés par contraste

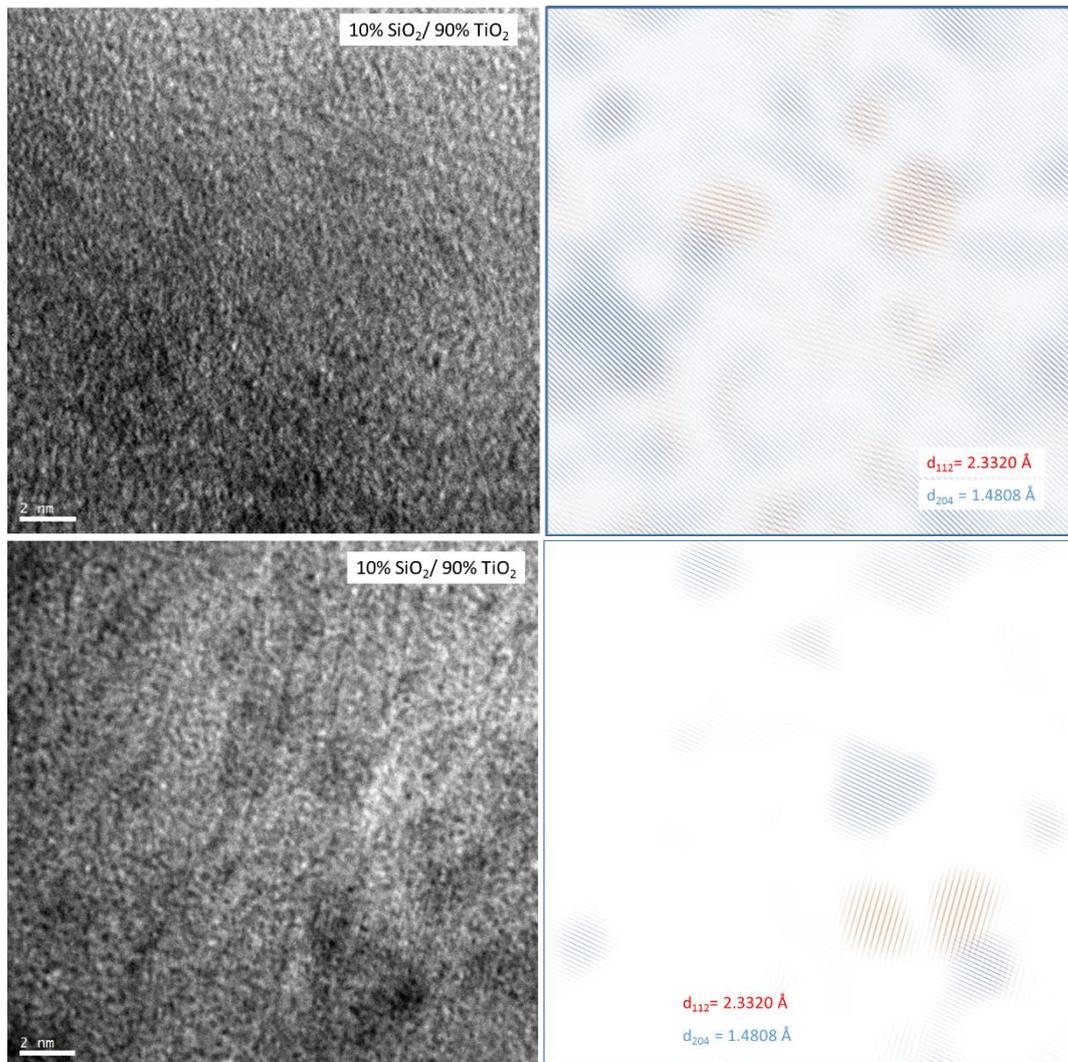


Figure 88 : Images de HR-TEM et images correspondante filtrées et reconstruites pour les plans (112) et (204) de l'anatase TiO<sub>2</sub>, mettant en évidence une différence de taille de grain de l'ordre de 2 entre les 2 nuances

Ces tailles de grains, 2 à 6 nm pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et de l'ordre de 2 à 4 nm pour le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  restent cohérentes avec les résultats estimés par diffractions des rayons X. La microscopie électronique en transmission permet de s'assurer de la présence de la phase anatase et de l'absence de la phase rutile. Cela confirme la cristallisation du dioxyde de titane dans la phase cristallographique de l'anatase et écarte définitivement la présence de rutile dans les revêtements composites.

#### 1.4. Analyses chimiques des revêtements composites

L'analyse chimique des différentes couches minces composites a été effectuée par GD-OES après étalonnage sur une couche mince pure de  $\text{TiO}_2$ . Dans le cas du silicium et du titane, l'analyse des profils par GD-OES peut être délicate. Ce sont deux éléments chimiques dont les intensités lumineuses sont relativement faibles avec un niveau de bruit élevé. C'est pourquoi, pour les trois matériaux composites, nous avons complété ces mesures chimiques par d'autres techniques de caractérisation chimique, par EDS et WDS.

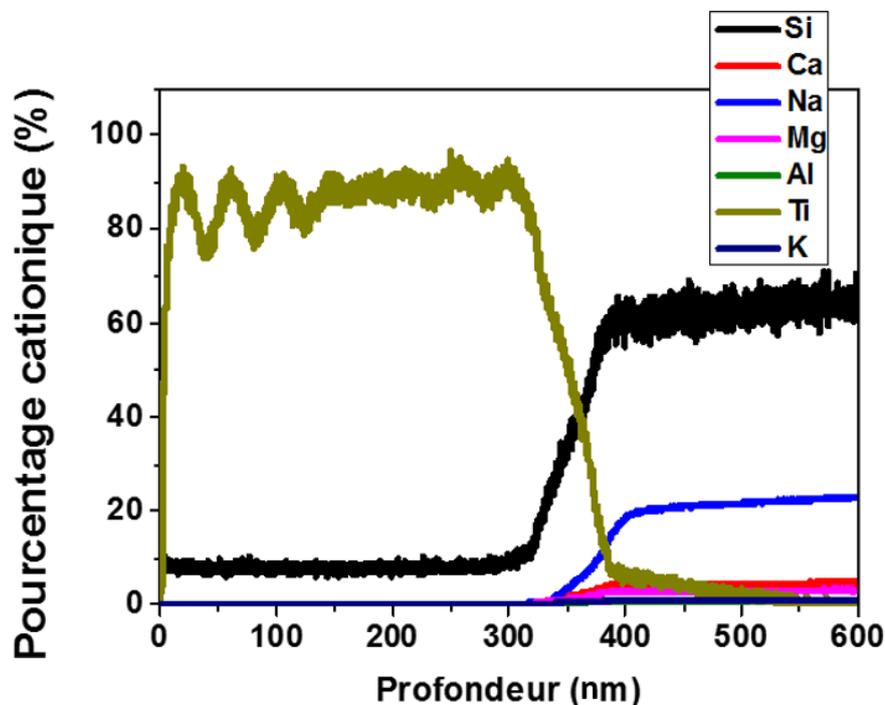


Figure 89 : Profil GD-OES du composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  d'épaisseur 300 nm sur verre sodo-calcique

Le profil GD-OES de la couche mince du composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  est présenté figure 89. L'épaisseur visualisée est de 310 nm (contre 300 attendus).

L'étalonnage du titane est particulièrement délicat. En effet, l'intensité lumineuse collectée lors de l'analyse par GD-OES pour une couche mince pure de  $\text{TiO}_2$  est relativement faible, signal à peine 100 fois plus intense que le bruit, ce qui introduit une marge d'erreur plus importante quant à sa quantification. Les mêmes problématiques que pour l'analyse des matériaux (cf chapitre 2) sont ici rencontrées. Cependant, les données brutes concernant l'analyse du revêtement  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  par GD-OES sont présentées figure 90.

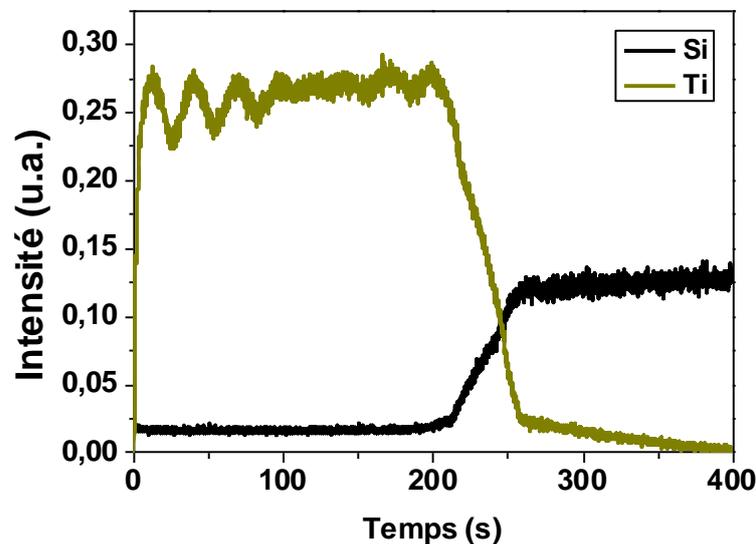


Figure 90 : Spectre GD-OES de l'intensité lumineuse en fonction de la profondeur du composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  sur verre sodocalcique

Le profil chimique du titane présente différentes particularités. Tout d'abord, dans le domaine des 300 premiers nanomètres, le profil du titane (figure 90) présente plusieurs oscillations synonymes d'interférences au sein du matériau. Ces phénomènes ont déjà été observés [Hoffman1999] sur des dépôts de couches minces (notamment de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ ) analysés par GD-OES. Pour que ce phénomène soit visible, la différence d'indice de réfraction entre la couche mince et le substrat doit être importante et la couche doit être transparente à l'onde optique. Grâce aux données expérimentales, le déphasage des interférences peut être évalué entre deux maximas d'interférences consécutifs. Ce calcul est détaillé en annexe 1. Egalement, le profil du titane (et de certains autres éléments chimiques) lorsqu'il n'est plus

présent dans le matériau décroît pour atteindre 0 avec une pente. Lors de l'analyse GD-OES d'une couche mince, le décapage peut attaquer le substrat (figure 91) avant d'avoir complètement terminé le décapage de la couche mince (cf annexe 1). Cela se traduit par une pente visible sur les profils de composition chimique à l'interface entre le silicium et le titane de la couche mince.

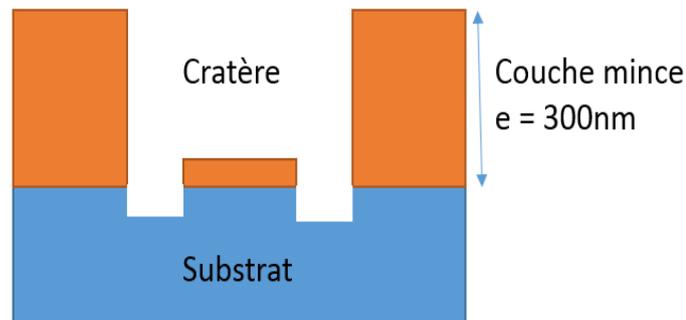


Figure 91 : Schéma d'un cratère après analyse GD-OES mesuré par profilométrie mécanique

Afin de confirmer les résultats observés par analyses GD-OES, des analyses complémentaires par EDS et WDS de la quantité de titane ont été réalisées. Elles mettent en évidence des teneurs en titane respectivement à hauteur de 87% et 89%. Cela permet de valider la composition chimique de  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  pour ce revêtement composite.

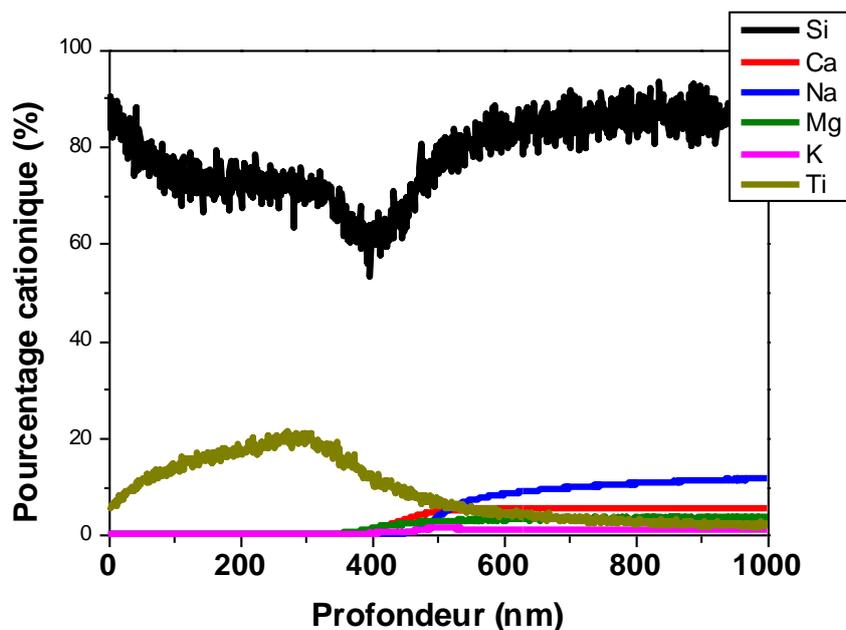


Figure 92 : Profil GD-OES du composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  d'épaisseur de 300 nm sur verre sodocalcique

La figure 92 donne le profil GD-OES pour le revêtement composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ . Le profil du silicium présente une forte décroissance dans les premiers 50 nm de l'analyse. Le début de l'analyse est le plus délicat car le plasma doit être stable et il peut y avoir une incertitude de mesure entre le début de l'analyse (début de l'enregistrement du spectre) et le début réel du décapage de la surface. Malgré le nettoyage de la surface, des impuretés à la surface de celle-ci sont aussi susceptibles d'affecter la qualité de la mesure du profil du silicium.

Comme pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , le profil du titane décroît avec une pente après l'interface couche mince-verre sodo-calcique. Le phénomène d'érosion du cratère avec le décapage allant au-delà de la couche mince et le bruit de fond (au-delà de 800 nm) permettent d'expliquer la pente du profil du titane.

Afin d'avoir une confirmation de cette composition chimique, le matériau a également été analysé chimiquement par EDS et WDS. Les concentrations obtenues sont retrouvées par XPS et WDS avec respectivement 18,7% et 19,6% de titane. La composition de ce matériau composite est donc validée pour  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ .

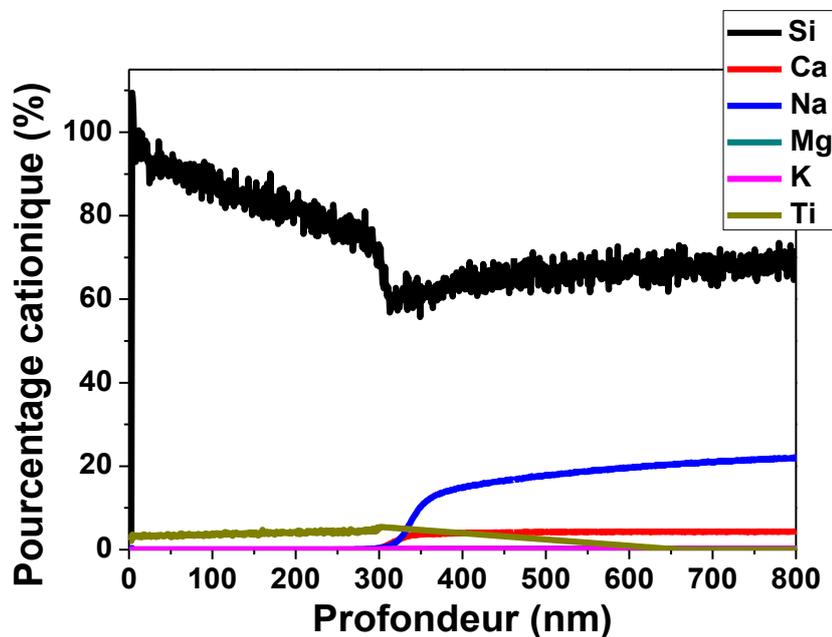


Figure 93 : Profil GD-OES du composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  sur verre sodo-calcique

La figure 93 représente le profil GD-OES du revêtement composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ . L'interface entre la couche mince et le substrat de verre sodo-calcique est bien visible aux alentours de 300 nm, ce qui en confirme l'épaisseur. Au-delà de 300 nm, les différentes espèces chimiques présentes au sein du verre sodo-calcique (sodium, calcium...) sont retrouvées.

La méthode de caractérisation de la GD-OES montre un pourcentage cationique de 3% pour le titane sur ce composite. Etant donné la faible teneur en  $\text{TiO}_2$  au sein du revêtement, et de valider cette tendance, des analyses WDS et EDS ont été réalisées. Ces analyses donnent respectivement 2,6 et 2,8% en pourcentage massique comme teneur en titane. Les 3% obtenus par GD-OES sont donc cohérents bien que cette valeur corresponde au niveau de bruit pour la mesure de cet élément.

La GD-OES est une technique de caractérisation relativement récente. Elle présente certaines contraintes dans l'exploitation des résultats (seuils de détection, étalonnage à réaliser, problématique d'érosion du cratère...) avec notamment une mesure délicate pour des éléments chimiques présents en faible quantité et des intensités détectées faibles (comme pour le titane dans ces travaux).

En conclusion, la technique GD-OES permet ici aussi de mettre en évidence l'interface avec le substrat de verre sodo-calcique. Néanmoins, l'étalonnage de plusieurs éléments chimiques peut s'avérer délicat, sujet à l'interprétation et nécessiter, le cas échéant, la confirmation de la quantification chimique par d'autres méthodes d'analyse (Microsonde de Castaing...). Dans le cas du titane par exemple, l'intensité du signal rend la mesure difficile pour les faibles concentrations en titane. La technique permet cependant de valider la composition des couches minces  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  par des mesures croisées WDS et EDS.

### 1.5. Analyse structurale par XPS des matériaux composites

L'analyse XPS permet d'avoir accès aux différents types de liaisons chimiques présentes au sein du revêtement. Les analyses de compositions chimiques réalisées en GD-OES ne permettent pas de connaître la structure de ces revêtements protecteurs. Les différents revêtements composites ont alors été étudiés par XPS afin d'évaluer la nature des liaisons formées par le silicium et le titane au sein de la couche mince. L'étude se focalise sur les énergies de liaisons  $\text{Si}_{2p}$ ,  $\text{Ti}_{2p}$  et  $\text{O}_{1s}$  des différents composites réalisés ainsi que d'une couche

mince de 300 nm de  $\text{TiO}_2$  (sous forme anatase, mise en forme dans les conditions identiques à 1.1.). La diffraction des rayons X permet de confirmer la présence de la phase anatase du  $\text{TiO}_2$  mais il n'est pas certain que tout l'ensemble du dioxyde de titane soit cristallisé et qu'il n'y ai pas une phase amorphe du  $\text{TiO}_2$  ou du titane solubilisé dans la matrice de  $\text{SiO}_2$ .

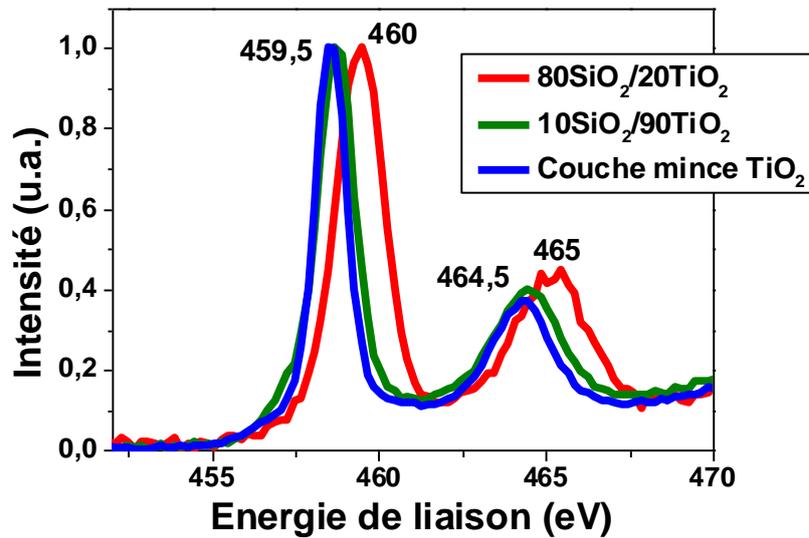


Figure 94 : Spectres XPS pour le titane  $\text{Ti}_{2p}$  pour les matériaux composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et une couche mince monophasée de  $\text{TiO}_2$  anatase.

La figure 94 illustre les énergies de liaisons  $\text{Ti}_{2p}$  pour les différents matériaux réalisés ainsi qu'une couche mince monophasée de  $\text{TiO}_2$  de 300 nm d'épaisseur. Deux pics sont visibles pour chacun des matériaux. La couche mince de  $\text{TiO}_2$  anatase et le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  ont des pics très similaires à 459,5 eV et 464,5 eV pour la couche mince de  $\text{TiO}_2$  pure et 459,6 eV et 464,6 eV pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ . La précision des mesures ne permet pas d'attribuer les pics d'énergie plus précisément qu'à  $10^{-1}$  près. Le pic de plus faible énergie à 459 eV correspond à l'énergie de  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  tandis que celui à 464,5 eV à  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ . Un décalage est observé pour le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ , beaucoup moins riche en titane (20%) avec un pic référencé à 460 eV et un autre à 465 eV.

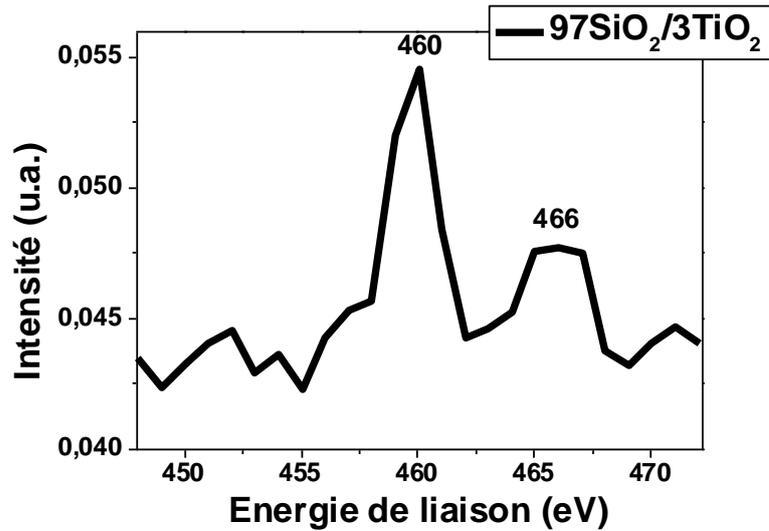


Figure 95 : Spectre XPS pour le titane  $Ti_{2p}$  pour le matériau composite de composition  $97SiO_2/3TiO_2$

Ces résultats sont corrélés avec la figure 95 qui représente l'énergie de liaison  $Ti_{2p}$  pour le composite  $97SiO_2/3TiO_2$ , le moins riche en titane (3%) dont les deux pics sont référencés à 460 et 466 eV. Pour le composite  $97SiO_2/3TiO_2$ , l'analyse XPS a été plus délicate à cause de la faible teneur en titane de la couche mince, l'intensité des photons émis étant bien plus faible. La couche mince anatase de  $TiO_2$  et le composite  $10SiO_2/90TiO_2$ , très riches en  $TiO_2$  présentent chacun un pic proche de 465,5 eV témoignant d'un matériau proche de  $TiO_2$ . Le léger décalage entre les deux peut être interprété par la présence de liaison Si-O-Ti, indiquant que tout le  $TiO_2$  n'est pas sous forme anatase et qu'il y a une partie qui participe à la phase amorphe avec la formation de liaisons Si-O-Ti. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Luan et al. [Luan1999] qui, par voie sol-gel, ont mis en forme des silices mésoporeuses en y incorporant différents ratios de  $TiO_2$ . Les analyses XPS de ces matériaux montrent une variation de l'énergie de liaison pour Ti ( $2p_{3/2}$ ) passant de 458.8 eV pour un échantillon d'anatase, à 459.7 eV pour un ratio Si/Ti de 80. Pour l'énergie de liaison de Ti ( $2p_{1/2}$ ), celle-ci passe de 464.1 eV pour le  $TiO_2$  anatase à 465 eV pour le ratio Si/Ti de 80.

Pour les composites  $80SiO_2/20TiO_2$  et  $97SiO_2/3TiO_2$ , qui sont beaucoup moins riches en titane, l'évolution des énergies de liaisons est similaire à celle observée pour des composites  $SiO_2-TiO_2$  par [Lassaleta1994]. Dans leur étude, des matériaux composites préparés par évaporation en enceinte réactive ont été réalisés et analysés par XPS. Une

diminution du ratio Si/Ti dans la composition chimique des couches induit une augmentation de l'énergie pour le pic  $Ti_{2p}$ , passant de 460 eV pour un ratio Si/Ti = 500 à 458 eV pour un ratio Si/Ti = 0,87.

De même, pour une couche mince de  $TiO_2$  pure, réalisée par pulvérisation cathodique à 400°C à partir d'une cible de  $TiO_2$ , [Jeong2004] met en avant l'analyse par XPS d'une couche mince d'environ 200 nm avec des pics d'énergie à 459 et 464,6 eV correspondant à  $Ti_{2p_{3/2}}$  et  $Ti_{2p_{1/2}}$ , soit des résultats très largement similaires à ceux obtenus, tout comme pour un ratio  $SiO_2-TiO_2$  de Si/Ti = 5 pour une couche mince obtenue par voie sol-gel, [Moongraksathum2016] affiche des résultats similaires avec  $Ti_{2p_{3/2}}$  à 459 eV et  $Ti_{2p_{1/2}}$  à 465 eV.

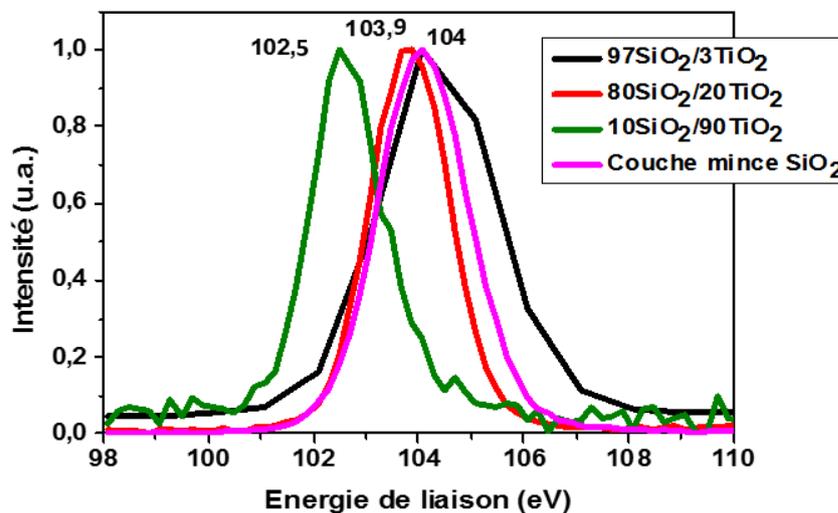


Figure 96 : Spectres XPS du silicium  $Si_{2p}$  pour les matériaux composite  $10SiO_2/90TiO_2$ ,  $80SiO_2/20TiO_2$ ,  $97SiO_2/3TiO_2$  et une couche mince de  $TiO_2$

La figure 96 regroupe les énergies de liaison  $Si_{2p}$  des différents matériaux composites étudiés. Les composites  $80SiO_2/20TiO_2$  et  $97SiO_2/3TiO_2$  présentent respectivement des pics à 103,9 et 104 eV. Ils sont similaires à ceux observés pour la silice dans le chapitre 2. Pour le composite  $10SiO_2/90TiO_2$ , le pic se situe à 102,5. Ces décalages peuvent être attribués à la variation des énergies de liaison lors du passage de liaisons Si-O-Si à Si-O-Ti.

Ces analyses XPS permettent d'affiner la structure de ces matériaux composites. La présence du  $TiO_2$  est bien mise en évidence. Ces résultats posent également l'hypothèse que la phase  $TiO_2$  n'est pas entièrement cristallisée sous forme anatase, qu'une partie du titane

peut s'insérer dans la silice et former un matériau amorphe, notamment pour les composites  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ . Ce propos se fonde sur les décalages observés des énergies de liaisons  $\text{Si}_{2p}$  sur la figure 94 et préfigurent de la présence de liaisons Si-O-Ti dans les matériaux composites.

## **2. Caractérisation et propriétés du composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$**

Les matériaux composites mis en forme doivent agir comme des revêtements protecteurs pour les verres sodocalciques. Ils doivent posséder de bonnes propriétés de transparence (notamment dans le domaine de longueur d'onde du visible), de bonnes propriétés mécaniques (dureté, résistance aux chocs). L'ajout du dioxyde de titane doit permettre d'obtenir un matériau multifonctionnel en lui conférant des propriétés de photocatalyse. Les propriétés optiques de transmission des différents revêtements de 300 nm d'épaisseur pour le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 3000 nm sont présentées figure 97.

## 2.1. Transmission des matériaux composites

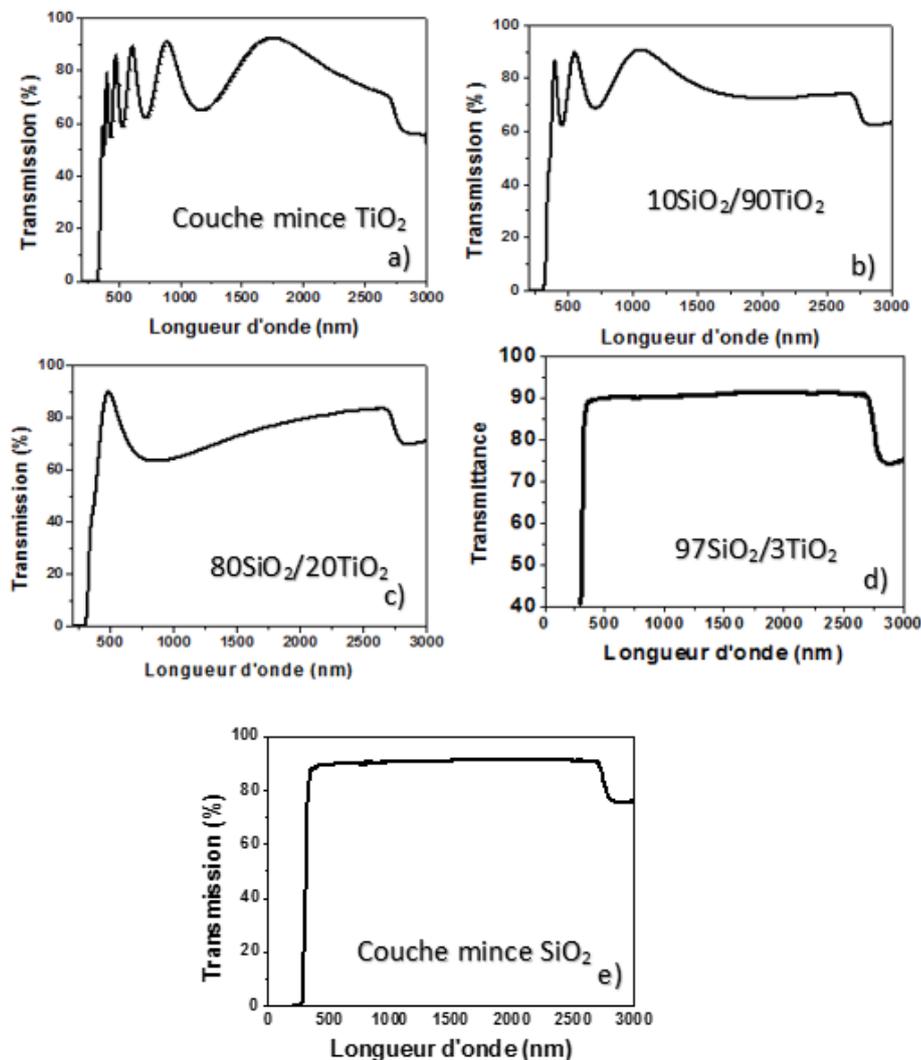


Figure 97 : Transmission des différents matériaux réalisés a) une couche mince de 300nm de  $\text{TiO}_2$ , b) composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , c) composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ , d) composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  et e) une couche mince de 300nm de  $\text{SiO}_2$ .

La figure 97 a) représente la transmission d'une couche mince de 300 nm  $\text{TiO}_2$  pure à la surface du verre sodo-calcique. Ces deux matériaux ont des indices de réfraction très différents (2,60 pour le  $\text{TiO}_2$  contre 1,52 pour le verre sodo-calcique). Comme vu dans le chapitre 1, cette forte différence entre les deux matériaux induit des franges d'interférences (causées par de multiples réflexions du faisceau lumineux entre l'interface de la couche mince et du verre sodo-calcique). Les figures 97 b), c) et d) réfèrent aux composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  tandis que la figure 96 e) se rapporte à une couche mince de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm. Plus la teneur en titane diminue, plus le nombre d'interférences diminue.

Finalement, le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ , avec sa composition chimique très proche de  $\text{SiO}_2$  (pour rappel, il ne contient que 3% de titane) a une transmission globale, sur le domaine de longueur d'onde de 400 nm à 1000 nm, de 90,8% soit très proche de la silice pure. Les composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  ont respectivement sur le même domaine de longueur d'onde, des transmissions moyennes de 76,3 et 70,2%. Ces performances optiques sont très proches de celles trouvées dans la littérature pour des compositions de matériaux composites proches. Pour une composition similaire au composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , **[Huang2012]**, affiche une transmittance pour une telle couche mince d'environ 75% dans le domaine de longueur d'onde du visible. Cette couche mince est également réalisée par voie sol-gel avec une épaisseur plus faible, de 200nm. Pour un ratio 5:1 ( $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ ), **[Moongraksathum2016]**, c'est-à-dire une composition chimique comprise entre le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  (ayant des transmittance respectives de 70,2 et 90,8% entre 400 nm et 1100 nm), la transmittance réelle de cette couche mince est évaluée à 88%.

Les performances optiques de transmission des matériaux composites mis en forme sur verres sodo-calciques sont dans le même ordre de grandeur que dans la littérature.

Comme vu dans le chapitre 2, l'exploitation des transmittances optiques permet de remonter à l'indice de réfraction de la couche mince du matériau déposé. Cela est possible lorsque des franges d'interférences sont visibles et mettent en évidence une période spatiale exploitable. C'est le cas pour la couche mince de  $\text{TiO}_2$  et le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  sur la figure 97. Appliqué à une couche mince de 300 nm de  $\text{TiO}_2$  et du composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , les résultats donnent respectivement  $n = 2,551$  et  $n = 2,522$ . Un réfractomètre d'Abbe a été utilisé afin de confirmer et mesurer l'indice de réfraction à 633 nm de chacun des matériaux mis en forme. Ce réfractomètre d'Abbe (ATAGO DR-A1) permet de déterminer l'indice de réfraction d'un solide. Le principe de la mesure repose sur les lois de Descartes et de la mesure de l'angle comme sur la figure 98. Dans le cas de la détermination d'indices de réfraction de couches minces, la composition chimique de la couche mince influence directement l'interprétation de la mesure en elle-même (figure 98).

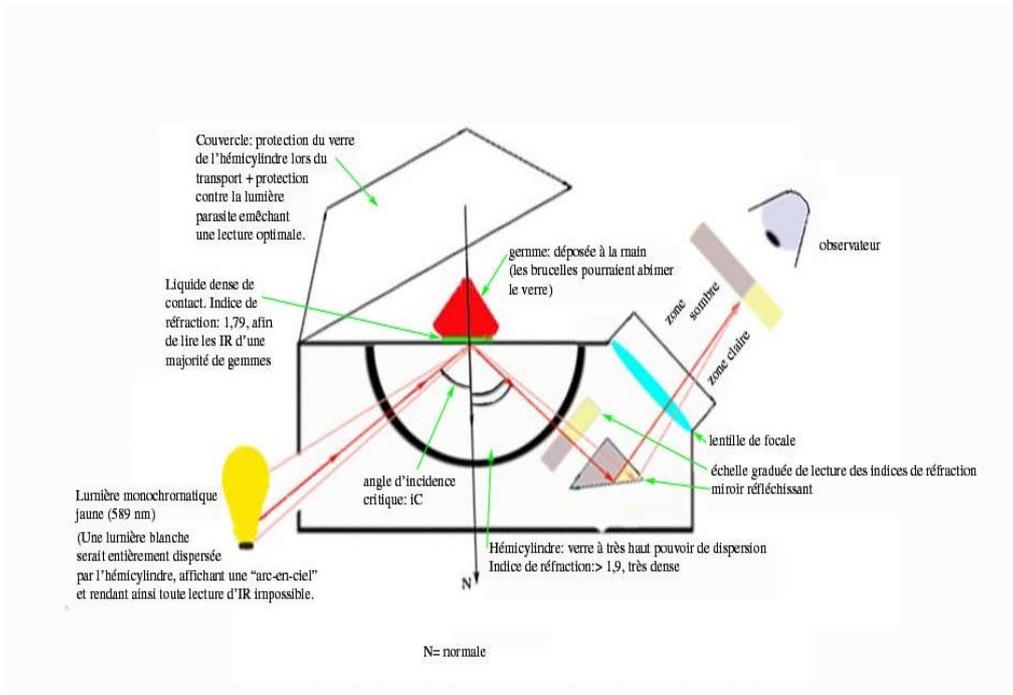


Figure 98 : Schéma de principe détermination de l'indice de réfraction par réfractométrie d'Abbe

Cette mesure est plus délicate lorsque l'indice de réfraction du substrat et du matériau à analyser sont très proches. La visualisation de l'interface de mesure pour la couche mince de  $\text{SiO}_2$  et du composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  est la plus délicate. On mesure essentiellement la première interface qui a un fort contraste avec l'air.

Les résultats sont donnés dans le tableau 14.

| $\text{TiO}_2$ pur | $\text{SiO}_2$ pur | $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ | $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ | $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 2,588              | 1,449              | 2,518                           | 1,729                           | 1,483                          |

Tableau 14 : Indices de réfraction des différents matériaux mesurés par réfractométrie d'Abbe à 633 nm (+/-0,0001)

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus par la méthode optique de Swanepoel.

Les mesures d'indice de réfraction des couches minces permettent de calculer les compositions chimiques de ces matériaux correspondants en utilisant la relation suivante :

$$n^2 - 1 = F_{\text{SiO}_2} X^{(1)}_{\text{SiO}_2} + F_{\text{TiO}_2} X^{(1)}_{\text{TiO}_2}$$

Avec  $X^{(1)}_{\text{SiO}_2}$ , la susceptibilité électrique de  $\text{SiO}_2$ ,  $X^{(1)}_{\text{TiO}_2}$  celle de  $\text{TiO}_2$ ,  $n$  l'indice de réfraction de la couche mince composite et  $F$  les fractions massiques des deux matériaux.

Les matériaux purs SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> permettent de calculer X<sup>(1)</sup><sub>SiO<sub>2</sub></sub> et X<sup>(1)</sup><sub>TiO<sub>2</sub></sub> et valent respectivement 1,10 et 5.76. On peut alors remonter à la composition chimique de chacun des matériaux composites réalisés (cf. analyses GD-OES).

|                   | 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> | 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> | 97SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub> |
|-------------------|--|--|---------------------------------------|
| %SiO <sub>2</sub> | 9,1                                    | 80,2                                   | 98                                    |
| %TiO <sub>2</sub> | 90,9                                   | 19,8                                   | 2                                     |

Tableau 15 : Compositions chimiques des composites calculées avec les indices de réfraction

Ces résultats (tableau 15) sont très similaires à ceux obtenus par les méthodes d'analyses chimiques déjà réalisées sur ces mêmes matériaux et permettent d'en confirmer la composition chimique.

Dans la littérature, plusieurs travaux reportent les indices de réfraction de matériaux composites SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Yang et al. **[Yang2005]** présentent des indices de réfraction sensiblement différents à ceux obtenus dans ces travaux avec 1,44 pour une couche mince de SiO<sub>2</sub>, 2,23 pour une couche mince de TiO<sub>2</sub>, 1,62 pour une composition similaire au composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub>. Ces couches minces sont réalisées par voie sol-gel et ont subi un traitement thermique plus important (à 700°C). Wang et al. **[Wang1999]**, ont réalisé des couches minces de composites SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique à une température de travail de 250°C. Cependant, les diffractogrammes des rayons X ne permettent pas d'attester de la présence de la phase cristalline d'anatase dans ces revêtements. De plus, les matériaux mis en forme ont des épaisseurs très faibles, de 50 à 100 nm. Les indices de réfraction obtenus sont pour des compositions chimiques similaires à notre étude sont les suivants à 632,8 nm : 2,435 pour une couche mince de TiO<sub>2</sub>, 1,471 pour une couche mince de SiO<sub>2</sub>, 2,349 pour une composition de 90,3% de TiO<sub>2</sub> et 9,7% de SiO<sub>2</sub> (comparable au composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub>), 1,582 pour une composition de 17,2% de TiO<sub>2</sub> et 82,8% de SiO<sub>2</sub> (comparable au composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub>).

Dans le cadre des travaux de Jeong et al. **[Jeong2004]** des films de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> purs sont réalisés à 400°C par pulvérisation cathodique (avec des épaisseurs non précisées). Les indices de réfraction sont très proches de ceux obtenus dans le cadre de notre étude avec, à 632,8 nm 1,46 pour une couche mince de SiO<sub>2</sub> et 2,63 pour une couche mince de TiO<sub>2</sub>, pour des atmosphères d'argon pur à partir de cibles de SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>.

Les conditions de mise en forme des matériaux dans la littérature sont largement différentes de nos conditions expérimentales. Néanmoins, les indices de réfraction des différents matériaux obtenus sont cohérents et valident la présence de  $\text{TiO}_2$  dans les revêtements réalisés.

## 2.2. Analyses infrarouge en réflexion des couches minces composites

Des analyses infrarouges en réflexion permettent de sonder les couches minces afin d'étudier la présence des liaisons chimiques dans les couches minces composites.

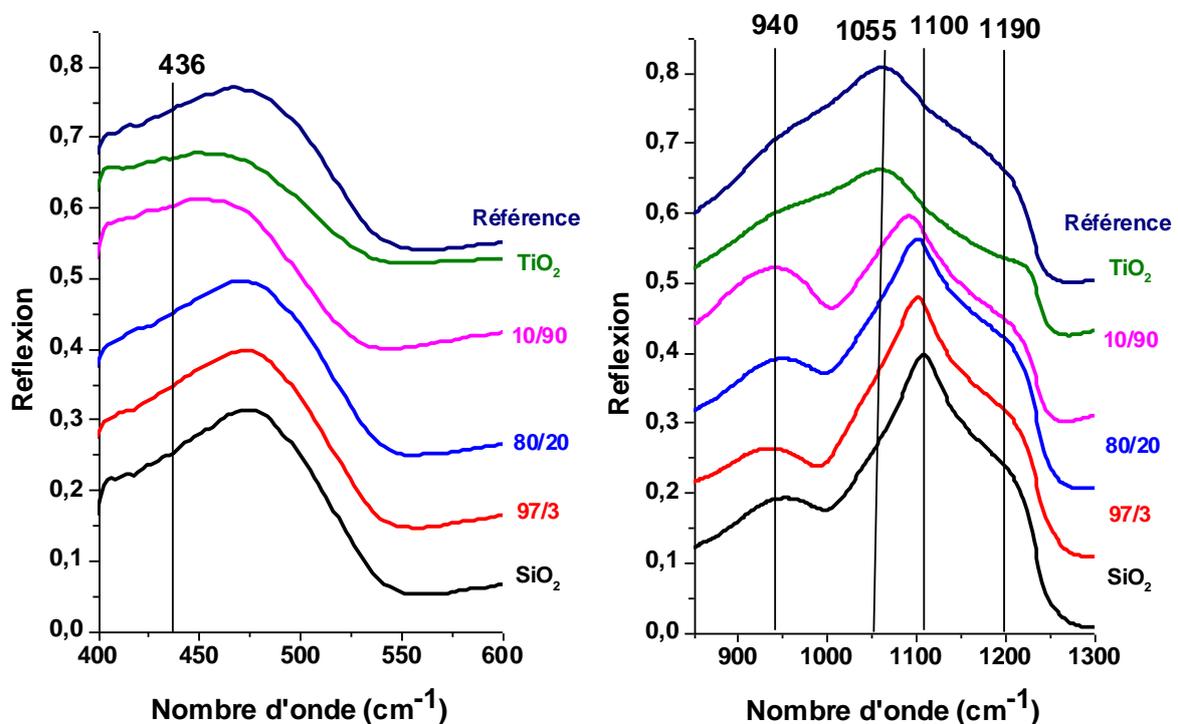


Figure 99 : Spectres infra-rouge en réflexion des différents matériaux composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ ,  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  et de couches minces de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$

La figure 99 rassemble les différents spectres IR en réflexion des matériaux composites réalisés. En partant du bas vers le haut de la figure, on passe d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  pure (en noir) à une couche de  $\text{TiO}_2$  pure (en vert) en passant par les trois revêtements composites étudiés. L'évolution des différentes liaisons chimiques présentes au sein de ces différents matériaux est visible sur la figure 99 et sont similaires à celles rencontrées dans la littérature.

- La bande à  $940\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Si-O-Ti [Kasgoz1994][Yang2005][Liu2009].

- La bande à  $1055\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à Si-O-Si provenant du substrat de verre sodo-calcique [Kasgoz1994].
- La bande à  $436\text{ cm}^{-1}$  a été observée dans les références [Yang2005] [Zhao2006]. Elle correspond à la liaison Ti-O dans  $\text{TiO}_2$ .

A  $1100\text{ cm}^{-1}$ , un pic intense pour la couche mince de  $\text{SiO}_2$  pure diminue avec l'augmentation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  dans la couche mince composite. En revanche, la liaison Si-O-Ti caractérisée par une bande à  $940\text{ cm}^{-1}$  quant à elle, est de plus en plus forte. La présence de cette liaison Si-O-Ti implique que toute la phase du  $\text{TiO}_2$  ne soit pas cristallisée. Le  $\text{TiO}_2$  introduit forme des liaisons Si-O-Ti au sein du réseau vitreux.

Néanmoins, on rencontre une difficulté importante lors de l'exploitation de ces spectres. En effet, les liaisons Si-O-Si (autour de  $500\text{ cm}^{-1}$ ) et Si-O (contenant les espèces  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  de la matrice silicate entre  $900$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) sont d'une part très intenses et sont à des positions assez similaires à celles de Ti-O-Ti ou Ti. Il apparaît plus difficile de déterminer leur présence dans le cas des liaisons Ti-O, référencées entre  $400$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  [Liu2009] dans le  $\text{TiO}_2$  pur, qui sont présentes avec une intensité faible et sont en grande partie occultées par le massif des liaisons Si-O-Si du verre sodo-calcique de référence. Ces analyses semblent confirmer la présence du  $\text{TiO}_2$  dans les matériaux pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et la couche mince de  $\text{TiO}_2$  pure.

Les analyses en infrarouge en réflexion permettent de vérifier la présence de la liaison Si-O-Ti au sein du réseau vitreux, et donc de confirmer l'hypothèse posée lors des analyses XPS. Tout le dioxyde de titane n'est pas cristallisé dans la phase anatase. Une partie du titane est présente dans la matrice vitreuse et forme des liaisons de type Si-O-Ti avec le silicium.

## 2.3. Propriétés mécaniques de dureté

### 2.3.1. Micro-indentation des revêtements composites

L'évolution de la micro-dureté des différents matériaux composites a été mesurée par indentation avec une pointe de type Knoop, particulièrement adaptée pour les couches minces, dans des conditions expérimentales similaires au chapitre 2.

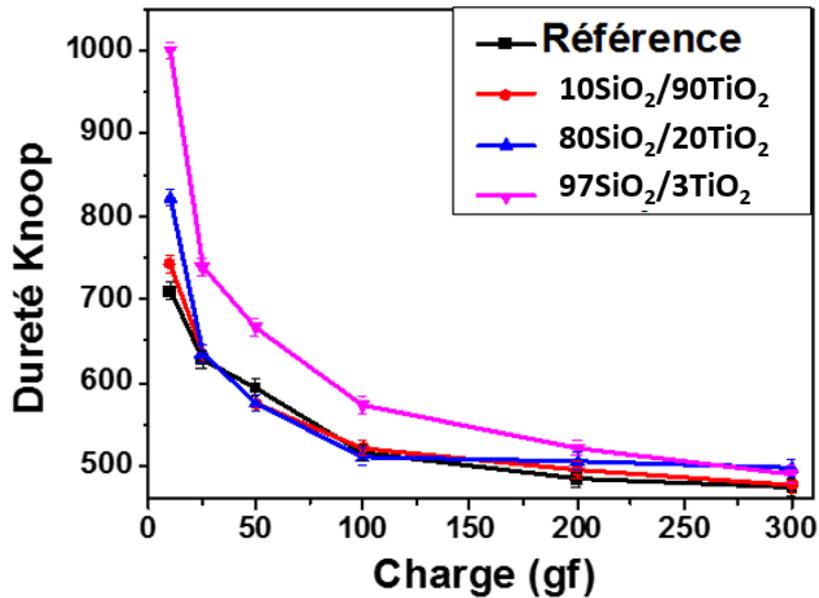


Figure 100 : Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence et les trois matériaux composites de l'étude de 300 nm réalisés par pulvérisation cathodique.

La figure 100 montre les résultats obtenus de l'évolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur les trois matériaux composites. Les revêtements composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  ont des comportements similaires à celui du verre sodocalcique de référence. Une augmentation est tout de même visible pour les faibles charges (notamment pour 10 gf) avec une dureté supérieure à 18% pour le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  par rapport au verre sodocalcique de référence. Cependant, même si on retrouve la même évolution pour le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ , on note une forte augmentation de plus de 40% par rapport au verre sodocalcique de la dureté Knoop pour une charge appliquée de 10 gf. On peut décomposer comme précédemment (chapitre 2) en deux parties les courbes d'évolution obtenues :

- **Entre 100 gf et 300 gf**, l'empreinte de l'indentation va largement au-delà de l'épaisseur du revêtement de la couche mince (plusieurs  $\mu\text{m}$  de profondeur). C'est la réponse du substrat qui est majoritairement observée. Cela explique pourquoi il n'y a pas de différence sensible entre tous les échantillons testés.
- **Entre 10 gf et 100 gf**, correspondant aux petites charges, aux indentations moins profondes et donc à une empreinte restant dans la couche mince

correspond de manière plus réelle à la dureté de la couche mince et de ses propriétés mécaniques.

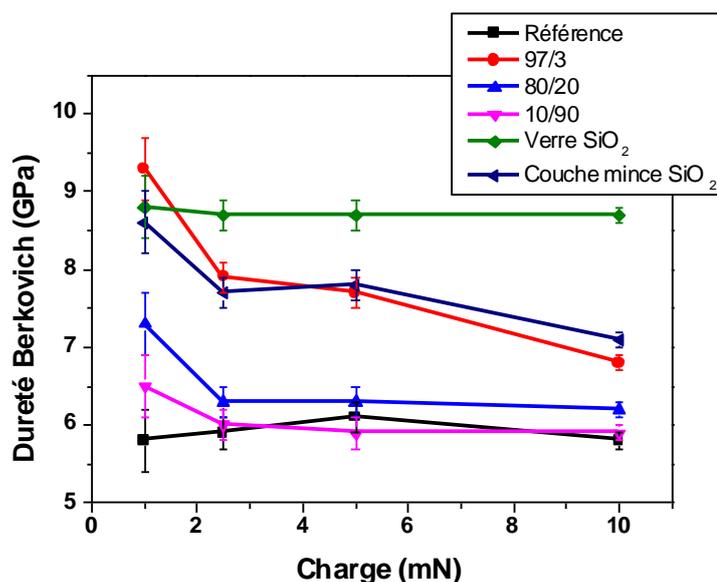


Figure 101 : Evolution de la valeur de nano-dureté Berkovich des matériaux composites en fonction de la charge appliquée pour un verre sodocalcique de référence, les 3 matériaux composites de l'étude de 300 nm d'épaisseur réalisés par pulvérisation cathodique, une couche mince de 300 nm (4% de O<sub>2</sub>) réalisée par pulvérisation cathodique, et un verre de SiO<sub>2</sub>

Des mesures de nano-dureté avec une pointe de type Berkovich ont été réalisées (figure 101) afin de confirmer les propriétés mécaniques de dureté des différents composites. La tendance trouvée est la même que celle obtenue en micro-dureté : 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub> > 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> > 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub>). Le composite 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub> présente des résultats de nano-indentation proches d'une couche mince de SiO<sub>2</sub> pure, en tenant compte de l'erreur de mesure.

| Charge (mN) | Verre sodocalcique |                  |    | + SiO <sub>2</sub>                     |     |  | + 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> |                                       |      | + 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> |  |  | + 97SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub> |  |  |
|-------------|--------------------|------------------|----|--|-----|--|--|---------------------------------------|------|--|--|--|---|--|--|
|             | Verre sodocalcique | SiO <sub>2</sub> | +  | 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> | +   | 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> | +  | 97SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub> | +    |  |  |  |   |  |  |
| 10          | 5,95               | 8,6              | 45 | 5,9                                    | 0   | 6,1                                    | 2,5                                      | 6,7                                   | 12,6 |  |  |  |   |  |  |
| 5           | 6,15               | 8,7              | 41 | 6                                      | 0   | 6,3                                    | 2,4                                      | 7,6                                   | 23,6 |  |  |  |   |  |  |
| 2,5         | 5,95               | 8,7              | 46 | 6                                      | 0,8 | 6,3                                    | 5,9                                      | 7,9                                   | 32,8 |  |  |  |   |  |  |
| 1           | 5,8                | 8,8              | 52 | 6,5                                    | 1,2 | 7,4                                    | 27,6                                     | 9,7                                   | 67,2 |  |  |  |   |  |  |

Tableau 16: Tableau récapitulatif des mesures de nano-indentation et des augmentations de dureté par rapport au verre sodocalcique de référence

Les résultats de nano-indentation ainsi que l'évolution de la dureté, en pourcentage, par rapport à la valeur obtenue pour le verre de référence sont regroupés dans le tableau 16.

Le verre de  $\text{SiO}_2$  possède une dureté bien plus élevée que le verre sodocalcique de référence avec plus de 40% en moyenne. Les performances mécaniques de dureté des composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  sont similaires ou légèrement supérieures à celle du verre sodocalcique. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  est également en nano-dureté, celui qui présente le meilleur potentiel avec une augmentation moyenne de 34% et surtout une amélioration pour 1 mN de 67,2% par rapport au verre sodocalcique de référence. Cette mesure a été effectuée et confirmée plusieurs fois sur différentes zones d'un même échantillon et sur plusieurs échantillons réalisés dans des conditions similaires. L'interprétation et la mesure d'empreinte pour la charge de 1 mN est toutefois délicate car situées aux limites de mesure de l'appareillage.

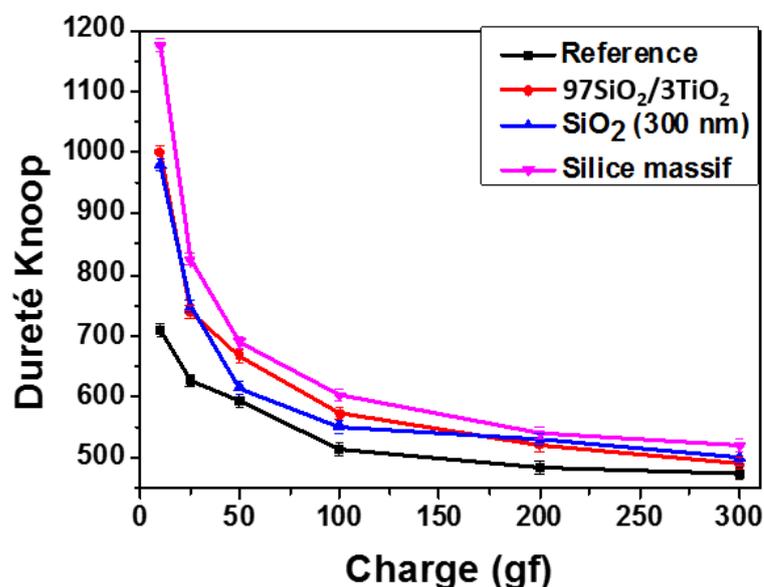


Figure 102 : Evolution de la dureté Knoop en fonction de la charge appliquée sur l'échantillon pour un verre sodocalcique de référence et le matériau composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  de 300 nm réalisé par pulvérisation cathodique, une couche mince de 300 nm de  $\text{SiO}_2$  réalisé par pulvérisation cathodique et un verre de silice massif.

La figure 102 compare les différents matériaux : le verre sodocalcique de référence, une couche mince de 300 nm  $\text{SiO}_2$  déposée sur un verre sodocalcique, un verre de  $\text{SiO}_2$  (noté silice massif) et le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  d'épaisseur de 300 nm. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  et la couche mince de  $\text{SiO}_2$  ont des duretés similaires dans les domaines de 10 à 300 gf. Le verre de  $\text{SiO}_2$  est globalement plus dur que les autres matériaux étudiés.

Ces résultats de micro et nano-indentation permettent de mettre en évidence les performances mécaniques des différents matériaux mis en forme. L'objectif de réaliser un revêtement protecteur composite avec de bonnes performances mécaniques est atteint. Le

composite 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub> présente des performances mécaniques renforçant de manière conséquente (+40%) le verre sodocalcique.

### 2.3.2. Propriétés photocatalytiques des revêtements composites

L'expérience mise en place, afin de mesurer l'activité photocatalytique des différents matériaux mis en forme, utilise le bleu de méthylène qui joue le rôle de polluants. Dans une cuve en quartz (dimensions 1x1x3 cm<sup>3</sup>), une solution de bleu de méthylène diluée est introduite avec le matériau composite à analyser est soumis à une irradiation UV. L'absorbance de la cuve est mesurée après chaque irradiation et au tout début de l'expérience (avant irradiation UV) afin de suivre l'évolution de l'absorbance du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est un composé organique dont la formule chimique est le bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathinium chlorure (figure 103).

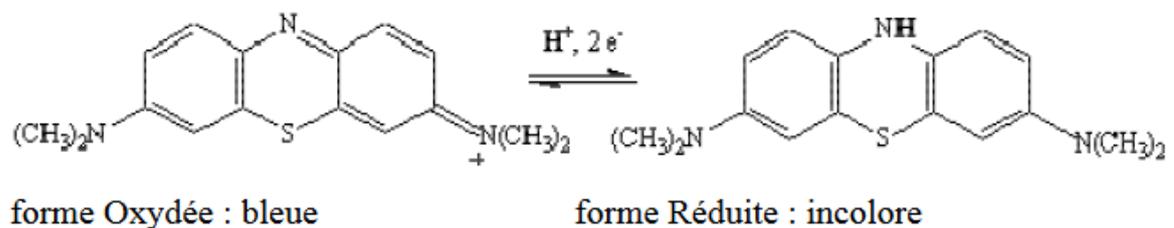


Figure 103 : Formules chimiques du bleu de méthylène

Il existe sous deux formes. Sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.

Dans un premier temps, l'analyse est effectuée avec une solution de bleu de méthylène diluée seule, sans couche mince, afin d'avoir des données de référence. L'absorbance de la solution de bleu de méthylène est donc mesurée, puis soumise aux irradiations UV. Son absorbance est de nouveau mesurée puis soumise aux irradiations UV et ainsi de suite.

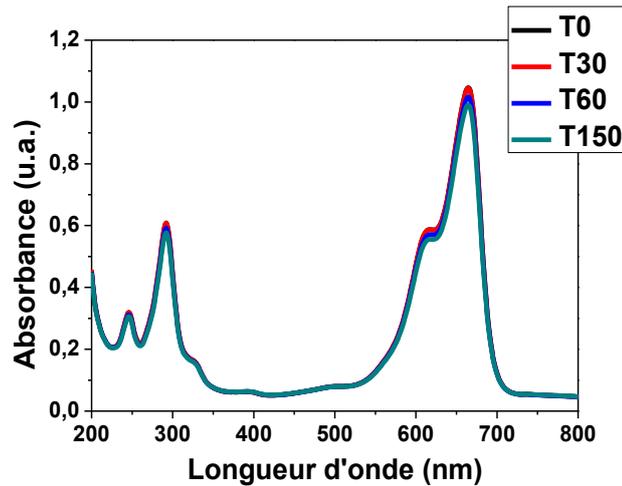


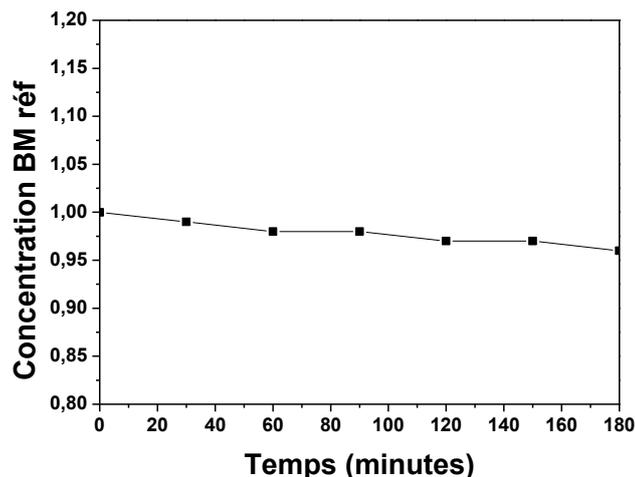
Figure 104 : Mesure de l'absorbance d'une solution de bleu de méthylène ne contenant aucun échantillon

La figure 104 présente les mesures d'absorbance de la solution de bleu de méthylène seule après différents temps d'irradiation successives (la courbe T60 correspond donc à deux irradiations successives de 30 minutes sous lampe UV). Ces spectres d'absorbances ne varient quasiment pas. Le pic intéressant à suivre est à 660 nm.

$$A(\lambda) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C, \quad (\text{loi de Beer-Lambert})$$

Avec  $A$ , l'absorbance à une longueur d'onde donnée  $\lambda$ ,  $\varepsilon_{\lambda}$ , le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $C$  la concentration molaire de la solution en ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

En utilisant la loi de Beer-Lambert, on peut tout d'abord, calculer le coefficient d'extinction molaire de la solution initiale en connaissant la concentration molaire de bleu de méthylène, l'absorbance à 660 nm pour  $T_0$  et  $l$ , la largeur de la cuve de quartz. Celui-ci vaut  $73230 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Le volume de liquide soumis aux irradiations UV d'une lampe placée à 15 cm de la cuve (irradiant à une longueur d'onde de 254 nm) est de  $2,5 \text{ cm}^3$ . Cette étape permet grâce aux différents spectres d'absorbance d'obtenir l'évolution de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps.



*Figure 105: Evolution de la concentration sous irradiation UV d'une solution en bleu de méthylène sans échantillon en fonction du temps*

Les résultats obtenus figure 105 permettent de s'assurer de la stabilité de la concentration en bleu de méthylène à travers le temps sous irradiation UV. La concentration de la solution de référence en bleu de méthylène diminue légèrement (4%) après 3 heures. La solution ne se dégrade pas car la valeur de la concentration reste quasi-constante à l'erreur de mesure près.

La figure 105 rend compte des expériences réalisées afin d'évaluer l'effet du titane en contact avec la solution de bleu de méthylène lors de l'irradiation UV. Le même protocole établi au-dessus est mis en place pour tous les matériaux composites. Une solution de 20 ppm de bleu de méthylène est utilisée. Des échantillons revêtus de dimensions 1 cm x 0.4 cm x 1 mm (dimensions limitées par l'ouverture de la cuve de quartz) sont introduites pour chacun des matériaux composites. L'absorbance du bleu de méthylène à 660 nm diminue en fonction du temps. Cette décroissance témoigne de la disparition de la molécule de bleu de méthylène qui est dégradée par l'action du dioxyde de titane. N'étant plus présente sous sa forme oxydée, la solution s'éclaircit au fur et à mesure de l'expérience pour devenir incolore.

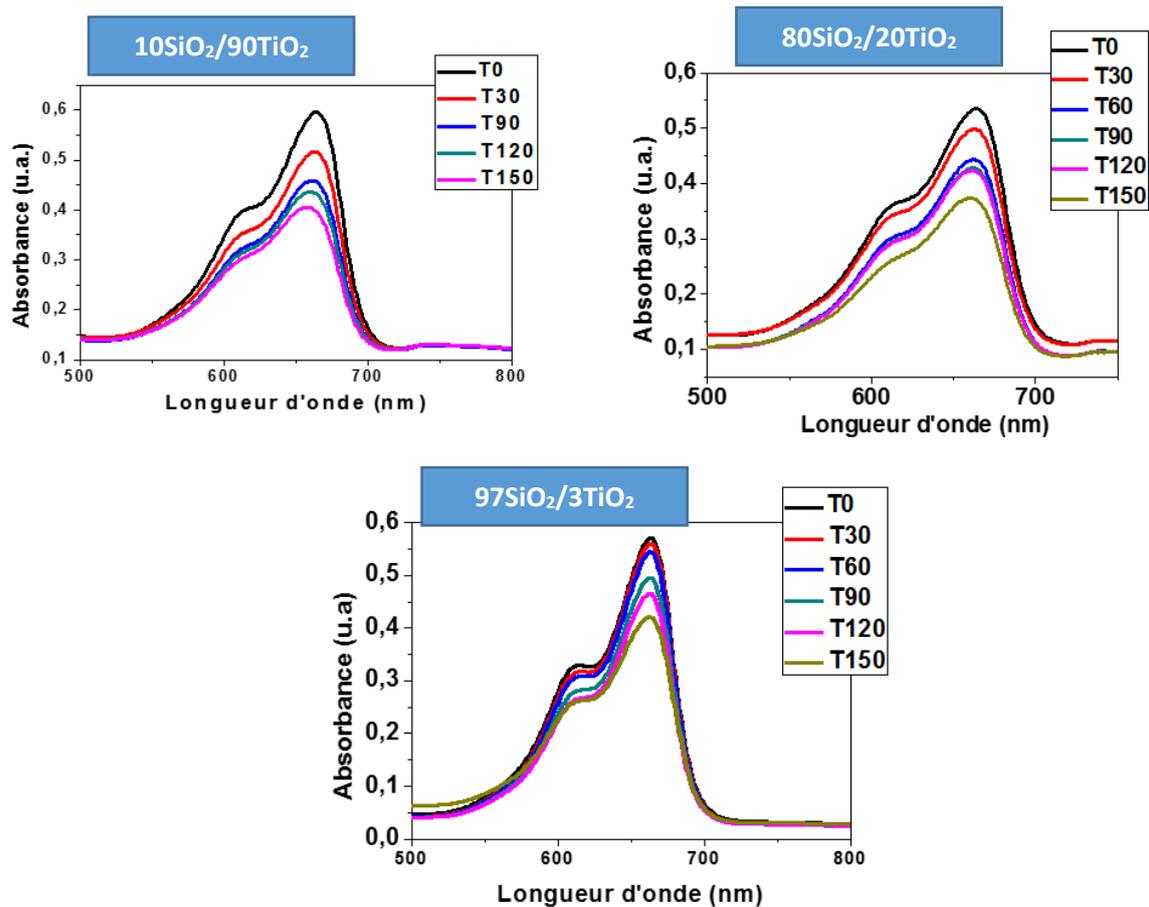


Figure 106 : Evolution de l'absorbance des différentes des solutions de bleu de méthylène en contact avec les différents matériaux composites en fonction du temps d'irradiation sous UV dans le domaine de longueur d'onde compris entre 500 et 800 nm

De la même manière que pour la figure 105, la figure 106 illustre l'évolution de la concentration en bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation sous UV et par ce fait, l'impact des couches composites sur l'absorption du bleu de méthylène.

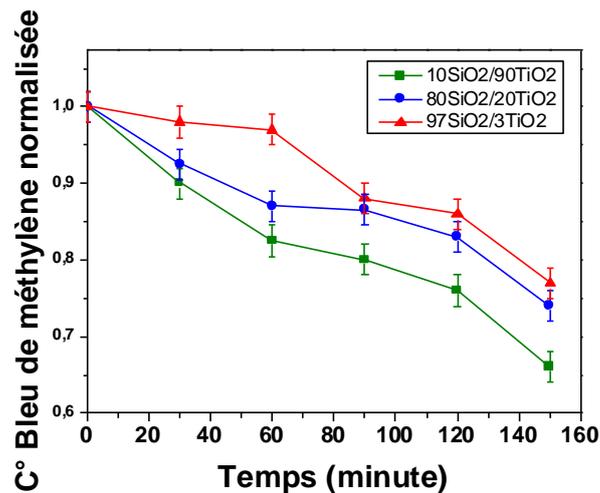


Figure 107 : Evolution des concentrations en bleu de méthylène en fonction du temps pour les 3 matériaux composites d'épaisseur de 300 nm

Les résultats de la figure 107 tiennent compte de l'incertitude mise en évidence figure 104, c'est-à-dire 4% de la concentration en bleu de méthylène mesurée.

|               | 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> | 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> | 87SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub> |
|---------------|--|--|---------------------------------------|
| <b>ΔC° BM</b> | <b>0,35</b>                            | <b>0,28</b>                            | <b>0,26</b>                           |

Tableau 17 : Perte de concentration relative des différents composites après 150 minutes

Le tableau 17 résume les pertes de concentration en bleu de méthylène de la solution irradiée au contact des différents matériaux composites. Cet écart est d'autant plus élevé que la teneur initiale en TiO<sub>2</sub> dans la couche mince protectrice est importante. L'effet photocatalytique le plus performant est donné par le composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> avec la diminution la plus importante de concentration du bleu de méthylène. Toutefois, le composite 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub> qui ne contient que 3% de TiO<sub>2</sub> a lui aussi un effet photocatalytique non négligeable.

Le test de photocatalyse, mesurant la dégradation du bleu de méthylène, est largement employé et la comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature est cependant délicate pour plusieurs raisons. Les résultats de photocatalyse sont très dépendants des concentrations initiales en bleu de méthylène dans la solution de départ. Une dégradation totale du bleu de méthylène peut être observée dans certains cas, en quelques dizaines de minutes. Ces excellentes performances sont le fait d'une très faible concentration

en bleu de méthylène initiale. Les comparaisons effectuées ci-dessous ont été sélectionnées pour des matériaux composites couches minces ayant des compositions chimiques, et concentrations en bleu de méthylène et temps d'irradiation sous UV relativement comparables avec nos conditions expérimentales.

Les travaux de Moongraksathum **[Moongraksathum2016]** portant sur des couches minces sol-gel décrivent l'activité photocatalytique. Pour un composite de composition proche du composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> avec ici, 83% SiO<sub>2</sub> et 17% TiO<sub>2</sub> mais présentant une épaisseur plus importante (1 µm contre 300 nm dans l'étude présente pour le composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub>), une diminution de la concentration en bleu de méthylène est observée, passant de 8,8 ppm à 5,6 ppm en 150 minutes, soit une diminution de 36%. Dans le cas du composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> réalisé au cours de cette étude, la diminution observée est de 28%.

Klankaw et al. **[Klankaw2012]** affichent une diminution de l'absorbance de la solution en bleu de méthylène de 0,51 à 0,18 en 340 min ce qui correspond à une diminution de l'absorbance de 0,08 en 150 min. Pour une durée similaire de 150 minutes, la diminution d'absorbance du bleu de méthylène du composite 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> est supérieure avec 0,17.

Les performances photocatalytiques observées dans la littérature permettent de confirmer que les résultats obtenus dans le cadre de ces travaux sont dans le même ordre de grandeur.

### 3. Durabilité chimique des matériaux composites protecteurs en enceinte climatique.

#### 3.1. Etat de surface

Les tests climatiques (TC) réalisés pour ces travaux sont les mêmes que ceux décrits dans le chapitre 2. Plusieurs phases successives de variations de température, d'atmosphère saline et de différents taux d'humidité attaquent les couches minces.

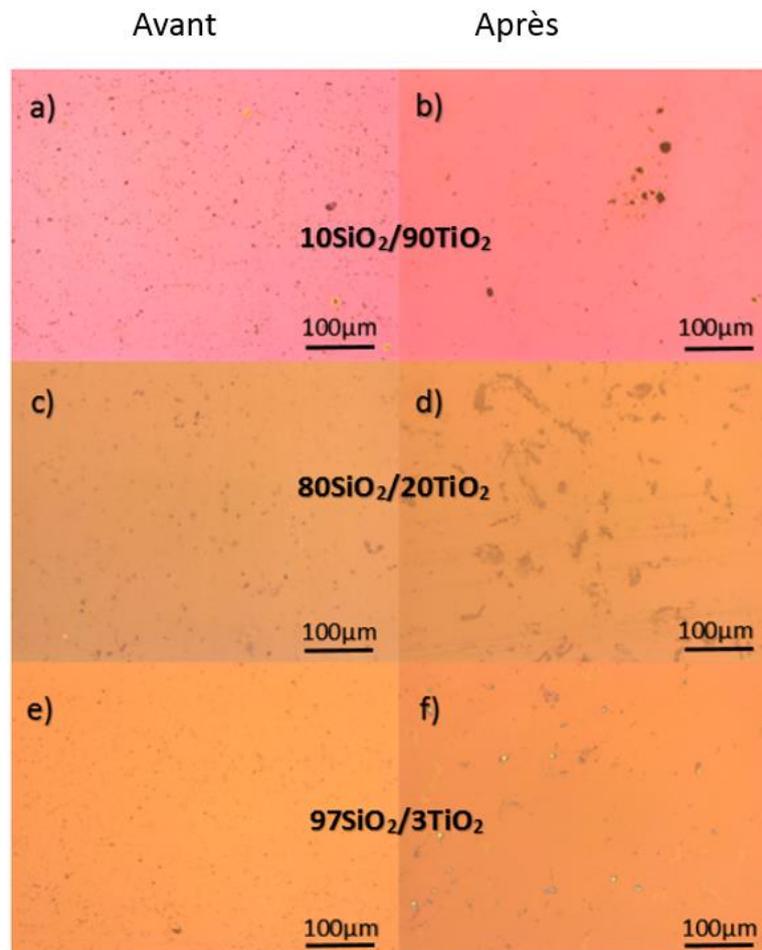


Figure 108 : Clichés microscopie optique de surfaces a) composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  b) après tests climatiques, c) composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  d) après tests climatiques, e) composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  f) après tests climatiques

La figure 108 représente les clichés de microscopie optique des surfaces des composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  avant (figure a), c), et e)) et après tests climatiques (figure b), d), et f)).

Les revêtements protecteurs, après avoir subis des conditions climatiques très agressives présentent un état de surface avec peu de différences visibles en microscopie

optique. Le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  est le plus marqué avec la présence (figure 107 d)) d'aspérités en surface. Des dégradations apparaissent plus profondes et regroupées sur le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  (figure 107 b)) mais ne sont pas homogènes sur toute la surface de la couche mince. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  n'est que très peu impacté pas les tests en enceinte climatique avec seulement de très petits impacts répartis sur la surface du revêtement. Il est à noter, qu'aucune présence visuelle de phénomène de délamination ou de décollement d'aucun composite vis-à-vis du substrat de verre n'a été observée.

### 3.2. Mesures optiques

La transparence des revêtements composites est un des critères principaux pour les applications visées. Ces matériaux doivent après les tests en enceinte climatique conserver de bonnes propriétés optiques de transmission afin d'être toujours performants malgré des conditions climatiques d'utilisation critiques.

Une fois les tests climatiques terminés, des mesures de transmittance ont été réalisées sur les différents composites afin d'évaluer leur transmittance. C'est l'objet de la figure 109.

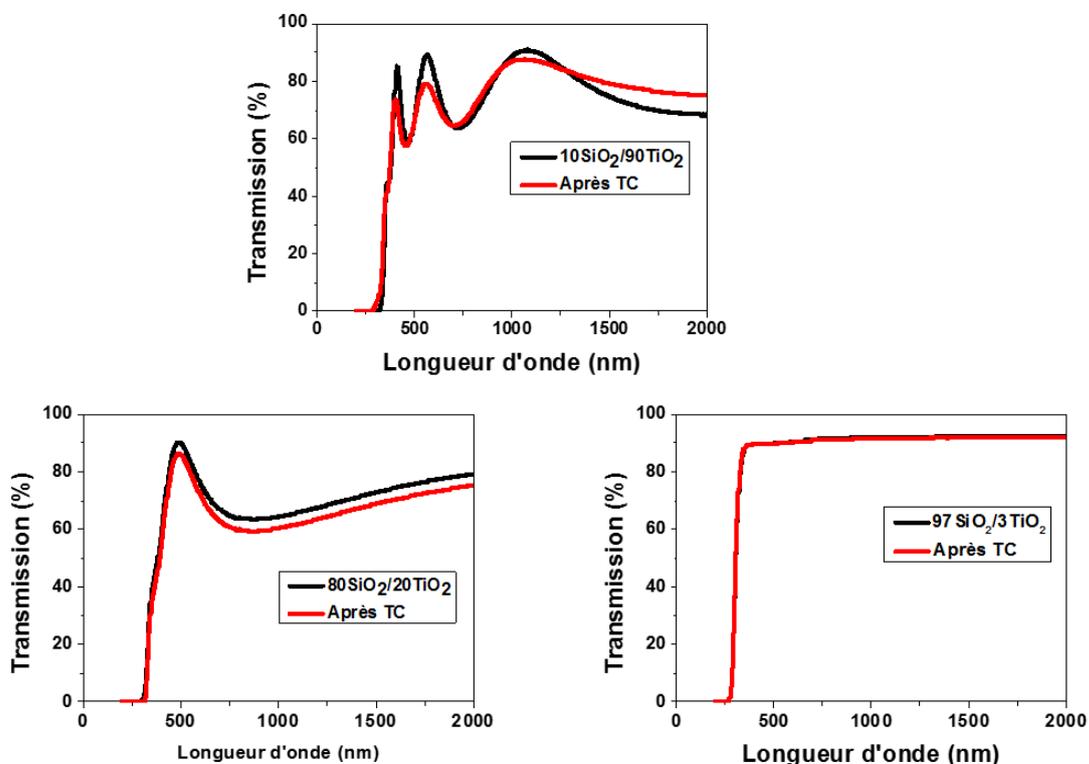


Figure 109 : Transmission des différents matériaux composites en fonction de la longueur d'onde après tests en enceinte climatique

La figure 109 montre les spectres de transmittance des trois matériaux composites après les tests en enceinte climatique. L'aspect des courbes n'a pas fondamentalement changé. Le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  présente toujours des franges d'interférences visibles. Les composites  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  conservent également la même allure qu'en figure 97. Néanmoins, les transmittance des composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  ont diminué suite à ces tests climatiques. Les transmissions moyennes sur le domaine de longueur d'onde de 400 à 1000 nm sont résumées dans le tableau 18:

|                        | $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ | $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ | $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| <b>T(%) avant TC</b>   | 76,3                            | 70,2                            | 90,8                           |
| <b>T(%) après TC</b>   | 70,8                            | 66,6                            | 89,9                           |
| <b>Perte de T en %</b> | -7,2%                           | -5,2%                           | -1%                            |

*Tableau 18 : Variation des transmittances sur le domaine de longueur d'onde 400-1000nm pour les composites après tests climatiques*

Les composites  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$  et  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  sont les plus affectés, d'un point de vue optique, par les tests climatiques. Leurs transmittances moyennes diminuent respectivement de 7,2 et de 5,1%. En revanche, le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  conserve de très bonnes propriétés optiques avec une transmittance qui ne diminue que très peu après les tests climatiques.

### 3.3. Mesures de micro-indentation après tests climatiques

Les mesures de micro-indentation avec pointe Knoop ont été réalisées sur les composites après tests climatiques.

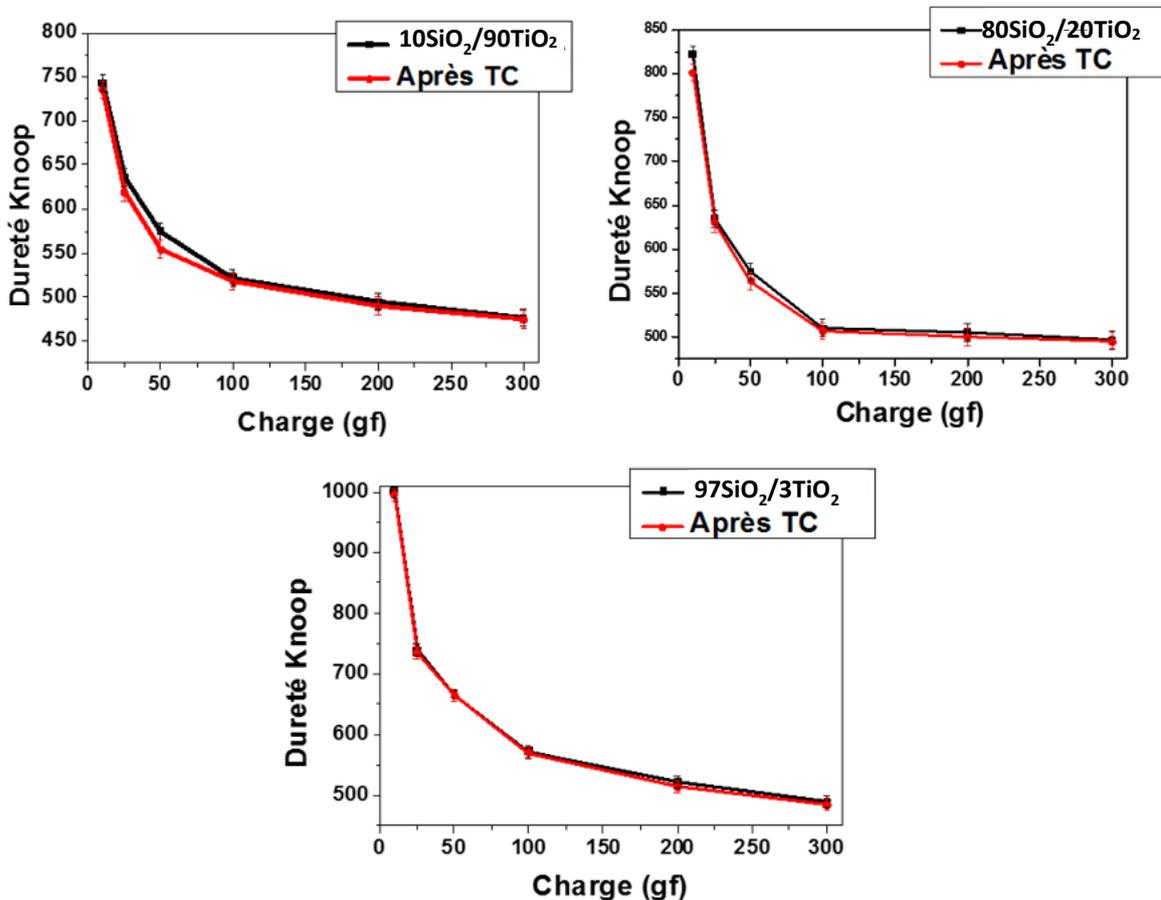


Figure 110 : Evolution des micro-duretés Knoop des matériaux composites après tests en enceinte climatique en fonction de la charge

La figure 110 résume les résultats de micro-indentation Knoop sur les différentes couches minces après tests en enceinte climatique. Pour chacun des composites, les résultats sont clairement similaires. Les mesures mécaniques de dureté sont quasiment identiques et mettent en évidence un maintien global des propriétés mécaniques de dureté. Une très légère diminution est observée pour le composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> aux charges 25 et 50 gf mais cela ne permet pas de conclure sur une réelle perte de dureté.

### 3.4. Propriétés de photocatalyse des composites après tests climatiques

Ce sont les propriétés de photocatalyse qui pouvaient à priori être le plus impactée par les tests en enceinte climatique. En effet, l'effet photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  se produit en surface de la couche mince, au contact entre cette dernière et le polluant. Les tests climatiques pouvant abimer ou endommager la surface des revêtement protecteur, cela pourrait avoir un impact non négligeable sur l'effet du  $\text{TiO}_2$  sur le bleu de méthylène qui joue le rôle du polluant dans l'expérience mise en place permettant d'évaluer l'effet photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dans les couches minces.

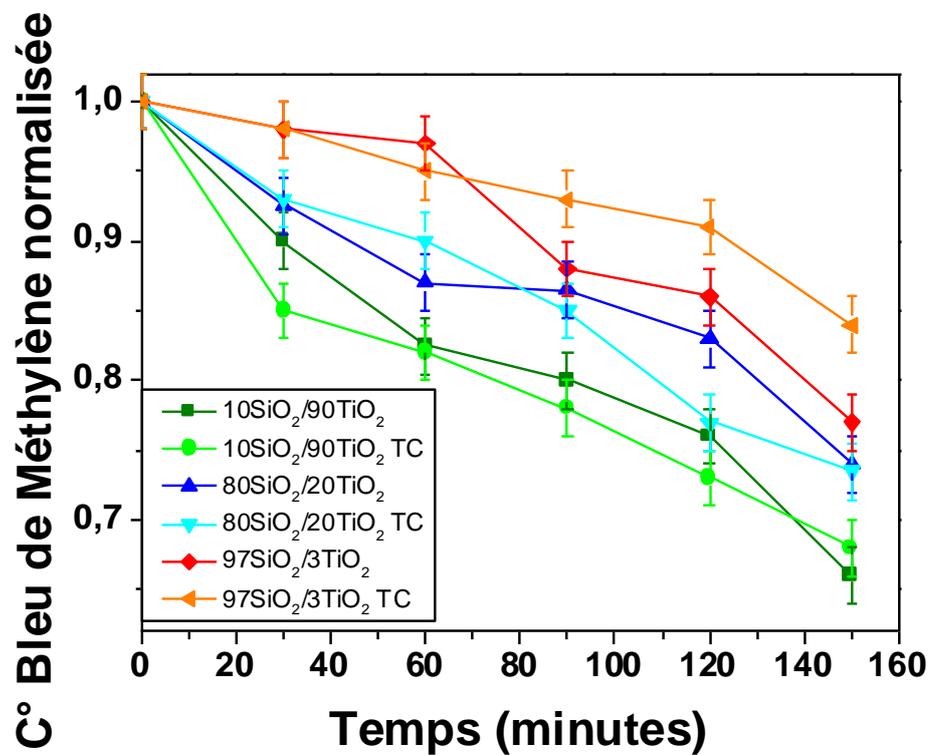


Figure 111 : Evolution des concentrations en bleu de méthylène pour les différents composites en fonction du temps avant et après tests en enceinte climatique

La figure 111 montre l'évolution des concentrations normalisées en bleu de méthylène pour les composites après les tests en enceinte climatiques. On retrouve le même classement dans l'efficacité photocatalytique des composites que précédemment avec une plus grande diminution avec le temps, de la concentration en bleu de méthylène pour le composite  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ , puis le  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et enfin le  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ .

| Après TC      | 10SiO <sub>2</sub> /90TiO <sub>2</sub> | 80SiO <sub>2</sub> /20TiO <sub>2</sub> | 97SiO <sub>2</sub> /3TiO <sub>2</sub> |
|---------------|--|--|---------------------------------------|
| <b>ΔC° BM</b> | <b>0,34</b>                            | <b>0,275</b>                           | <b>0,17</b>                           |

Tableau 19: Perte de concentration relative des différents composites après 150 minutes et après TC

L'écart de concentration en bleu de méthylène entre le début de l'expérience et 150 min d'exposition aux UV est donné par le tableau 19. Ils ne varient que très peu pour les composites 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> et 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub> (0.35 et 0.28 contre 0.34 et 0.275 après TC). Compte tenu de l'incertitude de la mesure, il est difficile de conclure à une perte réelle de propriétés photocatalytiques pour les composites 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> et 80SiO<sub>2</sub>/20TiO<sub>2</sub>. Cependant, le composite 97SiO<sub>2</sub>/3TiO<sub>2</sub> enregistre en revanche une diminution de son activité photocatalytique plus conséquente avec une diminution de 0.26 à 0.17 après tests climatiques.

### Conclusion chapitre 3 :

Dans ce chapitre, nous avons principalement étudié les propriétés de revêtements composites  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  avec trois ratios Si/Ti. Grâce à l'analyse systématique des propriétés optiques et mécaniques des matériaux mis en forme, nous avons déterminé l'impact du titane dans les performances des revêtements protecteurs.

A travers une approche expérimentale, nous avons montré que de tels revêtements possèdent des propriétés photocatalytiques permettant d'envisager un caractère autonettoyant pour des surfaces vitrées. La quantité de  $\text{TiO}_2$  influe beaucoup sur ces propriétés. Elle permet, notamment pour le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ , d'obtenir un matériau aux propriétés optiques et mécaniques permettant de protéger efficacement le verre sodocalcique, tout en lui conférant des propriétés photocatalytiques effectives.

Ces revêtements composites ont, dans leur ensemble, de très bonnes performances physico-chimiques. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  présente un fort potentiel. Sa dureté est similaire à  $\text{SiO}_2$  avec une transmittance également très proche de la silice. Le composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  quant à lui, apporte une dimension multifonctionnelle avec des propriétés de photocatalyse performantes permettant d'envisager un revêtement au caractère autonettoyant.

En milieu extérieur, ces matériaux devraient maintenir leurs propriétés physico-chimiques durant plusieurs dizaines d'années. Des tests en enceinte climatique et une analyse systématique des propriétés de transmittance, de dureté et de l'effet photocatalytique ont été effectués afin d'évaluer le comportement des couches minces vis-à-vis de conditions climatiques très agressives. Les revêtements protecteurs composites montrent une très bonne tenue de leurs propriétés optiques et mécaniques après ces tests en enceinte climatique. Le composite  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  maintient ses performances optiques et mécaniques mais est le seul à perdre un peu de son activité photocatalytique au contraire du revêtement  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  qui conserve ses propriétés de photocatalyse après tests en enceinte climatique. Il faut sans doute envisager un matériau à la composition chimique intermédiaire entre ces deux revêtements composites permettant d'avoir un compromis entre le maintien des performances optiques et mécaniques ainsi que de propriétés de photocatalyse après tests en enceinte climatique.



## Conclusion générale

L'utilisation de matériaux transparents dans le domaine spectral couvrant le visible et le proche infrarouge couvre de nombreuses applications, notamment pour les vitrages des immeubles, les écrans de nombreux appareils tactiles, informatiques ou téléphoniques, mais également des miroirs utilisés pour les réflecteurs de centrales solaires, ainsi que des instruments d'astronomie de très haute précision.

Le matériau qui répond le mieux à tous ces critères de sélection est la silice  $\text{SiO}_2$ . Cependant, le coût de la mise en forme reste le paramètre prépondérant sur le plan de la viabilité industrielle. Dans ce contexte, le verre sodocalcique et ses dérivés composés de plus de 72% de  $\text{SiO}_2$ , s'est imposé pendant l'ère industrielle. Partant de ce constat, l'objectif de ces travaux de thèse est d'améliorer, dans la perspective d'applications identifiées la surface du verre sodocalcique en se rapprochant au mieux du matériau  $\text{SiO}_2$ . Ce but peut être atteint par deux approches de traitement de surface. La première consiste à travailler directement sur la chimie de surface du verre sodocalcique par un traitement de polarisation thermique. La seconde voie propose d'effectuer le dépôt d'un revêtement directement à la surface du verre-sodocalcique.

L'appauvrissement de la surface du verre sodocalcique en espèces alcalines ou alcalino-terreuses peut être réalisé par un traitement de polarisation thermique couplant traitement par champ électrique et traitement thermique. Cela permet d'obtenir sous la surface une couche riche en  $\text{SiO}_2$ . Les travaux de thèse ont permis d'avoir une meilleure compréhension de l'ensemble des phénomènes ainsi que de l'impact des différents paramètres régissant une expérience de polarisation thermique de verres sodocalciques. L'étude des paramètres du procédé a mis en évidence la nécessité de contrôler l'atmosphère de travail lors du procédé. C'est en effet, un facteur majeur dans la maîtrise de la chimie subanodique. Une atmosphère ouverte, c'est-à-dire permettant les échanges chimiques entre le plasma et la surface du verre comme l'air, favorisera l'injection de protons au sein de la matrice et donc une mauvaise réticulation du réseau vitreux résultant, tandis qu'une atmosphère inerte favorisera la densification du réseau vitreux. Ces deux mécanismes de recombinaison sont susceptibles d'affecter la chimie de surface du matériau et donc, ses propriétés physico-chimiques. La polarisation thermique à  $220^\circ\text{C}$  sous atmosphère contrôlée de  $\text{N}_2$  d'un verre sodocalcique

permet alors d'obtenir une couche dense de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm en surface (avec près de 1% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aux propriétés physico-chimiques proches de celles de  $\text{SiO}_2$ . La maîtrise de l'architecture des verres sodo-calciques après polarisation thermique sous atmosphère inerte comme  $\text{N}_2$  constitue un résultat majeur de ces travaux. Les analyses GD-OES ont permis de mettre en évidence la formation d'un matériau multicouche après polarisation d'un verre sodo-calcique sous atmosphère contrôlée  $\text{N}_2$ . Une première couche de composition chimique proche de la silice de plusieurs centaines de nanomètres est visible en extrême surface. Une seconde couche, composée de la matrice vitreuse et des espèces chimiques moins mobiles que sont le calcium et le magnésium s'ensuit. Enfin, on retrouve la composition initiale du verre sodo-calcique en profondeur.

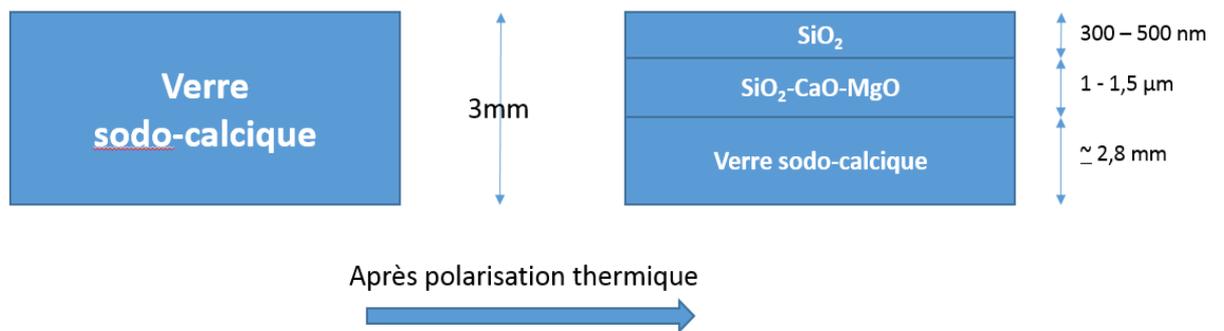


Figure 112 : Structuration multicouches d'un verre sodo-calcique après polarisation thermique

Un procédé en deux étapes (traitement thermique sous  $\text{N}_2$  puis polarisation thermique sous  $\text{N}_2$ ) s'est révélé encore plus efficace pour optimiser les propriétés du verre sodo-calcique de référence avec une augmentation significative de la dureté (supérieure à 40%), une transmittance préservée et même améliorée, passant de 91% à 92% pour le matériau mis en forme dans le domaine de longueur d'onde du visible. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet. Ces matériaux obtenus ont démontré leur durabilité chimique après des tests en enceinte climatique. Leurs propriétés ne sont pas dégradées et permettent d'envisager un usage industriel dans des conditions climatiques difficiles.

Le dépôt d'un revêtement protecteur directement à la surface du verre par pulvérisation cathodique, a été réalisé par pulvérisation cathodique magnétron d'un matériau cible  $\text{SiO}_2$

directement à la surface d'un verre sodo-calcique. L'étude s'est tout d'abord orientée sur la caractérisation d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  à la surface du verre sodo-calcique et de ses propriétés physico-chimiques. De nombreuses similitudes entre les propriétés optiques et mécaniques de dureté sont apparues pour le matériau mis en forme par polarisation thermique et par le dépôt d'une couche mince de  $\text{SiO}_2$  par pulvérisation cathodique.

L'ajout de dioxyde de titane dans le matériau  $\text{SiO}_2$  a été étudié afin d'obtenir un matériau multifonctionnel présentant des propriétés de photocatalyse, permettant d'envisager la conception de revêtement autonettoyants. Ce type de matériaux, pour des tailles sub-micrométriques en particulier, présente un fort potentiel sur le plan industriel avec leur utilisation en milieu difficile d'accès et d'entretien ou dans des conditions de rareté de l'eau.

Plusieurs matériaux ont été mis en forme afin d'étudier notamment l'influence du ratio Si/Ti sur la microstructure des revêtements ainsi que sur leurs propriétés physico-chimiques. L'optimisation des paramètres du procédé (puissance des cibles, atmosphère de travail, température, épaisseur des couches minces) résultant du dépôt d'une couche mince par pulvérisation cathodique a permis d'aboutir à la synthèse de trois revêtements d'épaisseur de 300 nm de composition chimique différente :  $10\text{SiO}_2/90\text{TiO}_2$ ,  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$ . Ces matériaux présentent des caractéristiques de transmission optiques, mécaniques et de durabilité chimique susceptibles de répondre aux exigences industrielles et conditions environnementales. Les matériaux composites  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$  et  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  permettent notamment, d'augmenter la dureté de respectivement 20% et 40% en microdureté par rapport au verre sodo-calcique pour 10 gf et de 27% et 67% en nanoindentation Berkovich pour 1 mN. Ces matériaux ont respectivement une transmission optique de 70% et 90.8%. Ils présentent une activité photocatalytique permettant d'envisager une application autonettoyante. Cette activité a été mise en évidence par la dégradation de bleu de méthylène en solution, avec une diminution significative de près de respectivement 28% et 26% de la concentration du colorant. Ces résultats préliminaires ont permis de confirmer l'activité photocatalytique des couches minces. Il existe probablement un compromis en terme de composition entre les bonnes propriétés optiques et mécaniques du revêtement  $97\text{SiO}_2/3\text{TiO}_2$  et les propriétés de photocatalyse (et notamment sa tenue après tests en enceinte climatique) du composite  $80\text{SiO}_2/20\text{TiO}_2$ .

Ces travaux de thèse ont mis en évidence deux approches de mise en forme de matériaux aux propriétés optiques et mécaniques performantes à partir d'un matériau très connu, le verre sodo-calcique.

Au terme de cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

- Des tests de résistance à la rayure ou scratch test permettraient d'évaluer l'adhérence des matériaux composites couches minces et ceux mis en forme par polarisation thermique.
- Des tests d'usure et d'abrasion au sable rendraient compte de la tenue mécanique des revêtements mis en forme dans des conditions climatiques arides.
- L'observation des verres sodo-calciques polarisés thermiquement par microscopie électronique en transmission.
- La modification de la composition chimique du verre sodo-calcique est à envisager avec la synthèse de verre de composition chimique contrôlée, avec notamment des variations du pourcentage d'espèces alcalines dans le verre. Cet aspect permettrait d'étudier l'effet de la composition chimique du verre avec l'insertion d'azote au sein de la matrice.
- L'étude de l'effet photocatalytique des revêtements et notamment le suivi de la mesure des produits de la dégradation du bleu de méthylène, du CO<sub>2</sub> et de l'eau produits par la réaction de photocatalyse.

Dans un cadre plus large, les travaux permettent d'élargir le champ des perspectives. Dans le cas de la polarisation thermique, l'obtention de zones localisées riches en silice en surface d'un verre sodo-calcique après un traitement de polarisation thermique permettrait de tirer profit d'interaction du verre polarisé et du milieu extérieur, à travers la modification de la topologie de surface (structuration de la surface) ou également la réactivité de surface (greffage de molécules en surface du verre).

Dans le cas de matériaux composites multifonctionnels, les travaux réalisés montrent le potentiel de matériaux denses réalisés par pulvérisation cathodique pour une utilisation en milieu difficile voire agressif. L'enjeu est de toujours mieux contrôler la cristallinité, la taille et la forme des cristallites, tout en maintenant un matériau de densité maximale. La technique

de pulvérisation cathodique sous régime pulsé de haute puissance (HIPIMS) permettant de modifier le diamètre des grains de  $\text{TiO}_2$ , ou une voie de mise en forme par fluide supercritique, technologie moins coûteuse pourraient répondre à cette description.

## Annexe 1 – Caractérisation par GD-OES – Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

L'appareillage utilisé est un *GD-Profiler 2* (HORIBA Jobin Yvon). Il couple un système de décapage ionique et spectromètre optique d'analyse du plasma. Il permet d'obtenir des intensités lumineuses en fonction du temps de décapage. Cette annexe présente la méthode de caractérisation développée par GD-OES, l'exploitation des profils ainsi que les difficultés rencontrées au cours de ces travaux. L'intérêt de cette caractérisation est de convertir les profils d'intensité lumineuse en fonction du temps de décapage en % cationique en fonction de la profondeur.

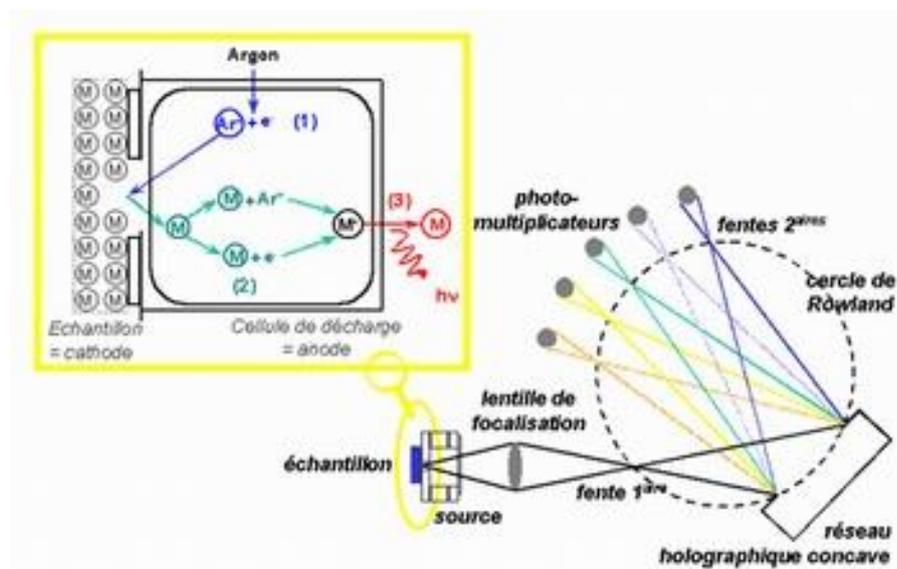


Figure 2 : Schéma de principe de l'appareillage

La figure 1 montre le principe de la mesure en GD-OES. Des ions d'argon vont bombarder la surface du verre à analyser et en pulvériser les particules. Ces dernières, en se désexcitant vont émettre des photons collectés par un spectromètre optique. L'analyse spectrale permet d'en déterminer la nature. Les profils obtenus directement donnent l'intensité lumineuse de chaque élément chimique en fonction du temps de décapage.

Pour un verre sodo-calcique de référence de composition :  $\text{SiO}_2$  72.2%,  $\text{Na}_2\text{O}$  14.30%,  $\text{CaO}$  6.40%,  $\text{MgO}$  4.30%,  $\text{K}_2\text{O}$  1,20%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,20%  $\text{SO}_3$  0.30% (et de traces d'autres éléments chimiques). Cette composition chimique correspond au pourcentage cationique suivant : 62.7% pour le silicium, 24% pour le sodium, 5.9% pour le calcium, 5.5% pour le magnésium, 1,3% pour le potassium et 0.6% pour l'aluminium (et de traces d'autres éléments chimiques).

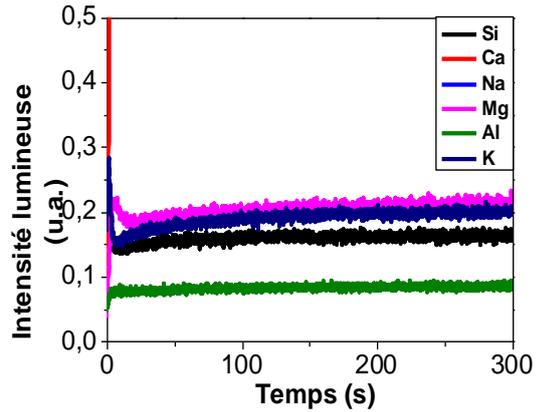
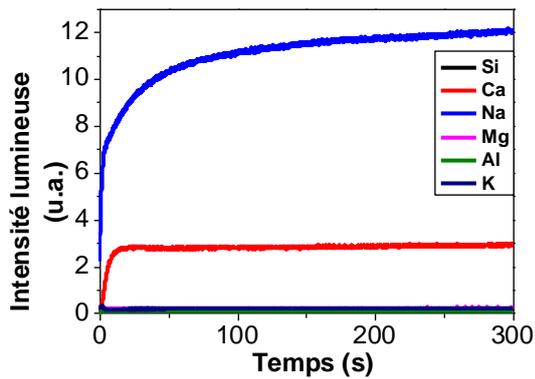


Figure 2 Profil GD-OES du verre sodo-calcique de référence de l'étude

La figure 2 montre le profil GD-OES du verre sodo-calcique de référence de l'étude. La plupart des éléments chimiques présents dans le verre ont un profil de concentration qui se stabilise rapidement. Seul le sodium met plus de temps avant de se stabiliser.

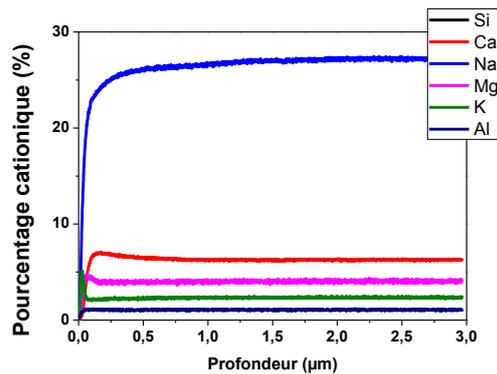
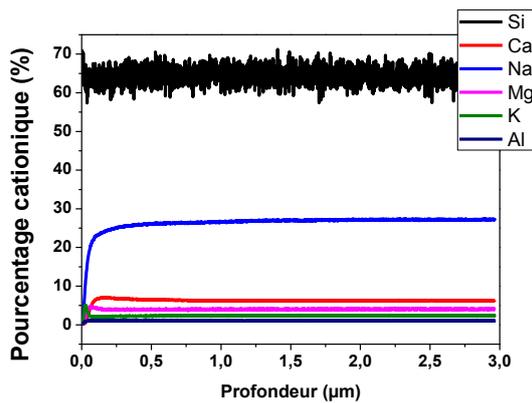


Figure 3: Profil GD-OEs du verre sodocalcique de l'étude du pourcentage cationique en fonction de la profondeur

La figure 3 montre les profils de pourcentage cationique en fonction de la profondeur du verre sodo-calcique de référence après la phase d'étalonnage et de conversion des données présentées sur la figure 2.

Plusieurs expériences sur des verres de références ont été réalisées afin de vérifier la linéarité entre la profondeur de décapage mesurée et le temps de l'analyse GD-OES.

La mesure sur un matériau de référence pour 5 temps de décapage différents (1, 3, 5, 7, 10 minutes) et l'évaluation par profilométrie mécanique de la profondeur du cratère obtenu a permis de démontrer le comportement linéaire du décapage en fonction du temps (figure 4).

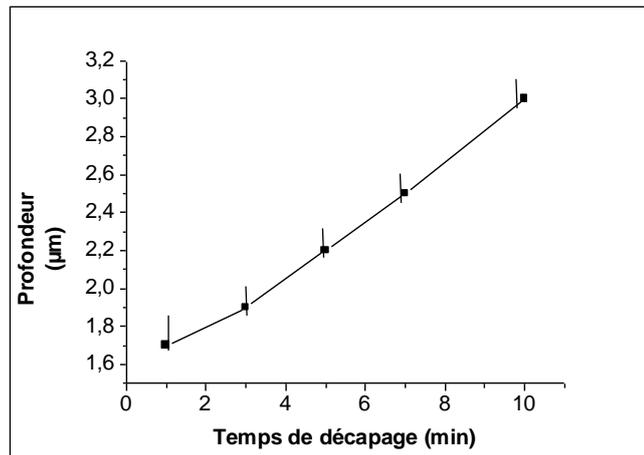


Figure 4: Profondeur de décapage mesurée par profilométrie mécanique en fonction du temps d'analyse lors d'une analyse GD-OES sur le verre sodocalcique de référence

Il existe une incertitude sur la mesure lorsque le temps de décapage est d'une minute. De manière générale, lorsque le décapage est court, il existe une incertitude beaucoup plus importante que pour de longs temps de décapage. En effet, le possible décalage entre le début de la mesure du profil en GD-OES et le début du décapage réel, peut être une source d'incertitude des profils obtenus.

Ainsi, la calibration de l'épaisseur pour les profils de GD-OES et la mesure des cratères obtenus pour les temps de décapage courts se fait par extrapolation des temps de décapage longs. Cette calibration pour les temps de décapage courts rend compte de l'incertitude sur les profils qui peut être introduite pour les premiers 30 nanomètres de la surface du verre.

De plus, lors de la conversion des intensités lumineuses en % cationique, certains éléments chimiques ont une intensité lumineuse à peine au-dessus (10 fois supérieure au bruit de mesure) de la limite de détection de l'appareillage. C'est le cas notamment, du silicium et du titane. Cela peut engendrer des erreurs quant à l'interprétation des profils de concentration chimique de ces deux éléments.

| Élément chimique | $\lambda$ détecteur (nm) | Intensité (u.a.) |
|------------------|--------------------------|------------------|
| Si               | 288,158                  | 0,16             |
| Ca               | 393,367                  | 2,88             |
| Na               | 589,592                  | 12,4             |
| Mg               | 285,213                  | 0,38             |
| K                | 766,49                   | 0,42             |
| Al               | 396,152                  | 0,28             |
| Ti               | 365,35                   | 0,26             |

Tableau 2 : Longueurs d'onde et intensité de détection pour chaque élément chimique associé.

Afin de pouvoir convertir les données d'intensité lumineuse en pourcentage cationique, il est nécessaire de connaître et de calibrer chaque élément chimique afin d'en connaître son intensité. Chaque élément chimique est déterminé à partir des photons émis à une longueur d'onde (donnée dans le tableau 1) caractéristique détectée par un photomultiplicateur (référence constructeur Hamamatsu). Cette étape est importante car elle joue sur la qualité des résultats. Le bruit de fond de l'appareillage a été évalué par l'analyse d'un matériau ne présentant aucun de ces éléments chimiques. Ce bruit de fond a été soustrait des profils d'intensité des éléments chimiques et permet une analyse plus proche de la réalité.

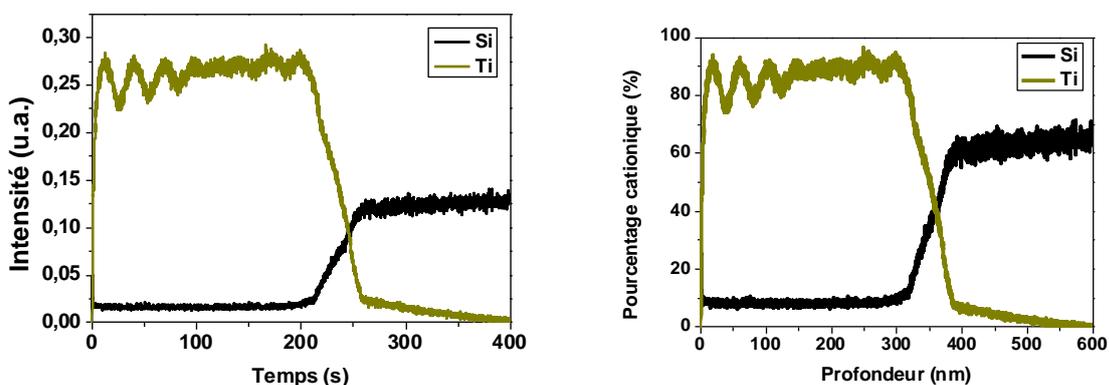


Figure 5 : Analyse GD-OES d'une couche mince composite 10SiO<sub>2</sub>/90TiO<sub>2</sub> de l'intensité lumineuse en fonction du temps puis du profil de pourcentage cationique en fonction de la profondeur.

La figure 5 montre les difficultés classiques d'interprétation d'une analyse GD-OES. Tout d'abord, dans le domaine des 300 premiers nanomètres, le profil du titane présente plusieurs oscillations synonymes d'interférences au sein du matériau. Ce phénomène a déjà été observé [Hoffman1999] sur des dépôts de couches minces (notamment de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub>) analysés par GD-OES. L'analyse de l'échantillon se fait par le décapage de la surface à analyser

par un plasma. Les particules pulvérisées dans le plasma se désexcitent et émettent des photons qui seront collectés et analysés. Ces photons émis ont des longueurs d'onde caractéristiques pour chaque élément chimique. La lumière du plasma est émise dans toutes les directions dans l'enceinte. Elle parvient aux différents détecteurs mais également sur l'échantillon. Une partie de ces photons va être directement réfléchié par la surface du matériau tandis qu'une autre va traverser le matériau et être réfléchié à l'interface entre la couche mince et le substrat. Ce phénomène est responsable de la création d'interférences qu'il est possible de visualiser. Grâce aux données expérimentales, le déphasage des interférences peut être calculé entre deux maxima d'interférences consécutifs. Il est de 39 nm graphiquement (figure 5). Ce déphase peut être calculé par la relation suivante :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi ne}{\lambda} \cos(\theta)$$

Avec  $\varphi$  le déphasage,  $n$ , l'indice de réfraction du matériau,  $e$ , l'épaisseur de la couche mince et  $\lambda$  la longueur d'onde (qui correspond à la longueur d'onde fixée par le détecteur de la GD-OES pour le titane).

L'indice de réfraction de la couche mince composite 10% SiO<sub>2</sub>/90%TiO<sub>2</sub> a été mesuré par réfractométrie ( $n = 2.158$ ). La longueur d'onde est fixée par le détecteur du titane du procédé de GD-OES ( $\lambda = 365.35$  nm). L'épaisseur  $e$  est de 300nm. En considérant un rayon incident ( $\cos(\theta) = 1$ ), le déphasage calculé est de 29 nm. Cette différence entre la valeur graphique (de 39 nm) et celle calculée (29 nm) provient d'une part de l'approximation faite en considérant le rayon incident (correspondant à  $\cos(\theta) = 1$ ) et la réalité effective. Nous ne connaissons pas l'angle exact de la position du détecteur et celui-ci a un impact direct sur ce calcul. De plus, des erreurs d'incertitudes sur l'épaisseur de la couche mince et de l'indice de réfraction sont également à prendre en compte. Ces oscillations ne sont pas visibles pour le silicium à cause de la longueur d'onde de détection du silicium qui est de 288 nm. De plus, cet élément est mesuré pour des intensités lumineuses très faible, ce qui induit un bruit de mesure important par rapport aux autres éléments chimiques.

De plus, la conversion du temps de décapage en profondeur se fait par profilométrie mécanique du cratère obtenu après le décapage.

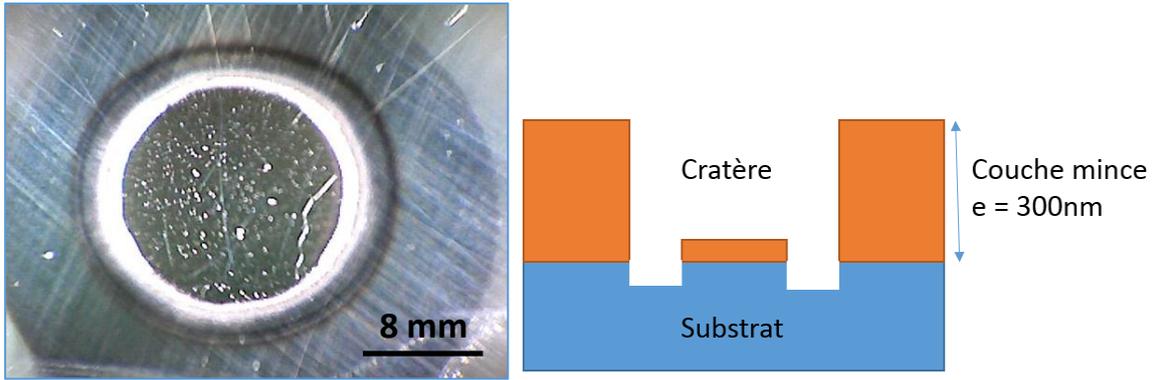


Figure 6 : Exemple de cratère obtenu après analyse GD-OES

La forme du cratère est représentée figure 6. Celui-ci n'est jamais parfaitement plan comme on peut le voir sur la partie droite de la figure 6, le substrat peut être analysé en fin d'analyse tandis que l'ensemble de la couche mince n'est pas totalement décapée. Cela a pour conséquence, à l'interface entre la couche mince et le substrat de visualiser des profils avec des pentes pour un domaine spatial de 50 nm et doit être pris en compte dans l'évaluation des épaisseurs des revêtements.

## Annexe 2 - Préparation de lames minces pour microscopie en transmission par la technique de l'ion slicer

La préparation de lames minces pour observation par microscopie en transmission se fait par l'amincissement d'un assemblage entre le verre sodo-calcique, la couche mince déposée dessus et une lame de borosilicate de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cet assemblage est découpé à l'aide d'une scie à fil sous forme de bâtonnets, amincis par la suite par un polissage mécanique à faces parallèles (figure 1).

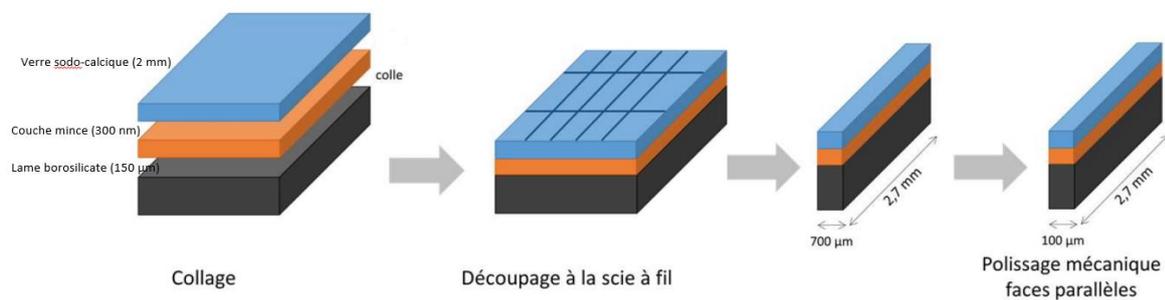


Figure 3: Préparation d'échantillons pour amincissement ionique par ion slicer

Un faisceau d'ions argon accélérés permettent d'effectuer ce décapage ionique. Trois étapes d'amincissement se succèdent afin d'amincir et de percer l'empilement. Une dernière étape à faible tension permet de supprimer la contamination de la zone amincie due au bombardement ionique énergétique (figure 2).

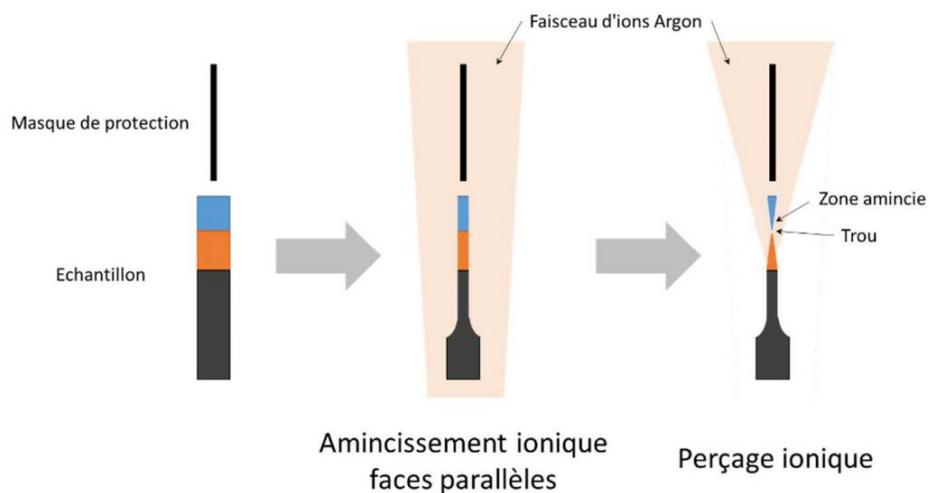


Figure 4: Principe de l'amincissement ionique par ion slicer



# Bibliographie

**[Allix-Cormier2013]:** Allix M., Cormier L., Techniques de l'ingénieur, Votrocéramiques, Ref : N4802, 2013.

**[Ameta1999]:** Ameta S.C. et al., Photocatalysis: a frontier of photochemistry, Journal of India Chemistry Society, 76 (1999) 281-287.

**[Barry2013]:** Barry Carter C., Grant Norton M., Ceramic Materials, Science and Engineering, 2013, Springer.

**[Beck1998]:** Beck U. et al., Mechanical properties of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings: a BAM/NIST cooperative project, Thin Solid Films, 332 (1998), 164-171.

**[Brennand2002]:** Brennand André, Thermal poling of multioxide silicate glasses and ion-exchanged waveguides, PhD-Thesis, University of Southampton, 2002.

**[Brogren2004]:** Brogren M. et al., optical properties, durability and system aspects of a new aluminium-polymer-laminated steel reflector for solar concentrators, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82 (2004)387-412.

**[Carlson1971]:** Carlson D.E. et al., Electrode « Polarization » in alkali-containing glasses, Journal of the American Ceramic Society, 55[7] (1972) 337-41.

**[Carlson1973]:** Carlson D.E. et al. Ion depletion of glass at a blocking anode: I, Theory and experimental results for alkali silicate glasses, Journal of the American Ceramic Society 55, 337 (1973).

**[Carlson1973]:** Carlson D.E. et al. Ion depletion of glass at a blocking anode: II, Properties of Ion-Depleted Glasses, Journal of the American Ceramic Society (1973).

**[Carlson1974]:** Carlson D.E., Anodic proton injection in glasses, journal of the American Ceramic Society, 57,290 51974).

**[Carslon1975]:** Carlson D.E. et al., injections of ions into glass from a glow discharge, Journal of applied physics, 46, 1575 (1975).

**[Cremoux2013]:** Cremoux Tatiana, Physico-chimie aux interfaces de systèmes vitreux à charge d'espace, PhD-Thesis, Université de Bordeaux, 2013.

**[Czanderna1986]:** Czanderna A.W. et al., Specularity and stability of silvered polymers, Solar Energy Materials, 14 (1986), 341-356.

**[Defay1999]:** Defay Guillaume, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> sur silicium pour applications aux microsystèmes, PhD-Thesis, Laboratoire de Physique de la Matière de l'INSA de Lyon, 1999.

**[Delestre2010]:** Delestre Aurélien, Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Etude des verres NaPO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PhD-Thesis, Université de Bordeaux 2010.

**[Deparis2008]:** Deparis O. et al., Poling-assisted bleaching of soda-lime float glasses containing silver nanoparticles with a decreasing filling factor across the depth, Journal of Applied Physics, 100, 044318 (2006).

**[Diebold2003]:** Diebold U. et al., One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO<sub>2</sub> anatase, Catalysis Today, 85 (2003), 93-100.

**[Ding2000]:** Ding Z. et al., Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> I heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water, Journal of Physical Chemistry B, 104 (2000), 4815-4820.

**[Doremus1975]:** Doremus R.H., Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, Journal of Non-Crystalline Solids 19(1975)137-144.

**[Dorian2011]:** Dorian A.H. et al., Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials Science, 46:855-874 (2011).

**[Dussauze2005]:** Dussauze M., Génération de second harmonique dans les verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique, PhD-Thésis, Université de Bordeaux, 2005

**[Dussauze2010]:** Dussauze M., et al., How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?, Journal of Physical Chemistry C 2010, 114, 12754-12759.

**[fassier2009]:** Fassier M. et al., Photocatalytic activity of oxide coatings on fired clay substrates, *Journal of the European Ceramic society* 29 (2009) 565-570.

**[Fend2003]:** Fend T. et al., Comparative assessment of solar concentrator materials, *Solar Energy*, 74 (2003) 149-155.

**[Gervais1987]:** Gervais F. et al., Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89 (1987) 384-401.

**[Hoffmann1999]:** Hoffman V. et al., interference Phenomena at Transparent Layers in Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, Volume53, Number 8, (1999).

**[Huang2012] :** Huang T. et al., Superhydrophilicity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films: Synergistic effect of SiO<sub>2</sub> and phase-separation-induced porous structure, *Surface & Coatings technology* 213 (2013) 126-132.

**[Hyett2006]:** Hyett G. et al., X-ray diffraction area mapping of preferred orientation and phase change in TiO<sub>2</sub> thin films deposited by chemical vapor deposition, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12147-12155 (2006).

**[Ingram2000]:** Ingram M.D. et al., origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses, *Glass Science Technology*, 73 (2000) No.4.

**[Jaroenworarluck2012]:** Jaroenworarluck A. et al., Nanocomposite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> gel for UV absorption, *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 45-55.

**[Jeong2004]:** Jeong S.H. et al., Characterisation of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films prepared using Rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating, *Vacuum*, 76 (2004) 507-515.

**[Jun2005]:** Jun S.I. et al., Characterisation of reactively sputtered silicon oxide for thin film transistor fabrication, *Electronic Letters* (2005), Vol 41. No 14.

**[Kasgoz1994]:** Kasgoz A. et al., Preparation and Properties of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films from silicic acid and titanium tetrachloride, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1:185-191 (1994).

**[Kawaguchi2014] :** Kawaguchi K. et al., Accelerated formation of sodium depletion layer on soda-lime glass surface by corona discharge, *Applied surface science* 300 (2014) 149-153.

**[Klankaw2012]:** Klankaw P. et al., The hybrid photocatalyst of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin film prepared from rice husk silica, Superlattices and Microstructures 51 (2012) 343-352.

**[Krieger1988]:** Krieger K., Lanford W.A., Field assisted transport of Na<sup>+</sup> ions, Ca<sup>2+</sup> ions and electrons in commercial soda-lime glass I: experimental, Journal of Non-Crystalline Solids 102 (1988) 50-61.

**[Lassaletta1995]:** Lassaletta A. et al., Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO<sub>2</sub> Supported on Silica: Influence of Size and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Interface Composition, Journal of Physical Chemistry, 99, 1484-1490 (1995).

**[Lepienski1993]:** Lepienski C.M. et al., Electric field distribution and near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a dc potential, Journal of Non-Crystalline Solids 159(1993)204-212.

**[Li-Lan2005]:** Li-Lan Y. et al., Compositional tailored sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films: Crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties, Journal of Materials Research, 20,11 (2005).

**[Liu2009]:** Liu G. et al., Synthesis of rutile-anatase core-shell structured TiO<sub>2</sub> for photocatalysis, Journal of Materials Chemistry, 19, 6590-6596, (2009).

**[Luan1999]:** Luan Z. et al., Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica molecular sieve SBA-15, Chem.Mater., 11, 3680-3686 (1999).

**[Luo2016]:** Luo J. et al., Thermal poling of soda-lime glass with nonblocking electrodes-Part1: Effects of sodium Ion Migration and Water Ingress on Glass Surface Structure, Journal of the American Ceramic Society, 1-10 (2016).

**[Mcmillan1984]:** Mcmillan P., Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, American Mineralogist, 69 (1984) 622-644.

**[Merzbacher1990]:** Merzbacher C. and White W., the structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 130 (1991) 18-34.

**[Moongraksathum2016]:** Moongraksathum B. and Chen W., Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> neutral sol by peroxo sol–gel method and its application on photocatalytic degradation, *Journal of Sol-Gel Science Technology* (2016) 77:288–297.

**[Neidlinger1985] :** Neidlinger H.N., Schissel P., Polymer Glazing for Silver Mirrors, 29th annual International Technical Symposium on Optical and electro-optical Engineering, San Diego, California, 1985.

**[Petrov2012]:** Petrov M.I. et al., Polarization of glass containing fast and slow ions, *Journal of Applied Physics*, 112, 043101 (2012).

**[Philibert1991]:** Philibert J., Atome movements diffusion and mass transport in solids, Les éditions de Physique, Les Ulis (1991)

**[Quiquempois2002]:** Quiquempois Y. et al., Model of charge migration during thermal poling in silica glasses : Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity, *Physical Review A*, 65 (2003) 1-14.

**[Quiquempois2003]:** Quiquempois Y. et al., Advances in poling and permanently induced phenomena in silica-based glasses, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7 (2003) 89-95.

**[Redkov2015]:** redkov A. et al., How does thermal poling produce interstitial molecular oxygen in silicate glasses?, *Journal of physical chemistry C*, 119, 17298-17307 (2015).

**[Ren2013]** Ren.C, Qiu.W, Chen.Y, Physicochemical properties and photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method, *Separation and Purification technology* 107 (2013) 264-272.

**[Sansom2013]:** Sansom C. et al., A comparison of polymer film and glass collectors for concentrating solar power, *Energy procedia*, 49 (2014)209-219.

**[Sarantopoulos2007]:** Sarantopoulos C., Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, PhD-Thesis, Université de Toulouse, 2007.

**[Schafer2015]:** Schafer M., Weitzel K.M., Numerical model for electro-poling, Solid State Ionics 282 (2015) 70-75.

**[Thamaphat2008]:** Thamaphat K. et al., Phase characterization of TiO<sub>2</sub> powder by XRD and TEM, Journal of Nat. Science, 42:357-361 (2008).

**[Tiwari2012]:** Tiwari A. et al., Intelligent Nanomaterials Processes, properties and Applications, p57-59, 2012, Wiley Editions.

**[Wang1999]:** Wang X. et al., Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin film synthesized by helicon plasma sputtering, Thin Solid Films, 338 (1999) 105-109.

**[Wu1996]:** Wen-Fa Wu et al., Optical and mechanical properties of reactively sputtered silicon dioxide films, Semiconductor Science Technology, 11 (1996) 1317-1321

**[Wright2000]:** Wright J., Sommerdijk N., Sol-gel materials: Chemistry and applications, 2010, Gordon and breach Science Publishers.

**[Yang2005]:** Yang L. et al., Compositional tailored sol-gel SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films: Crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties, Journal of Materials Research, Vol. 20, No11, (2005).

**[Ziemath2008]:** Ziemath E.C. et al., Compositional and structural changes at the anodic surface of thermally poled soda-lime float glass, Journal of Applied Physics, 104, 054912 (2008).

**[Zhao2006]:** Zhao Z.W. and Tay B.K., Study of nanocrystal TiO<sub>2</sub> thin films by thermal annealing, Journal of Electroceramics, 16:489-493 (2006).

**[Zuo2014]:** Zuo R. et al., Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO<sub>2</sub> impregnated diatomite, Advances in Material Science Engineering, 2014 (2014) 170148

## Traitement de surface et revêtement transparent sur verre sodocalcique

**Résumé:** De nombreuses applications modernes nécessitent l'utilisation de matériaux transparents dans le visible et le proche infrarouge. C'est le cas des vitrages pour le bâtiment, des vitres de voitures ou encore d'écrans de téléphone portable. La stratégie mise en place dans ces travaux de thèse est d'obtenir en surface d'un verre sodocalcique, un matériau barrière aux propriétés similaires à la silice. Deux approches de traitements de surface visent à d'une part, modifier la chimie de surface par un traitement sous champ électrique assisté par voie thermique et d'obtenir une couche riche en  $\text{SiO}_2$  en surface. D'autre part, un revêtement est déposé sur le verre sodocalcique, utilisé ici comme substrat. Ce dépôt se fait par pulvérisation cathodique magnétron et permettra de mettre en forme un matériau composite  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  aux propriétés optiques de transparence et mécaniques de dureté optimisées et d'y associer des propriétés photocatalytiques performantes.

**Mots clés:** couches minces, polarisation thermique, verre, pulvérisation cathodique, revêtements multifonctionnels

---

## Surface treatment and transparent thin film on soda-lime glass

**Abstract:** Many applications of the modern world need transparent material especially in the visible range and near-IR. That is the case for windows for building or car, laptop screen. The purpose is to obtain a silica rich layer on the top of a soda-lime glass with similar properties to silica. Two ways have been defined. The first one is thermal poling treatment which consists in a thermal treatment electric field assisted to modify the surface chemistry and monitoring a silica rich layer on the top. The second way is to get a thin film by magnetron sputtering on the top of the soda-lime glass used here as substrate. A  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  material is got with efficient optical properties of transparency and mechanical properties (hardness). Photocatalytic activity has been demonstrated and provides self-cleaning properties.

**Keywords:** thin films, thermal poling, glass, magnetron sputtering, multifunctional coatings

---

## Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR 9048, 87  
Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac

