



HAL
open science

Diffusion et séparation de phases dans des couches minces de silicates

Jean-Thomas Fonné

► **To cite this version:**

Jean-Thomas Fonné. Diffusion et séparation de phases dans des couches minces de silicates. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066396 . tel-01746403

HAL Id: tel-01746403

<https://theses.hal.science/tel-01746403v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Unité Mixte de Recherche 125 CNRS / Saint-Gobain – Surface du Verre et Interfaces

Diffusion et séparation de phases dans des couches minces de silicates

Par Jean-Thomas Fonné

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Emmanuelle Guillard et Damien Vandembroucq

Présentée et soutenue publiquement le 2 octobre 2017

Devant un jury composé de :

M Dominique de LIGNY Professeur, Faculty of Engineering, Erlangen	Rapporteur
M Lionel MONTAGNE Professeur, UCCS - UMR 8181, Lille	Rapporteur
Mme Odile MAJÉRUS Maître de conférences, Chimie ParisTech - UMR 8247, Paris	Examinatrice
Mme Sophie SCHULLER Directrice, LDPV - CEA, Marcoule	Examinatrice
M Mathieu ROSKOSZ Professeur, IMPMC - UMR 7590, Paris	Examineur
Mme Emmanuelle GOUILLART Directrice, SVI - UMR 125, Aubervilliers	Directrice de thèse
M Damien VANDEMBROUCQ Directeur de recherches, PMMH - UMR 7636, Paris	Directeur de thèse



Table des matières

Liste des abréviations.....	- 4 -
Introduction.....	- 5 -
Chapitre 1	- 13 -
1.1 Etat de l'art.....	- 15 -
1.1.1 Diffusion de la matière et activités thermodynamiques	- 15 -
1.1.2 Structure des silicates	- 19 -
1.1.3 Propriétés dynamiques des silicates.....	- 23 -
1.1.4 Diffusion dans des empilements de couches minces déposés sur verre	- 26 -
1.1.5 Diffusion dans des silicates vitreux massifs	- 27 -
1.2 Méthodes expérimentales	- 31 -
1.2.1 Choix du substrat de verre	- 31 -
1.2.2 Dépôts de couches minces de silice par pulvérisation cathodique	- 33 -
1.2.3 Analyses des couches après dépôts et traitements thermiques.....	- 36 -
1.2.4 Suivi des phénomènes de diffusion par mesures ToF-SIMS.....	- 37 -
1.2.5 Profils SIMS du proton et dosage de l'hydrogène dans les couches minces de silice par analyses ERDA.....	- 45 -
1.2.6 Calculs théoriques des activités chimiques	- 48 -
1.3 Diffusion des alcalins du verre vers les couches de silice	- 51 -
1.3.1 Diffusion et stabilisation rapide des alcalins	- 51 -
1.3.2 Diffusion des alcalins dans la silice, comparaisons entre mesures expérimentales et prédictions thermodynamiques	- 58 -
1.3.3 Influence de l'eau adsorbée dans la silice sur la diffusion des alcalins	- 59 -
1.3.4 Tests pour des compositions plus riches en alumine	- 64 -
1.4 Diffusion des alcalins dans la silice : mécanisme et influence sur la structure de la couche	- 67 -
1.4.1 Mécanisme de diffusion des alcalins dans les couches de silice	- 67 -
1.4.2 Influence des alcalins sur la Tg de la silice	- 69 -
1.5 Homogénéisation des couches de silice avec le substrat de verre.....	- 73 -
1.5.1 Décalage de l'interface silice/verre pendant le recuit à 650°C	- 73 -
1.5.2 Mécanismes diffusifs conduisant à l'homogénéisation entre les couches de silice et le substrat de verre.....	- 75 -
1.5.3 Diffusion couplée entre une couche de silice dopée alumine et le substrat de verre lors des recuits à 650°C	- 84 -
1.6 Conclusion et perspectives.....	- 89 -

Chapitre 2	- 91 -
2.1 Etat de l'art.....	- 93 -
2.1.1 Séparation de phases dans les liquides	- 93 -
2.1.2 Séparation de phases dans les verres de silicates massifs	- 100 -
2.1.3 Séparation de phases et géométrie couches minces	- 102 -
2.2 Méthodes expérimentales	- 111 -
2.2.1 Systèmes ternaires étudiés	- 111 -
2.2.2 Elaboration des cibles de verre pour dépôts PVD	- 114 -
2.2.3 Dépôts de couches minces de verre par pulvérisation cathodique	- 118 -
2.2.4 Traitements thermiques et visualisation de la séparation de phases dans les couches minces de silicates	- 126 -
2.2.5 Traitements d'images et statistiques.....	- 129 -
2.3 Séparation de phases dans des couches minces de silice	- 133 -
2.3.1 Influence des paramètres de l'attaque acide sélective sur la visualisation de la séparation de phases	- 133 -
2.3.2 Influence des paramètres de la couche mince sur la séparation de phases	- 136 -
2.3.3 Interprétations et perspectives	- 138 -
2.4 Nucléation et croissance de gouttes dans le système SiO₂-BaO-B₂O₃	- 141 -
2.4.1 De la séparation de phases pilotée par des paramètres également à l'œuvre dans les verres massifs	- 141 -
2.4.2 Influence des énergies de surface sur la séparation de phases	- 148 -
2.5 Influence de la composition dans le système SiO₂-BaO-B₂O₃ sur le mécanisme de séparation de phases.....	- 155 -
2.5.1 Des morphologies similaires mais des mécanismes différents	- 155 -
2.5.2 Influence de l'épaisseur de la couche sur la fragmentation.....	- 158 -
2.5.3 Influence du mécanisme de démixtion sur la rugosité de surface.....	- 160 -
2.6 Conclusion et perspectives.....	- 164 -
Conclusion générale	- 167 -
Bibliographie.....	- 171 -
Annexes	- 189 -
Annexe A : Table des figures	- 191 -
Annexe B : Table des Tableaux	- 199 -
Annexe C : Script Python utilisé pour le traitement d'images	- 201 -
Annexe D : Communications	- 213 -

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à Force Atomique

ATP : Tomographie par sonde atomique (Atom Probe Tomography)

BO : Oxygène pontant (Bridging Oxygen)

BSE : Electrons Rétrodiffusés (BackScattered Electrons)

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DI (eau) : eau Déionisée

EPMA : Microsonde de Castaing (Electron Probe MicroAnalyser)

ERDA : Analyse du proton par diffusion Rutherford (Elastic Recoil Detection Analysis)

Face Sn : Surface du verre float en contact avec le bain d'étain lors de l'élaboration

Face Atm : Surface opposé du verre float en contact avec l'atmosphère

FIB : Préparation d'une lame d'épaisseur nanométrique par faisceau d'ions focalisés

HR : Humidité Relative

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

Mode DC : Dépôt magnétron avec un champ électrique continu (Direct Current)

Mode RF : Dépôt magnétron avec un champ électrique alternatif (Radiofrequency)

NBO : Oxygène non-pontant (Non-Bridging Oxygen)

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

RMN-MAS : Résonnance Magnétique Nucléaire avec Rotation à l'Angle Magique

Rq : Rugosité quadratique moyenne

SE : Électrons secondaires (Secondary Electrons)

SDSD : Séparation de phases guidée par la surface (Surface-Directed Spinodal Decomposition)

Tg : Température de transition vitreuse

ToF-SIMS : Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

INTRODUCTION

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La compagnie de Saint-Gobain est une entreprise, fondée en 1665 par Colbert sous le nom de *Manufacture royale des glaces*, qui produit, transforme, et distribue des matériaux. Les activités de Saint-Gobain sont notamment centrées sur l'habitat durable et l'entreprise propose donc à ses clients depuis plusieurs années des vitrages fonctionnalisés avec des empilements de couches minces. Grâce à leurs propriétés, ces films métalliques et diélectriques d'épaisseurs nanométriques déposés industriellement à la surface d'un verre silico-sodocalcique par pulvérisation cathodique magnétron permettent d'améliorer le confort de la vie quotidienne. Des vitrages autonettoyants, à contrôle solaire ou avec une meilleure isolation thermique par rapport au verre classique nu peuvent ainsi être proposés.

Les vitrages fonctionnalisés sont généralement soumis à des traitements thermiques à haute température lors de procédés industriels. Ces étapes qui ont lieu pour certaines au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat, permettent par exemple de donner une forme bombée aux vitrages, d'améliorer les propriétés mécaniques du verre ou bien encore d'activer les propriétés des couches actives dans les empilements. Lors de ces traitements thermiques en revanche, différents phénomènes de transport peuvent avoir lieu au voisinage de la surface du verre, comme de la diffusion chimique d'espèces entre le substrat et les couches ou bien encore de la séparation de phases.

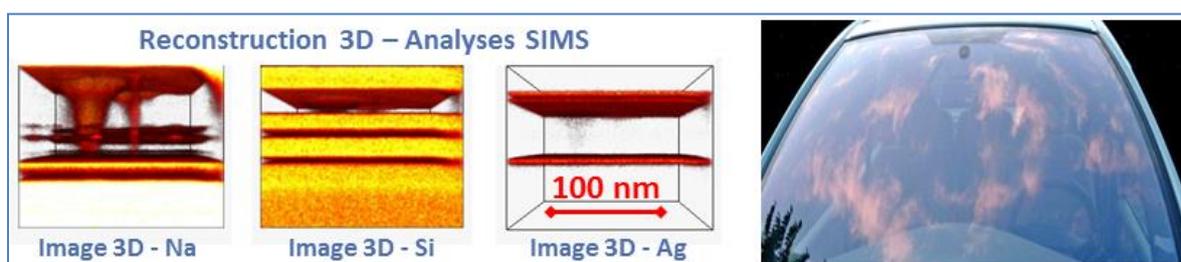


Figure 1 : Reconstruction 3D d'une analyse SIMS après bombage à 650°C d'un parebrise fonctionnalisé avec un empilement de couches minces à contrôle solaire (gauche). Photo des défauts visibles macroscopiquement après le bombage (droite). *Source : Saint-Gobain Recherche*

Dans la plupart des cas malheureusement, les phénomènes diffusifs peuvent conduire à une diminution, voir à une perte, des propriétés des couches actives. Comme illustré sur la **Figure 1**, de la migration de sodium par exemple peut être observée du substrat au travers des couches minces déposées à la surface d'un parebrise lors de son bombage à 650°C. Cette migration d'alcalins peut provoquer notamment des problèmes d'adhésion entre les couches métalliques et diélectriques de l'empilement. La conséquence de ces défauts nanométriques est

ensuite visible macroscopiquement dans certains cas, comme on peut le constater sur la **Figure 1** où des zones floues sont obtenues sur le parebrise.

Ces interactions entre le verre et les couches actives lors des traitements thermiques à haute température pouvant être néfastes à l'obtention des propriétés souhaitées, il semble donc nécessaire de réussir à les éviter ou les limiter au maximum dans la majorité des cas. Ces phénomènes sont néanmoins relativement complexes étant donné qu'ils mettent en jeu des interactions entre le substrat de verre d'une part et des couches minces d'autre part. En effet, d'un côté la structure et donc les propriétés du verre vont être grandement impactées par les traitements thermiques proches ou au-dessus de la température de transition vitreuse. Les propriétés des couches minces d'un autre côté (notamment leurs densités qui sont plus faibles en raison du procédé de dépôt utilisé) et leurs structures seront, elles, très différentes d'un matériau massif.

La diffusion chimique d'espèces dans ces systèmes verre/couches étant encore relativement mal comprise à ce jour, le premier objectif de cette thèse a donc été d'étudier d'un point de vue fondamental les mécanismes et la cinétique de ces phénomènes.

Le **chapitre 1** du manuscrit sera donc consacré à cette thématique de recherche et nous présenterons dans un premier temps (**chapitre 1.1, page 15**) l'état de l'art concernant cette problématique. Les phénomènes diffusifs dans les verres étant intimement liés à la structure et donc aux propriétés de ces matériaux amorphes, ces trois aspects seront notamment abordés dans ce **chapitre 1.1**, ainsi qu'une revue des différentes études disponibles dans la littérature concernant la diffusion dans des empilements de couches minces ou dans des verres massifs. Le **chapitre 1.2 (page 31)** présente ensuite les différentes méthodes expérimentales développées et utilisées au cours de cette thèse pour étudier ces phénomènes diffusifs. Nous y aborderons entre autres le choix, l'élaboration et la caractérisation du système « modèle » que nous avons choisi pour cette étude, à savoir des couches minces de silice déposées par pulvérisation cathodique magnétron à la surface d'un verre plat silico-sodocalcique. Nous avons pu constater au cours de ces recherches que lors de traitements thermiques au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat de verre (aux alentours de 550°C), des phénomènes de transport avec deux cinétiques bien distinctes peuvent se produire entre le verre et les couches de silice. Nous monterons dans le **chapitre 1.3 (page 51)** qu'une diffusion rapide des alcalins du verre vers la silice peut être observée dans les premières minutes du traitement thermique. Les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion rapide des alcalins seront ensuite abordés dans le **chapitre 1.4 (page 67)** ainsi que l'impact que peut avoir la teneur en alcalins dans la silice après le traitement thermique sur la viscosité des couches notamment. Enfin, nous montrerons dans le **chapitre 1.5 (page 73)** qu'il est possible d'observer une homogénéisation lente entre la silice et le substrat de verre avec des mécanismes pouvant être comparés à ceux se déroulant dans les verres massifs. Les couches minces de silice déposées industriellement par pulvérisation cathodique magnétron étant généralement dopées avec de l'aluminium pour des questions de procédé, un des fils conducteurs de tout le **chapitre 1** sera notamment l'impact de cet élément sur les différents phénomènes que nous avons pu observer.

Les verres fonctionnalisés avec des couches minces devant subir des traitements thermiques lors des différentes étapes de leur fabrication, il paraît intéressant d'étudier

également si ces phénomènes de transport ne peuvent pas dans certains cas être contrôlés et utilisés comme une voie permettant par exemple d'obtenir des couches minces texturées. En effet, l'obtention de couches avec une architecture à trois dimensions plutôt que des couches homogènes à deux dimensions est un axe de recherche important à l'heure actuelle, que ce soit dans le monde académique ou industriel, en raison des potentielles propriétés de ces surfaces (mécaniques, optiques ou de mouillabilité par exemple). Ces couches étant obtenues actuellement à l'aide de techniques souvent complexes et onéreuses, l'idée de pouvoir accéder à ce type de morphologies grâce à des techniques versatiles et applicables sur de grandes surfaces semble donc particulièrement séduisante.

Le second objectif de cette thèse a donc été d'étudier d'un point de vue fondamental les phénomènes de séparation de phases dans des couches minces déposées par pulvérisation cathodique magnétron, dans le but notamment de comprendre les mécanismes contrôlant la morphologie après démixtion et de les comparer à ceux se déroulant dans des verres massifs.

Deux voies différentes ont été envisagées pour obtenir ces couches avec une organisation tridimensionnelle. Une première, schématisée sur la **Figure 2**, couplant les phénomènes diffusifs entre le verre et les couches de silice étudiés dans le **chapitre 1** avec un phénomène de séparation de phases ayant lieu suite à la migration des alcalins dans la silice.

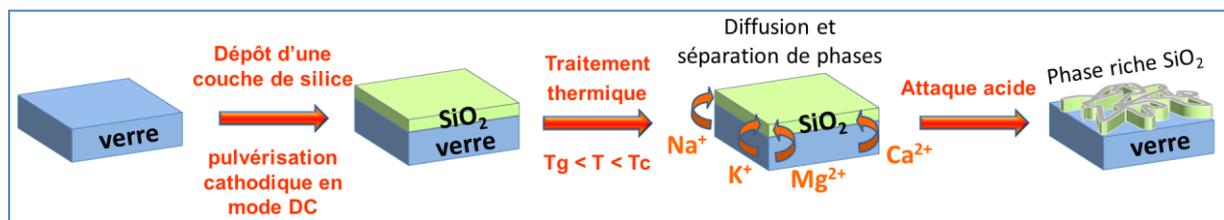


Figure 2 : Schéma de la première voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Cette idée se base notamment sur les travaux d'Utsuno et al. (2004) qui ont étudiés la séparation de phases dans des couches minces de verre de composition SiO₂-Na₂O après attaque acide pour des compositions très riches en silice (> à 80 % en masse). Par rapport aux travaux d'Utsuno, l'originalité de la méthode que nous envisageons serait de rejoindre une composition instable dans le système SiO₂-Na₂O, provoquant donc de la séparation de phases, uniquement grâce à la diffusion des alcalins du verre dans une couche de silice. Cette voie aurait donc l'avantage de n'utiliser que des matériaux et procédés déjà utilisés industriellement.

La seconde voie que nous avons envisagée pour obtenir de telles couches, illustrée sur le schéma de la **Figure 3**, se base d'une part sur les travaux d'Utsuno et al. (2004) et Aytug et al. (2013) sur la séparation de phases dans des couches minces de verre à base de silicates et sur les travaux de thèse de David Bouttes (2014) d'autre part sur la séparation de phases dans des borosilicates de baryum massifs. Dans les verres étudiés par Utsuno et Aytug, la séparation de phases ne peut être mise en évidence que grâce à une attaque acide sélective comme pour la première voie que nous étudierons. Dans les borosilicates de baryum en revanche, un très bon contraste chimique est obtenu entre les phases démixées. L'originalité de la seconde voie que

nous étudierons consiste donc à pouvoir suivre et étudier directement la séparation de phases dans ces couches de verre, sans passer par une étape de « révélation », et de pouvoir dans le même temps comparer d'un point de vue fondamental les mécanismes mis en jeu dans ces couches avec ceux mis en évidence par David Bouttes pour des compositions similaires mais dans des verres massifs. Même si elle n'est pas nécessaire pour l'étude du phénomène de séparation de phases à proprement parlé, une étape d'attaque acide peut toutefois être envisagée sur ces couches minces de verre $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ pour obtenir une texturation de la surface, nécessaire par exemple pour certaines applications. Cette étape ne sera cependant pas abordée dans ce manuscrit.

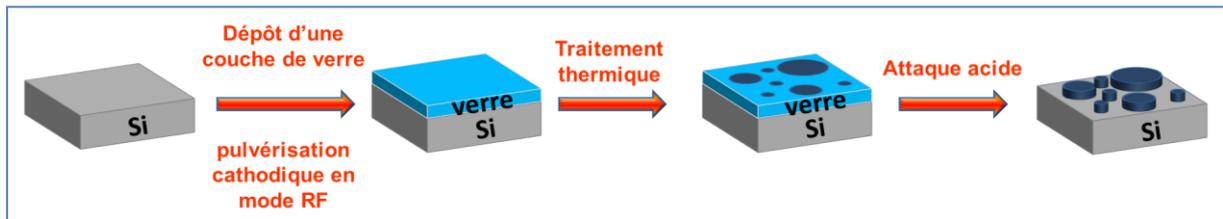


Figure 3 : Schéma de la seconde voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Le **chapitre 2** du manuscrit sera donc consacré à l'étude de ces deux voies distinctes et nous nous attacherons notamment à étudier d'un point de vue fondamental les mécanismes contrôlant la séparation de phases dans ces couches minces de silicates. Nous présenterons dans un premier temps (**chapitre 0, page 92**) l'état de l'art concernant la séparation de phases, que ce soit les concepts théoriques, mais également les différentes études disponibles dans la littérature traitant de ce phénomène dans les verres massifs ou dans des systèmes avec une géométrie couche mince. Le **chapitre 2.2 (page 111)** rassemblera ensuite les différentes méthodes expérimentales que nous avons dû mettre en œuvre pour ces recherches. Des informations allant de l'élaboration des couches minces de silicates par pulvérisation cathodique magnétron, à leur optimisation pour garantir l'obtention de phénomènes reproductibles, jusqu'à leur caractérisation après démixtion seront données dans cette section. Le **chapitre 2.3 (page 133)** sera ensuite consacré à la première voie que nous avons envisagée, à savoir l'obtention de séparation de phases dans des couches minces de silice déposées sur verre. Une part importante des interprétations dans ce **chapitre 2.3** pourront notamment être faites grâce aux résultats sur la diffusion obtenus dans le même système et présentés dans la première moitié du manuscrit. Le **chapitre 2.4 (page 141)** et le **chapitre 2.5 (page 155)** enfin, présenteront les résultats concernant la seconde voie que nous avons étudiée, à savoir la séparation de phases dans des couches minces de $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Nous montrerons notamment dans le **chapitre 2.4** que ce phénomène dans les couches minces est contrôlé par les mêmes paramètres que dans les verres massifs, comme par exemple la composition, la température et la durée du traitement thermique, mais également par des énergies de surface qui deviennent non négligeables dans ces couches d'épaisseurs nanométriques comparativement aux systèmes massifs. Le **chapitre 2.5** sera lui consacré aux différents mécanismes de démixtion pouvant avoir lieu dans ces couches et les morphologies leur étant associées.

Le laboratoire Surface du Verre et Interfaces (SVI) à Saint-Gobain Recherche, unité mixte de recherche entre le CNRS et Saint-Gobain, développe ses recherches depuis plusieurs années selon deux axes principaux (**Figure 4**). Un premier sur des questions de fonctionnalisation de surface, où des revêtements déposés à la surface du verre par pulvérisation cathodique magnétron ou par des méthodes sol-gel sont étudiés pour leurs propriétés mécaniques, optiques ou de mouillabilité par exemple. Le second axe de recherche du laboratoire se concentre lui plutôt sur des matériaux hétérogènes massifs. C'est pourquoi les phénomènes de diffusion ou de séparation de phases dans les verres massifs sont étudiés au laboratoire depuis plusieurs années avec notamment les travaux de thèses de Corinne Claireaux (Claireaux, 2014) et David Bouttes (David Bouttes, 2014).

Souhaitant maintenant étudier les phénomènes de diffusion et de séparation de phases à l'échelle nanométrique dans des couches minces de silicates, cette thèse fait donc parfaitement le lien entre les deux axes de recherches du laboratoire Surface du Verre et Interfaces au sein duquel ces recherches ont été effectuées.

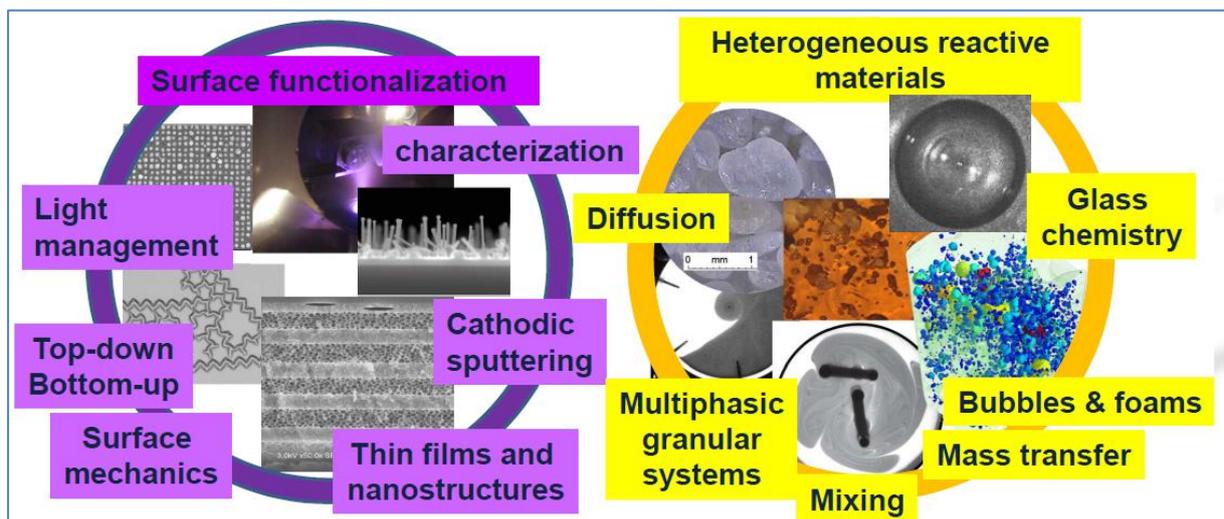


Figure 4 : Schéma des deux axes de recherches du laboratoire Surface du Verre et Interfaces

Chapitre 1

Diffusion dans des couches minces de silice magnétron

Table des matières

1.1	Etat de l'art.....	- 15 -
1.2	Méthodes expérimentales	- 31 -
1.3	Diffusion des alcalins du verre vers les couches de silice	- 51 -
1.4	Diffusion des alcalins dans la silice : mécanisme et influence sur la structure de la couche	- 67 -
1.5	Homogénéisation lente des couches de silice avec le substrat de verre .	- 73 -
1.6	Conclusion et perspectives.....	- 89 -

1.1 Etat de l'art

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

La diffusion est un phénomène macroscopique qui résulte en réalité de déplacements à l'échelle atomique. Les phénomènes diffusifs seront donc intimement liés à la structure du matériau dans lequel ils ont lieu. Dans le cas des matériaux amorphes comme les verres, de nombreuses propriétés telles que la viscosité par exemple dépendent directement de la structure du réseau et joueront donc un rôle majeur lors des phénomènes de transport. Etudier la diffusion dans les verres nécessitera donc d'étudier en détails la structure et les propriétés de ces matériaux. Cet état de l'art débute donc avec des considérations générales sur les phénomènes diffusifs ([partie 1.1.1, page 15](#)) permettant de bien appréhender les différents concepts qui seront utilisés dans la suite de ce manuscrit. La structure générale des verres ainsi que certaines particularités des silicates ([partie 1.1.2, page 19](#)), puis les propriétés de ces matériaux telles que la viscosité et la transition vitreuse ([partie 1.1.3, page 23](#)) seront ensuite abordées dans deux parties distinctes principalement focalisées sur les notions qui permettront ensuite de mieux interpréter les phénomènes diffusifs dans le système que nous avons choisi d'étudier. Une fois ces éléments généraux sur la diffusion, la structure des verres et leurs propriétés décrits, nous terminerons cet état de l'art par une revue plus précises des différentes études disponibles dans la littérature concernant la diffusion d'espèces dans des empilements de couches minces déposés sur verre ([partie 1.1.4, page 26](#)) ou dans des verres massifs de silicates ([partie 1.1.5, page 27](#)).

1.1.1 Diffusion de la matière et activités thermodynamiques

La diffusion est définie d'une manière générale comme une somme de sauts aléatoires d'unités de matière (ions, atomes, molécules) d'un emplacement à un autre dans un milieu. Cette définition particulièrement adaptée pour les solides, puisqu'elle sous-entend l'existence d'emplacements de basse énergie potentielle dans lesquels les atomes résident et entre lesquels ils se déplacent, l'est donc en revanche beaucoup moins pour les liquides... Afin de s'affranchir des problèmes liés à cette définition dans le cas des liquides, Onsager (Onsager, 1945) a finalement donné une version beaucoup plus descriptive en 1945, définissant la diffusion uniquement comme le mouvement relatif des différents constituants d'un liquide.

1.1.1.1 Première loi de Fick

En 1855 Fick décrit la diffusion de la matière en reliant le flux de matière au gradient de concentration de manière analogue à l'équation de la chaleur introduite par Fourier en 1822. Ainsi, dans un milieu défini, l'inhomogénéité d'un paramètre intensif, la concentration, provoque un phénomène de transport, le flux de matière, tendant à combler le déséquilibre. La première loi de Fick stipule donc que le flux J_i de l'élément i est proportionnel à l'opposé du gradient local de concentration ∇C_i de l'élément i , à une constante près, D , appelée coefficient de diffusion :

$$J_i = -D \nabla C_i$$

En d'autres termes, le coefficient de diffusion étant généralement positif, cela indique qu'une variation de concentration en un endroit engendre un flux de matière allant du côté le plus concentré vers le côté le moins concentré. La diffusion s'arrête donc quand le flux de matière a équilibré les concentrations et fait disparaître le gradient. Cette équation ne permet toutefois pas de décrire correctement deux phénomènes diffusifs pouvant se dérouler dans le système que nous souhaitons étudier, à savoir de l'autodiffusion et l'existence de couplages entre plusieurs éléments simultanément :

- En effet, la première loi de Fick permet de décrire le flux d'un élément provoqué par un gradient de concentration. Cependant elle ne permet pas d'expliquer les mouvements d'atomes dans une solution homogène, comme observé pour la première fois par Brown, résultant des impulsions transmises à la particule par les molécules du milieu sous l'agitation thermique. Dans les verres, ces mouvements aléatoires peuvent par exemple être suivis grâce à l'emploi de marqueurs isotopiques (Jambon & Carron, 1976), ou bien directement si les atomes sont présents en toute petite quantité dans un milieu différent. On peut citer par exemple l'étude du déplacement d'impuretés de sodium dans de la silice (Frischat, 1968). Ce phénomène appelé autodiffusion, ou diffusion de traceurs, dépend principalement de la composition du milieu. Différentes études ont d'ailleurs pu montrer que les coefficients de diffusion de traceurs peuvent être très différents de ceux du même élément soumis à un gradient de concentration (Liang et al., 1997; Mungall, 2002).
- De plus, dans les systèmes complexes tels que les verres il existe souvent non pas un seul gradient de concentration mais plusieurs gradients de concentrations. Cela implique donc des flux de différentes espèces simultanément dans le même sens ou dans des sens opposés. La première loi de Fick ne permet donc pas de décrire, en l'état, des phénomènes diffusifs si des couplages ont lieu entre les différentes espèces. On parle alors de diffusion couplée.

1.1.1.2 La diffusion couplée

Dans les verres industriels ou géologiques souvent plus d'une dizaine d'oxydes ou de composants sont retrouvés et peuvent influencer les uns sur les autres lors des phénomènes diffusifs. La mobilité d'un composant ne peut donc pas être traitée de manière classique en considérant seulement l'influence de son propre gradient.

Pour se rendre compte de ces phénomènes coopératifs, il est intéressant de tracer l'ensemble des compositions obtenues le long d'un profil de diffusion dans l'espace des

compositions. Cette représentation permet d'avoir une vision graphique de l'évolution des compositions pendant le processus de diffusion comme présenté sur la **Figure 5**.

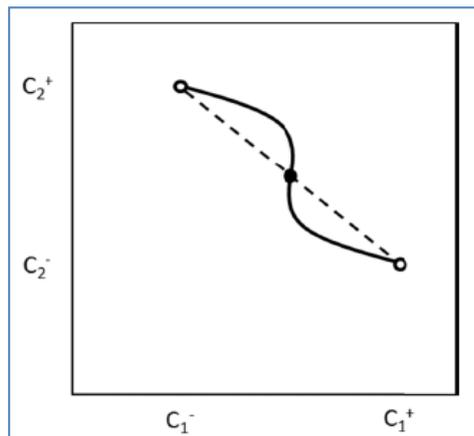


Figure 5 : chemins de diffusion entre deux milieux représentés par les points blancs. La ligne pointillée correspond au chemin de diffusion dans le cas d'un échange binaire entre C_1 et C_2 . La courbe en trait continu correspond à un chemin de diffusion lorsque l'échange met en jeu plus que ces deux composants. Tiré de (Claireaux, 2014).

Dans un système ternaire par exemple, la diffusion peut se dérouler entre un milieu riche en composant 1 et pauvre en composant 2 (C_1^+ ; C_2^-) et un milieu riche en composant 2 et pauvre en composant 1 (C_2^+ ; C_1^-). Lorsque les échanges se mettent en place entre ces deux milieux, représentés par les ronds blancs sur la **Figure 5**, les compositions obtenues le long du profil de diffusion peuvent être représentées par les courbes reliant ces points. S'il s'agit d'un échange binaire sans diffusion couplée, les compositions suivront la droite pointillée étant donné la conservation de la masse. Si des phénomènes coopératifs ont lieu en revanche, les compositions suivront une courbe ayant l'allure de celle en représentée avec un trait continu. La forme du tracé permet alors de juger de la complexité des échanges en jeu : lorsque la forme du chemin dévie de la ligne droite, la diffusion résulte en réalité de la combinaison de plusieurs réactions d'échanges (Claireaux, 2014). On retrouve dans la littérature différentes études qui utilisent cette représentation des profils de diffusion dans l'espace des compositions pour décrire qualitativement la complexité des phénomènes coopératifs. Cette méthode est notamment appliquée dans le cas de matériaux amorphes comme des verres de silicates (S. Chakraborty et al., 1995b) mais également pour des échanges diffusifs entre des alliages métalliques comme par exemple de Al-Fe-Ni (Helander & Ågren, 1999) ou Ni-Cr-Al (Engström et al., 1997).

Un bel exemple de ces phénomènes de couplage lors de la diffusion est le phénomène de diffusion contre le gradient de concentration généralement appelé « uphill diffusion ». Si le couplage est suffisamment fort, un composant peut être entraîné par le gradient de concentration d'un autre élément au lieu de diffuser en fonction de son propre gradient de concentration (Zhang, 1993). Ainsi un élément peut réussir à se déplacer macroscopiquement indépendamment de son propre gradient de concentration. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la **Figure 6**, sur laquelle on peut voir qu'une diffusion de sodium entre deux verres peut-être observée alors même que la concentration en sodium initialement dans chaque verre est identique (Trial & Spera, 1994). Ce phénomène de « uphill diffusion » est observé expérimentalement dans de nombreuses études sur les silicates, pour des alcalins en particulier dans des verres géologiques (Sato, 1975; Watson, 1982; Fisk, 1986) et pour la quasi-totalité des éléments ou traces lors de la dissolution de cristaux dans des silicates fondus (Donaldson, 1985; Zhang et al., 1989) ou lors d'expériences de diffusion entre deux verres (Leshner, 1990; Trial & Spera, 1994; Claireaux et al., 2016).

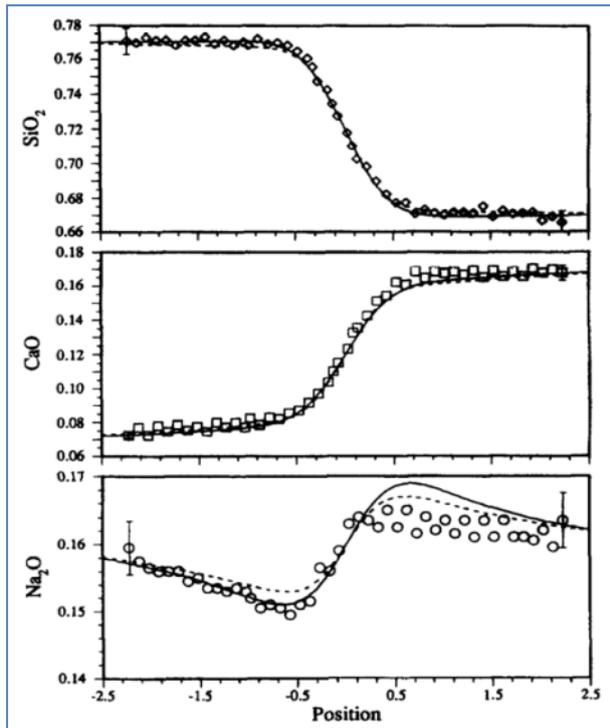


Figure 6 : Profils de diffusion entre deux verres obtenus après traitement thermique, montrant la diffusion de silice et de calcium le long de leurs gradients et une « uphill diffusion » marquée du sodium alors même que les concentrations initiales en sodium étaient identiques dans les deux verres. (Trial & Spera, 1994)

Afin de traiter rigoureusement ces phénomènes multi-diffusifs, l'utilisation d'une matrice de diffusion est nécessaire. Il s'agit en fait d'une généralisation de la loi de Fick mais en considérant que la diffusion d'un composant dépend linéairement non seulement de son propre gradient de concentration mais également des gradients de concentration des autres composants (Trial & Spera, 1994). Le flux de matière J_1 du composant 1 dans un système quaternaire par exemple s'écrira alors :

$$J_1 = -(D_{11} \nabla C_1 + D_{12} \nabla C_2 + D_{13} \nabla C_3 + D_{14} \nabla C_4)$$

Les différents coefficients de diffusion D_{ij} permettent donc de prendre en compte les effets coopératifs et formeront la matrice de diffusion obtenue en écrivant l'équation de conservation de la masse pour chaque composant. Les vecteurs propres de cette matrice permettront d'obtenir les réactions d'échanges traduisant les effets coopératifs entre les composants et les valeurs propres donneront une information concernant la fréquence de ces échanges (Trial & Spera, 1994).

L'obtention d'une matrice de diffusion pour interpréter les phénomènes multi-diffusifs nécessite cependant un nombre de données expérimentales conséquent car des profils de diffusion doivent être obtenus pour plusieurs directions d'échanges possibles dans le système. Plus le système est complexe plus le nombre d'expériences nécessaires sera donc important. De plus, ce formalisme ne peut être appliqué que si les variations de compositions sont relativement faibles. L'utilisation d'une matrice de diffusion dans le cas des échanges diffusifs entre des couches minces et un verre commercial semble donc difficilement concevable étant donné que les variations de compositions seront très fortes au niveau de l'interface d'une part et qu'il ne sera pas possible d'autre part de faire varier la composition du verre pour réaliser les différents échanges nécessaires à l'obtention de la matrice complète. En revanche, même s'il n'est pas possible d'obtenir la stoechiométrie exacte des échanges aussi précisément qu'avec les

vecteurs propres de la matrice de diffusion, il semble que représenter au moins les profils de diffusion dans l'espace des compositions puisse permettre de tirer des informations intéressantes si des phénomènes coopératifs ont lieu dans ces systèmes verre / couche-mince.

1.1.1.3 Activités thermodynamiques

Les considérations évoquées jusqu'alors donnent pour moteur des phénomènes diffusifs un (ou des) gradient(s) de concentration(s). Néanmoins le vrai moteur de la diffusion n'est pas le gradient de concentration mais plus exactement le gradient de potentiel chimique. Les espèces vont donc en réalité diffuser vers les zones où leurs potentiels chimiques seront le plus bas, afin de minimiser l'enthalpie libre du système conformément au second principe de la thermodynamique. L'espèce A va donc diffuser jusqu'à ce que son potentiel chimique μ_A soit équilibré entre les zones 1 et 2 :

$$\mu_A^1 = \mu_A^2$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température et a_A^1 l'activité chimique de l'espèce A dans la zone 1 (ou 2), cela revient à équilibrer l'équation suivante :

$$RT \ln a_A^1 = RT \ln a_A^2$$

Dans le cas de traitements thermiques isothermes, l'espèce A diffusera donc jusqu'à ce que les activités chimiques soient équilibrées dans les zones 1 et 2 :

$$a_A^1 = a_A^2$$

Dans un milieu inhomogène, l'activité chimique d'une espèce qui dépend de la concentration de toutes les autres espèces présentes, variera donc en fonction de son potentiel chimique. Etant donné ces relations entre les grandeurs thermodynamiques et la diffusion, il peut donc être intéressant de calculer théoriquement les activités chimiques des espèces mises en jeu lors d'échanges diffusifs pour tenter d'interpréter ces phénomènes.

1.1.2 Structure des silicates

Comme nous avons pu le mentionner précédemment, les phénomènes diffusifs sont grandement influencés par la composition du système et donc par conséquent par sa structure. Il semble donc essentiel de bien comprendre cette structure et son influence sur différentes propriétés comme la viscosité et la transition vitreuse pour pouvoir ensuite traiter ces questions de diffusion entre un verre bulk et des couches minces de silicates.

1.1.2.1 Formateurs et modificateurs de réseau

Les bases des connaissances sur la structure des verres ont été posées dans les années 1930 par Zachariasen (Zachariasen, 1932). La théorie qu'il propose est basée sur l'hypothèse que les phases cristallines et amorphes partagent les mêmes éléments structuraux et que la différence principale entre les deux réside dans l'ordre à distance supérieure au premier voisin. D'après cette théorie, les verres d'oxydes doivent donc respecter trois conditions :

- la coordinence des formateurs de réseau doit être faible,
- les oxygènes ne peuvent pas se lier à plus de deux cations,
- les tétraèdres ne peuvent partager que des sommets en commun.

Il a été montré par la suite que dans la silice, chaque atome de silicium est lié à quatre oxygènes et que chaque oxygène est relié à deux atomes de silicium. On parle alors de réseau aléatoire pour décrire l'agencement tridimensionnel désordonné des tétraèdres (Biscoe & Warren, 1938). Cette représentation (schématisée sur la **Figure 7**) permet ainsi de distinguer deux types d'oxygènes selon qu'ils soient liés à un seul ou deux atomes de silicium. On les appelle oxygène non-pontant (NBO pour Non-Bridging Oxygen) ou oxygène pontant (BO pour Bridging Oxygen) respectivement et permettent d'introduire le concept de cation formateur ou modificateur de réseau en fonction de leur capacité à se lier avec les oxygènes non-pontants (Warren & Pincus, 1940). Les cations modificateurs de réseau comme le sodium ou le calcium cassent les liaisons entre l'oxygène et les formateurs de réseau comme le silicium. L'apport de ces cations modificateurs de réseau conduit donc à la dépolymérisation du réseau de par la création de deux oxygènes non-pontants dont les charges sont compensées par exemple par un cation Na^+ (Claireaux, 2014).

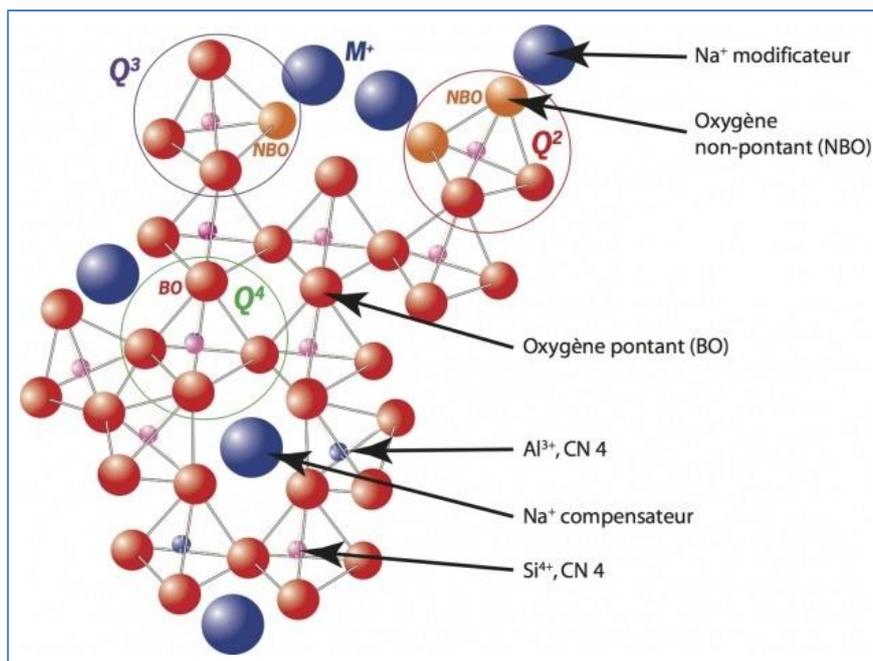


Figure 7 : Schéma de la structure d'un réseau silicaté. Illustration de Daniel Neuville. Tirée de www.insu.cnrs.fr/en/node/4685

Le silicium est le formateur de réseau par excellence dans les silicates. D'autres éléments tels que l'aluminium peuvent également être formateurs de réseau en se substituant au silicium. On parle alors d'aluminosilicates dans ce cas précis. Le degré de polymérisation et la connectivité du réseau de tétraèdres des formateurs de réseau contrôlent beaucoup des propriétés de ces verres. On définit d'ailleurs le terme Q^n (n étant le nombre d'oxygènes pontants) pour chaque tétraèdre de silicium ou d'aluminium pouvant aller de Q^4 lorsque qu'il est lié uniquement à des oxygènes pontants, puis Q^3 lorsque de premiers NBO se forment lors de l'apport de cations modificateurs de réseau, et jusqu'à Q^0 pour un monomère uniquement lié à

des oxygènes non-pontants lorsque la dépolymérisation est maximale (Schramm & Oldfield, 1984). Le degré de polymérisation d'un verre correspond alors à la distribution de ces différentes espèces Q^n , mais peut généralement se déduire du nombre moyen de NBO par tétraèdre.

On distingue généralement les modificateurs des formateurs de réseau par leur force de liaison avec l'oxygène. Les formateurs de réseau, fortement liés aux oxygènes, ont donc des énergies de liaison avec l'oxygène beaucoup plus élevées qu'un modificateur de réseau (Sun, 1947). Dans les silicates et aluminosilicates le rôle de modificateur de réseau est souvent joué par les ions d'alcalins et alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, le calcium ou le magnésium. Les gros cations ou les cations les plus chargés vont néanmoins rencontrer des problèmes d'encombrement stérique pour se lier à des oxygènes non-pontants dans des réseaux fortement polymérisés (i.e : par exemple pour se lier à un Q^3 dans un réseau formé majoritairement de Q^4). Il leur est généralement plus facile de se lier à des NBO appartenant à des unités structurales plus petites obtenues par des réactions de dismutation de la forme : $2 Q^3 \leftrightarrow Q^2 + Q^4$. Cela nécessite néanmoins que deux Q^3 soient suffisamment proches pour permettre cette dismutation. On comprend alors que dans le cas de verres de silice ou de couches minces de silice très fortement polymérisés et présentant donc majoritairement des espèces Q^4 , il puisse être nettement plus favorable d'intégrer en faibles quantités des modificateurs de réseau comme le sodium dont le rayon ionique est limité plutôt que des éléments plus gros ou plus chargés tels que le potassium ou le calcium.

1.1.2.2 Le rôle particulier de l'aluminium dans les silicates

Comme précisé précédemment, l'aluminium peut se substituer au silicium en tant que formateur de réseau étant donné que son rayon ionique est comparable à celui du silicium. La charge formelle de l'aluminium étant seulement de 3+ (contre 4+ pour le silicium), cela l'oblige néanmoins à s'associer avec un cation pour obtenir une charge totale lui permettant de former des sites tétraédriques avec 4 oxygènes dans le réseau silicaté. Une nouvelle fois les alcalins ou les alcalino-terreux vont permettre d'assurer ce rôle. En terme structural, le sodium par exemple, passe donc progressivement d'un rôle de modificateur de réseau à compensateur de charge pour l'aluminium lorsque de l'alumine est ajoutée dans un verre silicaté (George & Stebbins, 1996; Sung Keun Lee & Stebbins, 2003; J. R. Allwardt, 2005; Xiang et al., 2013). C'est pourquoi, ajouter de l'aluminium dans un verre sodo-silicaté en conservant le ratio Na/Si constant augmente la viscosité étant donné que moins de sodium est disponible pour dépolymériser le réseau de silice (Toplis et al., 1997; Le Losq et al., 2014). La viscosité étant directement reliée à la mobilité du réseau silicaté, on comprend bien que cette dernière augmente lorsque le réseau se polymérise significativement.

Différentes études ont montré que la coordinance de l'aluminium pouvait varier dans les aluminosilicates, et passer de 4 (IV_{Al}) à 5 (V_{Al}) selon la composition du verre. En effet, tant que le système présente un excès de cations (alcalins ou alcalino-terreux) par rapport à la quantité nécessaire pour compenser tous les atomes d'aluminium, ces derniers se trouvent généralement en coordinance 4 (Taylor & Brown, 1979; Zirl & Garofalini, 1990). Lorsque la teneur en aluminium est supérieure à celle des cations disponibles en revanche, l'aluminium peut alors changer de coordinance afin de répartir sa charge différemment dans le réseau (S. K. Lee, 2005; D. R. Neuville et al., 2006; Stebbins et al., 2008; Xiang et al., 2013). La plupart des

aluminosilicates contiennent donc principalement des ^{IV}Al , accompagnés parfois de quelques pourcents d' ^{VI}Al lorsque la quantité d'alcalins ou alcalino-terreux n'est pas suffisante pour les compenser.

L'introduction d'aluminium dans les verres silicatés a également une influence sur l'organisation du réseau et peut donc jouer un rôle significatif sur les propriétés de transport. En effet, il a été montré que la liaison Al–O–Si est généralement plus favorable que les liaisons Al–O–Al ou Si–O–Si, ce qui implique que les tétraèdres d'alumine sont plutôt répartis parmi les tétraèdres de silice plutôt que liés entre eux. La structure du réseau dans les aluminosilicates n'est donc pas complètement aléatoire comparée à celle des silicates (Loewenstein, 1954; S. K. Lee & Stebbins, 1999). Pour nuancer, certaines études par RMN-MAS ont néanmoins montré que des liaisons Al–O–Al peuvent être observées dans certains aluminosilicates de calcium alors qu'elles ne sont pas présentes dans les aluminosilicates de sodium (S. K. Lee & Stebbins, 1999). Enfin, l'ajout d'aluminium dans le réseau impacte également la répartition des oxygènes non-pontants puisqu'il a été observé que la liaison Si–NBO est énergétiquement plus favorable que la liaison Al–NBO (Jeffrey R. Allwardt et al., 2003). Les tétraèdres d'alumine ne forment donc généralement pas d'oxygènes non-pontants en présence de modificateurs de réseau.

Nous pouvons donc déduire de cette recherche bibliographique que l'aluminium aura certainement un impact très important sur tous les phénomènes diffusifs que nous souhaiterons étudier dès lors qu'il sera introduit dans le réseau silicaté. Une belle illustration de cet effet peut d'ailleurs être relevée lors de l'étude de la diffusivité du sodium dans les aluminosilicates par exemple. Le sodium pouvant jouer un double rôle dans le réseau, il a été montré que la mobilité de cet alcalin est maximale lorsqu'il agit comme compensateur de charge pour les tétraèdres d'aluminium plutôt que modificateur de réseau qui nécessite de mettre en jeu des NBO pour permettre la diffusion (Smedskjaer et al., 2011; Potuzak & Smedskjaer, 2014).

1.1.2.3 Influence de l'eau dans les silicates

La diffusivité des ions dans les verres dépend fortement de la structure du réseau, comme nous avons pu le voir précédemment. Cette dernière peut par exemple être modifiée par la présence d'aluminium comme discuté dans le paragraphe précédent, mais cet élément formateur de réseau n'est néanmoins pas le seul à provoquer des modifications significatives. En effet, il est reporté dans la littérature que l'eau présente dans les silicates et aluminosilicates peut avoir des effets relativement importants sur la structure et par conséquent sur les propriétés physiques (Jewell & Shelby, 1992). Bien que faible, la quantité d'eau dépend tout de même de la température et du procédé d'élaboration et peut être quantifiée, par exemple, par spectroscopie infra-rouge. Ces teneurs en H_2O varient généralement de quelques centaines à quelques milliers de ppm au maximum dans les verres massifs élaborés selon des procédés industriels (Stolper, 1982; Davis et al., 1996; Davis & Tomozawa, 1996; Geotti-Bianchini et al., 1999).

Il est unanimement reconnu que l'eau présente dans les silicates et les aluminosilicates massifs se trouve majoritairement sous la forme de groupements hydroxyles (Tomozawa, 1985). Il a néanmoins été observé que de l'eau moléculaire est également trouvée dans ces verres, mais qu'elle ne devient l'espèce majoritaire que si les teneurs en H_2O deviennent supérieures à 0,5 % massique environ (Stolper, 1982; Acocella et al., 1984). Il a pu être démontré par RMN-MAS que ces groupes hydroxyles dans les silicates correspondent en fait à des liaisons Si–OH entraînant

donc une dépolymérisation significative du réseau (Jewell & Shelby, 1992). Dans les aluminosilicates (même si cette question a fait débat une vingtaine d'années le temps que des résolutions suffisantes soient atteintes en RMN-MAS), il est maintenant accepté que la dissociation d'eau dépolymérise le réseau en formant simultanément des liaisons Si-OH et Al-OH (X. Xue & Kanzaki, 2006, 2007, 2008; Malfait & Xue, 2010). L'effet de l'eau sera donc similaire dans les silicates et dans les aluminosilicates. Pour une teneur en eau identique, les propriétés d'un silicate et d'un aluminosilicate (telles que la viscosité) varieront cependant en fonction de la teneur en aluminium étant donné qu'une compétition sera observée entre la polymérisation du réseau entraînée par l'ajout d'aluminium et la dépolymérisation induite par l'eau (Jewell & Shelby, 1992).

Ces réarrangements structuraux provoqués par la dissociation d'eau dans les verres peuvent influencer les phénomènes diffusifs de certaines espèces. C'est pourquoi des valeurs très différentes peuvent être trouvées dans la littérature pour la diffusivité du sodium dans les silicates (Frischat, 1968; Janke et al., 2000; Tian et al., 2001; Tian & Dieckmann, 2006). Plusieurs ordres de grandeurs de différence concernant la diffusivité du sodium peuvent même être obtenus si l'on compare les résultats donnés par ces différents auteurs (entre 3.10^{-15} à 3.10^{-11} $m^2.s^{-1}$). Ces différences peuvent néanmoins s'expliquer (H. A. Schaeffer et al., 1979; Tian et al., 2001) par le fait que l'augmentation de la quantité de groupements hydroxyles diminue la mobilité du sodium par un effet alcalin mixte (Isard, 1969). La quantité d'eau dans les silicates et aluminosilicates aura donc directement une influence sur la vitesse de migration des alcalins par exemple.

Enfin, on peut tout de même noter que de l'eau peut également s'adsorber à la surface des verres lorsque ceux-ci sont en contact avec de l'eau ou une atmosphère humide. Certaines simulations par dynamique moléculaire permettent d'ailleurs de comprendre les mécanismes mis en jeu et les différents sites du réseau silicaté qui vont majoritairement permettre cette adsorption (Mahadevan & Garofalini, 2008; Lockwood & Garofalini, 2009, 2014). L'influence de cet échange avec l'eau en surface aura un effet très limité sur les propriétés d'un verre massif lors de son stockage à l'air ou lors de traitements thermiques. Pour des couches minces de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres en revanche, comme celles que nous souhaitons étudier, on gardera à l'esprit que ce phénomène pourra certainement ne pas être négligeable.

1.1.3 Propriétés dynamiques des silicates

1.1.3.1 Viscosité

La mobilité des modificateurs de réseau dans les verres, de par leur grande liberté dans le réseau, est généralement associée à un mode de transport comparable à de la conductivité électrique. Pour les unités structurantes du verre en revanche, comme les formateurs de réseau, la diffusion est généralement associée à des mécanismes mettant en jeu des ruptures de liaisons Si-O. Dans les silicates ou aluminosilicates, la viscosité du verre sera donc une des propriétés les plus importantes lors des phénomènes diffusifs impliquant des formateurs de réseau. D'une manière générale, la viscosité notée η , quantifie la résistance à l'écoulement du matériau soumis à une force de cisaillement. Ainsi, plus la viscosité est élevée, moins le matériau s'écoule. Son unité dans le système international est le Pa.s, mais elle est usuellement exprimée en Poises (1 Poise correspond à 1 déci-Pa.s).

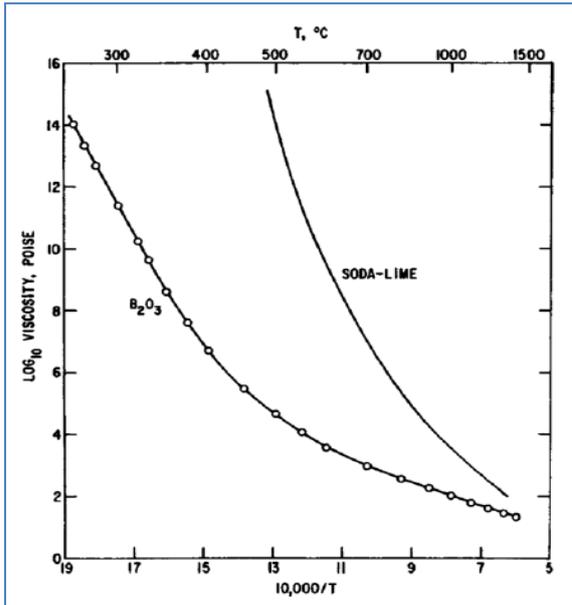


Figure 8 : Logarithme de la viscosité d'un verre de trioxide de bore et d'un verre silico-sodo-calci que en fonction de l'inverse de la température. (Doremus, 2002)

La viscosité dépendra donc directement de la composition des verres (i.e : du degré de polymérisation), de la teneur en impuretés (comme l'eau par exemple) et bien entendu de la température. Sa valeur varie sur de nombreux ordres de grandeurs dans les verres, que ce soit en fonction de la température (comme on peut le voir sur la **Figure 8**) ou des impuretés comme l'eau (**Figure 9**). La **Figure 8** montre d'ailleurs clairement le comportement non-arrhénien de la viscosité des verres sur de larges plages de température.

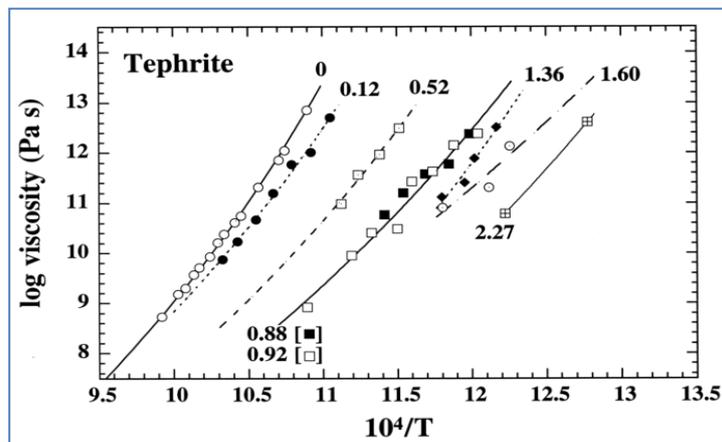


Figure 9 : Logarithme de la viscosité d'un aluminosilicate géologique (téphrite) pour différentes teneurs en eau (% massique), en fonction de l'inverse de la température (Whittington et al., 2000).

Pour modéliser ce comportement non-Arrhénien de la viscosité, différentes équations empiriques ont été développées. L'évolution de la viscosité avec la température est donc traditionnellement modélisée par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman, nécessitant uniquement des constantes d'ajustement η_0 , A et T_0 qui sont fonction de la composition du verre :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right)$$

Ces constantes peuvent être retrouvées grâce à différents modèles comme celui développé récemment par Fluegel par exemple (Fluegel, 2007), basé sur 2200 compositions verrières. T_0 serait supérieure d'au moins 50°C à la température de transition vitreuse du verre (Adam & Gibbs, 1965). Empiriquement, il a été constaté que l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman ne permet néanmoins pas de décrire correctement le comportement de la viscosité lorsque les verres sont hydratés étant donné que l'effet de l'eau sur la viscosité semble plus important aux basses températures qu'aux températures élevées (Whittington et al., 2000).

La viscosité dans les verres pouvant être reliée à la mobilité des formateurs de réseau, d'autres équations empiriques permettent, elles, de relier la viscosité à la diffusivité des formateurs de réseau. L'équation de Stokes-Einstein est souvent inadéquate dans les silicates et donne généralement d'assez mauvais résultats concernant la diffusion de l'aluminium (Zhang, 2010). En effet cette dernière s'applique normalement à la diffusion de particules sphériques non chargées ce qui semble un assez mauvais modèle pour les phénomènes de diffusion d'espèces dans les verres. Il semble donc que l'équation développée par Eyring soit la plus adaptée pour notre système. Dans ce modèle, la diffusivité D des formateurs de réseau est directement reliée à la viscosité η et à la température T selon la formule :

$$D = \frac{kT}{\lambda\eta}$$

où k est la constante de Boltzmann et λ correspond à la distance de saut atomique de l'espèce étudiée. Plusieurs études présentent des résultats en très bon accord pour Si et O par exemple grâce à l'utilisation de l'équation d'Eyring (Leshner et al., 1996; Tinker et al., 2003). Cette loi est cependant parfois contestée dans certains systèmes comme CaO-Al₂O₃-SiO₂ (Liang et al., 1996).

En combinant le modèle d'Eyring (où la diffusivité dépend de la viscosité) et celui de Vogel-Fulcher-Tamman (où la viscosité dépend exponentiellement de la température et de paramètres dépendant de la composition du verre), il est ainsi possible dans certains cas de décrire la diffusivité des formateurs de réseau tels que Si avec une dépendance exponentielle à leur concentration.

1.1.3.2 Transition vitreuse

La nature même de la transition vitreuse (T_g) dans les verres est un sujet encore grandement débattu aujourd'hui. L'un des points essentiels concernant cette transition étant qu'il ne s'agit pas d'une transition thermodynamique correspondant à un changement d'état à une température fixée, mais plutôt une transition cinétique. La théorie d'Adam-Gibbs (Adam & Gibbs, 1965) décrivant la transition vitreuse à l'aide de l'entropie configurationnelle permet d'expliquer le comportement caractéristique des silicates. Cette théorie repose sur l'idée que les changements configurationnels nécessitent un échange coopératif de régions dont la taille augmente progressivement quand la température diminue. L'augmentation de la taille de ces régions qui s'échangent limite donc la mobilité, qui devient extrêmement faible proche de la température de transition vitreuse (Sillescu, 1999).

La mobilité des formateurs de réseau autour de T_g dépend donc de la structure globale et de l'ordre à longue distance dans le réseau qui vont contrôler la fréquence possible des sauts (S).

Chakraborty, 1995). Certains auteurs ont réussi à étudier par RMN la durée de vie de la liaison Si-O en regardant la durée d'échange entre les espèces Q^3 et Q^4 (Farnan & Stebbins, 1994). Ce temps caractéristique qui est de l'ordre de la seconde ou de la dixième de seconde 50°C ou 80°C au-dessus de température de transition vitreuse respectivement, devient néanmoins « infini » (i.e : plus long que le temps des mesures RMN) en dessous de la T_g . Cela traduit le fait que cet échange ne se produit plus en dessous de la T_g à l'échelle de temps des analyses. Les auteurs ayant réussi à relier ces temps caractéristiques de la durée de vie de la liaison Si-O à la viscosité grâce à l'équation d'Eyring, cela met une nouvelle fois en évidence le lien entre la viscosité des verres et la mobilité des formateurs de réseau tels que le silicium. Par convention, on admet que la transition vitreuse des verres correspond à un seuil de viscosité de l'ordre de 10^{12} Pa.s. Ainsi, lorsque la viscosité du verre sera supérieure à la viscosité au niveau de la T_g , la mobilité des modificateurs de réseau sera quasiment nulle en raison de l'échelle de temps nécessaire à la restructuration du réseau. A contrario, pour des viscosités inférieures à 10^{12} Pa.s, des échanges mettant en jeu des formateurs de réseau pourront être observés avec une vitesse dépendant directement de la viscosité.

Enfin, il a pu être montré que le temps caractéristique de saut d'ions pour les modificateurs de réseau comme le sodium ou le calcium est découplé de l'échelle de temps de restructuration du réseau associé à la viscosité, que ce soit au-dessus ou en-dessous de la T_g (Dingwell & Webb, 1990). Cela indique que la transition vitreuse a peu d'effet sur la mobilité des modificateurs de réseau qui se déplacent le long de canaux popularisés par Greaves (Greaves & Ngai, 1995) selon un mode de transport similaire à de la conductivité électrique et non pas visqueux comme les formateurs de réseau. La diffusion de ces espèces restera donc possible en-dessous de la T_g , contrairement au silicium ou à l'aluminium par exemple.

1.1.4 Diffusion dans des empilements de couches minces déposés sur verre

Les verres industriels fonctionnalisés avec des empilements de couches minces sont souvent soumis à des traitements thermiques dans le but d'obtenir ou améliorer les propriétés des couches actives, mettre en forme le produit ou bien encore améliorer ses propriétés mécaniques. A haute température en revanche, au voisinage ou au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat de verre, différentes espèces peuvent diffuser du substrat vers les empilements de couches minces.

Dans le cas du verre plat silico sodocalcique élaboré par le procédé « float » par exemple, la diffusion des alcalino-terreux et surtout des alcalins (notamment le sodium) au sein de tout ou une partie des empilements déposés à sa surface est le phénomène le plus couramment observé. Cette diffusion des alcalins au travers des couches actives n'est bénéfique que dans de très rares cas, comme par exemple dans les couches minces de CuGaSe_2 utilisées pour réaliser des cellules solaires, où il a été montré que contrôler la diffusion du sodium et du potassium pouvait permettre d'augmenter la conversion d'énergie (Ishizuka et al., 2014). Dans la majorité des cas en revanche, la diffusion du sodium altère les propriétés électriques des couches actives utilisées dans les cellules solaires (Scofield et al., 1995; Janke et al., 2000; Durose et al., 2002; Emziane et al., 2005), avec des effets dramatiques tels que des dérivations électriques causées par l'élargissement des joints de grains (Kranz et al., 2012). La diffusion des alcalins provenant du

substrat de verre lors des traitements thermiques peut également diminuer les propriétés mécaniques et électriques des empilements bas-émissifs contenant de fines couches d'argent de quelques nanomètres (Kulczyk-Malecka et al., 2011; Kulczyk-Malecka et al., 2014). Enfin, des effets néfastes similaires dus à la diffusion des alcalins peuvent être observés dans des couches d'oxydes transparents et conducteurs (TCO) utilisées pour les écrans et l'affichage (J.-M. Lee et al., 2009).

Afin de limiter au maximum cette diffusion des alcalins au travers des empilements, des couches barrières sont souvent déposées à la surface du verre (Janke et al., 2000). La diffusion de ces espèces au travers de ces couches a donc été largement étudiée ces dernières années pour des compositions variées telles que du nitrure de silicium (Ghazzal et al., 2015), de la silice, de l'alumine (Fehlner et al., 1996; Fehlner, 1997), ou bien encore d'oxyde de cérium dopé (Sønderby et al., 2013). Toutes ces études ont été réalisées pour des couches déposées selon différents procédés tels que des dépôts physiques (Kulczyk-Malecka et al., 2011; Kulczyk-Malecka et al., 2014) ou chimiques (Osenbach & Voris, 1988; Dreer et al., 2004) en phase vapeur (PVD et CVD) et des revêtements par voie sol-gel (Guanghai et al., 1989; Davies et al., 2011).

Parmi toutes ces couches barrières, une des plus communes est la silice déposée par pulvérisation cathodique (PVD). Pour des couches minces de silice pures déposées par pulvérisation cathodique ou CVD, Araujo et al. ont montré que le potentiel chimique du sodium dans le substrat peut être utilisé pour prédire la direction dans laquelle le sodium va migrer lors de traitements thermiques (Araujo & Fehlner, 1996). Ce potentiel chimique étant directement relié au nombre d'oxygènes non pontants dans le verre, les auteurs ont réussi à établir une formule, dépendant des concentrations des différents ions présents dans le verre, permettant de prédire si le sodium va diffuser du substrat vers la couche barrière ou dans la direction opposée. Araujo et al. ont pu tester leur modèle sur une dizaine de verres différents (silico-sodocalcique, borosilicate, alumino-borosilicate, etc...) et ce dernier est bien en accord avec les mesures expérimentales après traitement thermique. On peut d'ailleurs trouver dans les substrats testés par ces auteurs, un verre silico-sodocalcique dont la composition est très proche de celle utilisée chez Saint-Gobain pour ses produits à couches. Les prédictions et les expériences confirment bien que pour ce verre, la diffusion des alcalins se fait du substrat vers la couche de silice lors d'un recuit à 650°C (Araujo & Fehlner, 1996).

Les couches de silice déposées industriellement par pulvérisation cathodique sont cependant souvent dopées avec quelques pourcents d'alumine pour des questions de procédé. En effet, il est généralement nécessaire de doper les cibles de silicium métallique avec de l'aluminium dans les bâtis de dépôts industriels pour assurer une conductivité suffisante des cibles et ainsi augmenter la vitesse de dépôt (Wolfe et al., 1995). En consultant la littérature, on peut néanmoins se rendre compte qu'il existe très peu de données à ce jour concernant l'influence de ce dopage sur la diffusion des alcalins dans les couches barrières de silice. Dans les verres massifs en revanche, de nombreuses études montrent que l'aluminium peut avoir une influence majeure sur ces phénomènes diffusifs.

1.1.5 Diffusion dans des silicates vitreux massifs

La diffusion d'espèces chimiques dans les silicates et aluminosilicates vitreux massifs joue un rôle clé dans tous les procédés de transfert de masse qui peuvent être très importants

que ce soit dans le domaine des sciences terrestres et planétaires ou des domaines plus appliqués comme l'industrie verrière (Helmut A. Schaeffer, 1984; Claireaux et al., 2016). C'est pourquoi on retrouve dans la littérature de nombreuses études concernant les mécanismes diffusifs impliqués dans les réarrangements coopératifs (S. Chakraborty et al., 1995a, 1995b; Claireaux et al., 2016) ou les interactions cristal-verre comme par exemple la dissolution de minéraux (Edwards & Russell, 1996; Liang, 1999; Acosta-Vigil, 2002, 2006; Chen & Zhang, 2008), la corrosion de réfractaires (Samaddar et al., 1964; Oishi et al., 1965; Sandhage & Yurek, 1990) ou bien encore la nucléation et croissance lors de la cristallisation (Roskosz et al., 2005; Roskosz et al., 2006).

La diffusion de modificateurs de réseau, comme le sodium par exemple, est largement étudiée depuis de nombreuses années dans les silicates ou aluminosilicates massifs et ce pour de larges gammes de compositions ou températures (Frischat, 1968; Lim & Day, 1978; Dingwell, 1990; X. Wu et al., 2012). La compréhension des phénomènes diffusifs mis en jeu lors du déplacement de ces cations modificateurs de réseau est primordiale que ce soit pour des recherches fondamentales sur des verres géologiques (Jambon & Carron, 1976), mais également pour des applications plus industrielles comme améliorer les propriétés mécaniques du verre par échange ionique (Gy, 2008; Smedskjaer et al., 2011; Leboeuf et al., 2013; Potuzak & Smedskjaer, 2014), comprendre les phénomènes d'altération, de vieillissement et de corrosion des verres (Fearn et al., 2006; Sekine et al., 2015), ou bien encore assurer la durabilité des matrices verrières utilisées pour le stockage des déchets nucléaires (McGrail et al., 2001; Mishra et al., 2008; Mishra et al., 2009; Neeway et al., 2016).

Différentes études ont d'ailleurs pu montrer que la diffusion du sodium dans les verres ne se déroule pas de manière aléatoire (Tilocca, 2010; Bauchy & Micoulaut, 2011), mais selon des chemins préférentiels déduits dans un premier temps grâce à des mesures par spectroscopie d'absorption X (Greaves, 1985), puis confirmés par des simulations en dynamique moléculaire et des analyses par diffusion inélastique des neutrons (Jund et al., 2001; Meyer et al., 2004; Kargl et al., 2006). La diffusion des alcalins dans ces systèmes vitreux peut donc être décrit par des canaux de percolation popularisés par Greaves et son modèle de réseau aléatoire modifié (Greaves & Ngai, 1995; Greaves, 2000).

La question des mécanismes précis mis en jeu lors de la diffusion ionique dans les verres massifs est en revanche grandement discutée depuis plusieurs décennies. Dans un réseau silicaté ou aluminosilicaté polymérisé, l'idée commune de sauts aléatoires de particules individuelles converge progressivement vers des considérations de réarrangements coopératifs mettant en jeu plusieurs espèces simultanément (Mungall, 2002). Dans les silicates fondus, des phénomènes tels que l'effet alcalin mixte (Isard, 1969) ou la diffusion contre son gradient de concentration (« uphill » diffusion) (Liang et al., 1996) sont d'ailleurs la signature même de ces effets coopératifs. L'utilisation de coefficients de diffusion binaires peut permettre de décrire dans certains cas les mécanismes diffusifs dans ces systèmes. Néanmoins, la description la plus complète actuellement est obtenue en utilisant le concept de matrice de diffusion (Liang, 2010; Zhang, 2010; Claireaux et al., 2016) qui permet de relier directement le flux de chaque élément en fonction des gradients de concentration de tous les autres éléments. Les vecteurs propres de cette matrice de diffusion donnent alors des indications concernant les échanges chimiques à l'échelle microscopique permettant le déplacement des espèces. Les valeurs propres associées à

ces vecteurs correspondent elles à la fréquence de ces échanges comme nous avons pu le voir dans la **partie 1.1.1.2** (de Koker & Stixrude, 2010; Zhang, 2010).

Ce formalisme utilisant une matrice de diffusion est à ce jour principalement appliqué à des systèmes ternaires (Sugawara et al., 1977; Wakabayashi & Oishi, 1978; Kress & Ghiorso, 1993; Trial & Spera, 1994; S. Chakraborty et al., 1995a, 1995b; Liang & Davis, 2002) même s'il commence progressivement à être étendu à des systèmes plus complexes du type CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (Kress & Ghiorso, 1993), K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Mungall et al., 1998) ou CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Claireaux et al., 2016). Il requiert cependant de très nombreuses données expérimentales pour réussir à déterminer la matrice de diffusion complète, et ce d'autant plus qu'il y a d'oxydes impliqués dans les échanges. A la lueur de cette recherche bibliographie, l'utilisation ou l'obtention d'une matrice de diffusion pour interpréter les phénomènes diffusifs pouvant avoir lieu entre des couches minces silicatées et un verre commercial contenant plus de quatre oxydes majoritaires semble donc difficile. Néanmoins, il pourra être intéressant de comparer les différents échanges dans ces silicates ternaires ou quaternaires massifs (obtenus avec ce formalisme de matrice de diffusion), avec ceux pouvant se dérouler entre des couches minces et un verre massif lors de traitements thermiques s'il est possible de les déterminer.

BILAN

Cet état de l'art permet de se rendre compte que très peu de données existent dans la littérature pour expliquer l'influence de l'aluminium sur les phénomènes diffusifs pouvant avoir lieu lors des traitements thermiques appliqués sur des verres fonctionnalisés avec des empilements de couches minces de silice contenant souvent de l'aluminium. La diffusion des alcalins à l'échelle microscopique du verre à travers les couches minces n'est néanmoins pas anodine puisqu'elle peut conduire à la formation de défauts visibles macroscopiquement ou même à la perte totale des propriétés de ces couches actives.

L'influence forte de l'aluminium et de la présence d'eau dans les verres massifs sur la structure du réseau silicaté et ses propriétés est cependant bien décrite dans la littérature. Il sera donc intéressant de pouvoir se baser sur ces connaissances acquises dans des systèmes massifs pour comprendre et comparer les phénomènes se déroulant à l'échelle de couches nanométriques.

Certains concepts développés pour traiter la diffusion dans les verres massifs pourront certainement être employés dans le cas du système verre/couche qui nous intéresse comme par exemple les équations reliant la diffusivité des formateurs de réseau à la viscosité ou bien encore la représentation des profils de diffusion dans l'espace des compositions. D'autres en revanche, comme l'utilisation d'une matrice de diffusion pour déterminer précisément les échanges coopératifs pouvant avoir lieu lors de phénomènes pilotés par de la diffusion couplée, ne seront pas transposables à notre système (notamment en raison de l'utilisation d'un substrat commercial qui rend impossible l'obtention du jeu nécessaire de données expérimentales).

1.2 Méthodes expérimentales

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Ce sous chapitre rassemble les méthodes expérimentales développées et utilisées au cours de cette thèse pour permettre l'étude des phénomènes de diffusion dans des couches minces de silice déposées sur verre. Nous commencerons donc par présenter le substrat de verre silico-sodocalcique que nous avons choisi pour cette étude ([partie 1.2.1, page 31](#)). Nous poursuivrons ensuite par des informations et données expérimentales concernant les couches minces de silice à proprement parler, que ce soit leur dépôt par pulvérisation cathodique magnétron ([partie 1.2.2, page 33](#)) ou leur caractérisation avant d'appliquer des traitements thermiques ([partie 1.2.3, page 36](#)). Une des originalités de ce travail a consisté à vouloir suivre des phénomènes diffusifs ayant lieu entre un substrat de verre et une couche mince de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, constituée d'une partie des éléments composant le substrat. Une attention particulière a été portée sur la caractérisation quantitative, fiable et robuste de ces phénomènes diffusifs par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). La quatrième partie de ce sous-chapitre ([partie 1.2.4, page 37](#)) sera donc intégralement dédiée à cette méthode d'analyse qui est également sensible à l'hydrogène. Cet élément jouant un rôle important dans ces phénomènes diffusifs, et sa quantification étant délicate par SIMS, l'avant dernière partie de ce sous-chapitre ([partie 1.2.5, page 45](#)) présentera les analyses SIMS croisées avec des mesures ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Enfin, nous terminerons ce sous-chapitre en décrivant brièvement la méthode que nous avons utilisée pour calculer théoriquement les activités thermodynamiques ([partie 1.2.6, page 48](#)) ayant servi pour interpréter certains des phénomènes diffusifs observés expérimentalement.

1.2.1 Choix du substrat de verre

Afin d'étudier les phénomènes diffusifs qui peuvent avoir lieu lors de traitements thermiques à haute température entre du verre et des couches minces déposées à sa surface, nous avons choisi d'utiliser comme substrats le verre silico-sodocalcique commercial Saint-Gobain Planiclear® d'épaisseur 2mm dont la composition (dosée en chimie par voie humide) est donnée [Tableau 1](#). La température de transition vitreuse (T_g) de ce verre est proche de 550°C. Ce verre élaboré par le procédé « float » (développé par Pilkington dans les années 1950 (Lionel A. B. Pilkington & Kenneth, 1959; L. A. B. Pilkington, 1969)) consistant à couler le verre à environ 1100°C à la sortie du four sur un bain d'étain en fusion, permet d'obtenir un verre plat avec une quantité de défauts (bulles, infondus, etc) extrêmement faible et une rugosité de

surface réduite, dont la valeur quadratique moyenne (R_q) est inférieure au nanomètre (cf images AFM **Figure 10**).

Tableau 1 : Composition du substrat de verre Planiclear® en poids d'oxydes (%).

Oxydes	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Autres oxydes
% massique	73,0	13,5	10,0	2,5	0,5	0,1	< 0,4

Du fait de ce procédé d'élaboration, les deux faces du verre (appelées usuellement face Atm [atmosphère] et face Sn [étain]) sont relativement différentes chimiquement, notamment au niveau des espèces telles que Sn, Fe et S (Stella & Verità, 1994). Afin de limiter l'impact de l'étain (ayant plusieurs degrés d'oxydation et un rôle dans le réseau silicaté relativement complexe) sur les phénomènes diffusifs que nous voulons étudier, nous avons décidé d'effectuer les dépôts de couches minces uniquement sur la face Atm du verre. Celle-ci contient environ cent fois moins d'étain que la face Sn (Stella & Verità, 1994), du fait de phénomènes de recondensation au niveau du bain d'étain. Le choix de ce verre et de la face Atm en particulier pour les dépôts nous permet donc d'étudier directement un système réel, car la plupart des empilements de couches minces utilisés pour fonctionnaliser les vitrages sont déposés industriellement par Saint-Gobain sur la face Atm du verre Planiclear®.

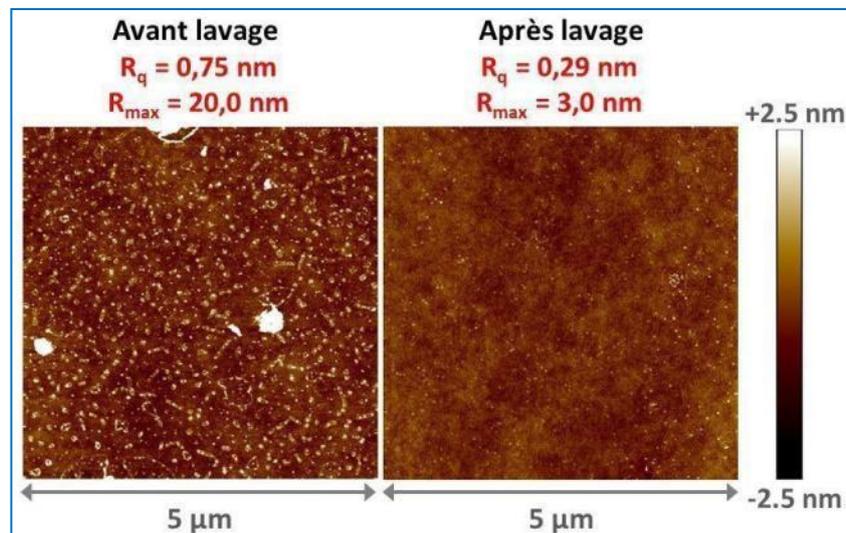


Figure 10 : Images AFM en mode tapping des substrats de verre Planiclear® avant et après lavage.

Les phénomènes de migration étant sensibles à la composition du substrat de verre (comme nous l'avons mentionné **partie 1.1.4**) et cette dernière variant parfois significativement entre différentes usines ou même au cours des mois de production d'une même usine, nous avons décidé de stocker une centaine de plaques de 30cm x 30cm - épaisseur 2mm - afin de conserver un substrat identique tout au long de ces trois années. Afin de limiter le vieillissement du verre et les phénomènes de corrosion lors de son stockage à l'air (C. Wang et al., 2004), toutes les plaques ont été lavées face Atm avec une solution de tensioactifs (RBS™), rincées à l'eau DI et séchées à l'air le tout dans un équipement dédié au lavage de plaques de verre

disponible à Saint-Gobain Recherche. Tous ces substrats ont ensuite été stockés par cinq, espacés par des entretoises, sous 0,8 bar d'azote dans des poches soudées. On peut d'ailleurs observer sur la **Figure 10** qu'après lavage la surface du verre est bien nettoyée d'une quantité importante de résidus de l'ordre de la dizaine ou quelques dizaines de nanomètres. La rugosité quadratique moyenne (R_q) pour une échelle latérale de 5 μm est proche de 0,3 nm après lavage ce qui est extrêmement faible et idéal pour y déposer des couches minces. Avant le dépôt, les substrats sont une nouvelle fois lavés selon le même protocole que celui décrit précédemment. Les plaques sont ensuite découpées en substrats de tailles variées entre 3cm x 3cm et 30cm x 30cm selon les spécificités de l'équipement de dépôt utilisé.

1.2.2 Dépôts de couches minces de silice par pulvérisation cathodique

Les dépôts des couches minces de silice (épaisseurs comprises entre 20nm et 250nm) ont été effectués par pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles métalliques sous atmosphère réactive Ar/O₂. Cette technique versatile a été retenue pour cette thèse car elle est couramment utilisée sur les sites de production de nombreuses compagnies comme Saint-Gobain entre autres et permet de déposer des couches très homogènes sur des surfaces extrêmement grandes (jusqu'à 6m x 3m). Le principe général de la pulvérisation cathodique magnétron détaillé par la suite est décrit sur le schéma de la **Figure 11**.

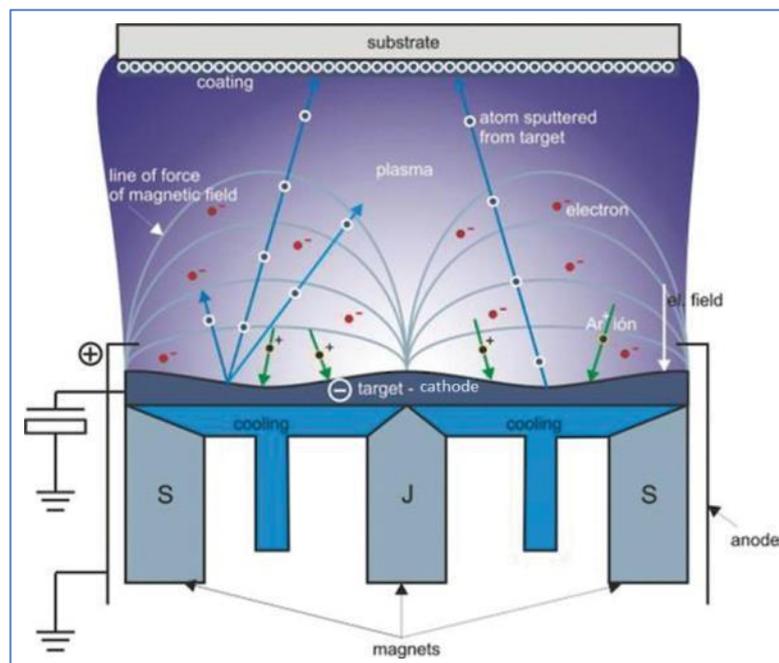


Figure 11 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron (<http://www.arzuffisrl.com/sputtering.htm>).

Dans une chambre à vide, au sein de laquelle règne une atmosphère raréfiée (par exemple de l'Ar), on applique une différence de potentiel entre une cathode et les parois du bâti. Cette différence de potentiel génère un plasma dont les espèces positives (Ar⁺) sont attirées par la cathode (appelée cible), faite du matériau que l'on souhaite déposer (métal, semi-conducteur, ou même isolant). En heurtant la surface de la cible, les espèces positives du plasma vont transmettre une partie de leur quantité de mouvement et éjecter des atomes de la surface de la

cible. Ces atomes, généralement électriquement neutres, vont se diriger en ligne droite au travers de la chambre de dépôt, et se déposer sur les surfaces qu'ils rencontrent, et donc en particulier sur le substrat placé dans la plupart des cas en face de la cible. Lors des chocs entre les ions Ar^+ et la cible, des électrons secondaires sont émis ce qui permet de maintenir la décharge plasma. Afin d'augmenter la vitesse de dépôt par rapport à la pulvérisation cathodique classique, un magnétron est placé à l'arrière de la cible dans le but d'augmenter le taux de d'ionisation de l'Ar. En effet, les lignes de champs du magnétron induisent une trajectoire hélicoïdale des électrons qui sont confinés au voisinage de la cible. Leurs déplacements étant ainsi augmentés, les interactions avec l'Ar sont donc plus importantes (Cohin, 2014).

Le principe général de base de la pulvérisation cathodique magnétron détaillé précédemment permet de déposer en mode DC (courant continu) des couches de même composition que la cible à condition que cette dernière soit conductrice. Il est néanmoins possible de déposer des couches céramiques par pulvérisation cathodique magnétron selon deux méthodes :

- en utilisant une cible céramique non conductrice grâce à l'application d'un potentiel alternatif au niveau de la cathode (mode RF) qui sera détaillé dans la **partie 2.2.3** de ce manuscrit pour déposer des couches minces de verre.
- en utilisant une cible métallique en ajoutant un gaz réactif tel que N_2 ou O_2 pour déposer des couches de nitrures ou d'oxydes par exemple.

La pulvérisation réactive permettant généralement d'obtenir des taux de dépôts plus importants qu'avec une cible céramique, nous avons donc opté pour ce procédé pour déposer les couches de silice. Lors de la pulvérisation d'une cible de silicium métallique en présence d'un mélange de gaz Ar/O_2 , la surface de la cible participe à une réaction qui peut être totale ou partielle en fonction du flux du gaz réactif. A puissance de dépôt constante, la mesure du potentiel de la cible de silicium permet de se rendre compte des réactions qui se produisent à la surface de la cible. Ce dernier évoluant rapidement lors d'un changement de régime, on obtient alors une courbe en hystérèse (**Figure 12**) en faisant varier le flux d' O_2 dans le plasma.

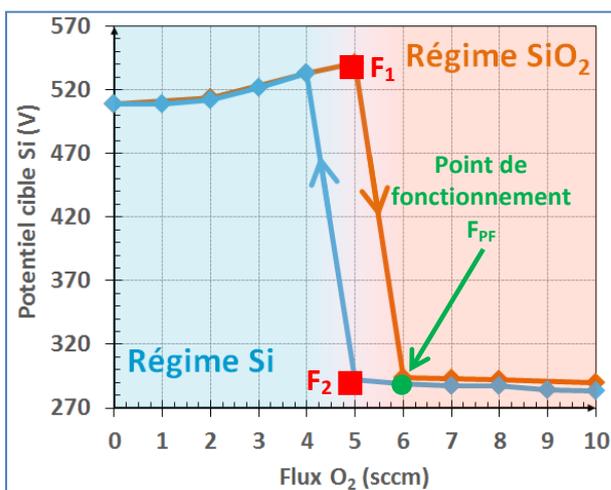


Figure 12 : Mesures du potentiel d'une cible de Si métallique (\varnothing 101,6 mm) à 500W en fonction du flux d' O_2 dans le plasma additionné à 20 sccm d'Ar. Hystérèse réalisée sur le bâti de dépôt MOSAIC à Saint-Gobain Recherche en augmentant la quantité d' O_2 (courbe orange) puis en la diminuant (courbe bleue) sans éteindre le plasma.

Pour des flux du gaz réactif faibles (inférieurs à F_1), la quasi-totalité est fixée par des sites de condensation et le matériau déposé est principalement métallique. Lorsque le flux d' O_2 dépasse F_1 , le gaz réagit avec la surface de la cible pour former une couche d'un composé gaz-

métal. Le composé est alors très riche en oxygène. En diminuant maintenant le flux d'O₂ une remontée brutale du potentiel de la cible sera observée lorsque le flux du gaz réactif sera suffisamment faible (F₂) pour réussir à pulvériser toute la couche d'oxyde du métal formée à la surface de la cible. La surface et le dépôt redeviennent alors métalliques. La stœchiométrie des couches de silice peut donc être contrôlée avec le flux d'O₂ dans le plasma. Si le flux d'O₂ est trop important les couches seront suroxydées. Le point de fonctionnement pour déposer la stœchiométrie exacte SiO₂ est choisi après avoir suroxydé la cible, puis diminué le flux d'O₂ jusqu'à une valeur légèrement supérieure à F₂ pour assurer la stabilité du dépôt (régime instable très proche de F₂). Différentes études sur la stœchiométrie des couches SiO_x en fonction du flux d'oxygène lors du dépôt peuvent d'ailleurs être trouvées dans la littérature (Tomozeiu, 2006; Cohin, 2014).

Lors de tous les dépôts de silice et ce quel que soit le bâti de dépôt utilisé, le même protocole est systématiquement employé (les durées de chaque étape en revanche peuvent légèrement varier selon les équipements et sont données à titre indicatif) :

- 1) Nettoyage de la cible en régime métallique jusqu'à stabilisation du potentiel (plasma Ar – quelques minutes),
- 2) Conditionnement de la cible en régime SiO₂ avec Flux O₂ > F₁ (plasma Ar/O₂ – généralement 1-2 minutes),
- 3) Pré-pulvérisation avec Flux O₂ = F_{PF} (légèrement supérieur à F₂) jusqu'à stabilisation du potentiel (plasma Ar/O₂ – généralement 1-2 minutes).
- 4) Dépôt de la couche de silice

Pour obtenir des couches de silice pures ou dopées en alumine, deux configurations différentes ont été utilisées : une configuration de pulvérisation standard avec la cible face au substrat (**Figure 13** – gauche), ou une configuration co-pulvérisation avec deux cibles pour réaliser des gradients de composition (**Figure 13** – droite).

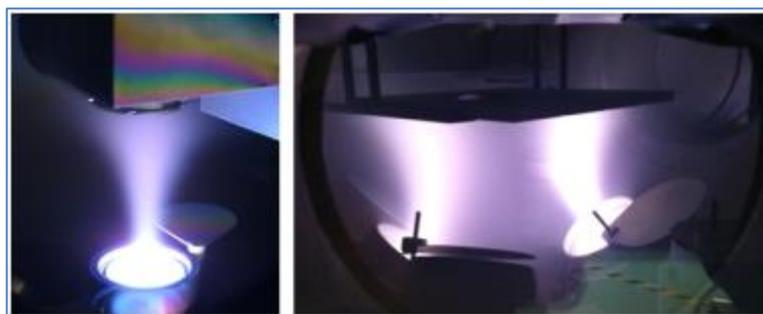


Figure 13 : Photos du plasma Ar/O₂ lors du dépôt de silice en pulvérisation réactive à partir de cibles métalliques de 2 pouces de diamètre : configuration de pulvérisation standard (gauche) et position co-pulvérisation avec deux cibles (droite).

Un récapitulatif des différentes conditions de dépôt en fonction des différents bâtis de pulvérisation utilisés est donné dans le **Tableau 2**. Dans la suite de ce chapitre, sauf mention contraire, tous les dépôts sont effectués à basse pression (2 μbar) pour obtenir des couches minces de silice denses. La densité des couches est d'ailleurs directement reliée au libre parcours moyen des espèces dans le plasma et donc aux différents paramètres de dépôt comme

la pression dans la chambre, la puissance ou la distance cible-substrat. Plus le libre parcours moyen des espèces dans le plasma est grand, plus la densité de la couche sera importante. Des couches déposées dans les mêmes conditions (puissance et pression) mais sur des bâtis différents peuvent donc avoir des densités significativement différentes en raison de la distance cible-substrat variant sur les équipements.

Tableau 2 : Récapitulatif des conditions de dépôts des couches de silice en fonction des bâtis de pulvérisation utilisés à Saint-Gobain Recherche. Les cibles Si : Al sont dopées 8% en masse.

Bâti	MISSTIC	MOSAIC		VMAG		MOSAIC	
Configuration	Pulvérisation (statique)	Pulvérisation (statique)		Pulvérisation (dynamique)		co-pulvérisation (statique)	
Substrats	Verre 3cm x 3cm	Verre 10cm x 10cm		Verre 30cm x 30cm		Verre 10cm x 10cm	
Cibles	Si	Si	Si : Al	Si : Al	Si/Al - 70/30	Si	Si : Al
Taille cibles	Ø 50,8 mm	Ø 101,6 mm		560 mm x 125 mm		Ø 50,8 mm	
Puissance du plasma (W)	200	500		3000	2000	120	120
Pression dépôt	2 µbar	2 µbar		2 µbar	3 µbar	2 µbar	
Flux Ar (sccm)	30	30		20	50	26	
Flux O₂ (sccm)	16,5	5	7	24	20	5	
Vitesse de dépôt (nm/min)	12	4,1	4,5	17	14,5	3,3	

1.2.3 Analyses des couches après dépôts et traitements thermiques

La calibration de l'épaisseur des couches de silice est effectuée à l'aide d'un profilomètre *DektakXT* de la marque Brucker ou d'un AFM *Icon* également de marque Brucker pour les épaisseurs les plus fines. Un trait de feutre est réalisé sur le substrat avant le dépôt puis retiré à l'alcool pour réaliser une marche permettant ainsi une mesure de l'épaisseur de la couche de silice déposée sur verre.

La stœchiométrie des couches de silice est vérifiée après dépôt par mesures XPS (Cathode Al monochromatée 1486,30 keV - analyseur *Phoibos225*, Specs) ou par microsonde électronique EPMA (*SXFive*, Cameca) en déposant exceptionnellement les couches sur wafer de germanium afin de disposer d'un substrat ne contenant pas les éléments analysés : Si, Al, et O. L'évaluation par XPS de la stœchiométrie d'une couche pure de silice déposée sur le bâti

MISSTIC est donnée à titre d'exemple sur la **Figure 14**. On peut y observer que le rapport atomique Si/O trouvé grâce aux pics Si 2s et O 1s correspond bien à la stœchiométrie SiO₂ attendue (la contamination de la surface par des espèces carbonées étant négligeable).

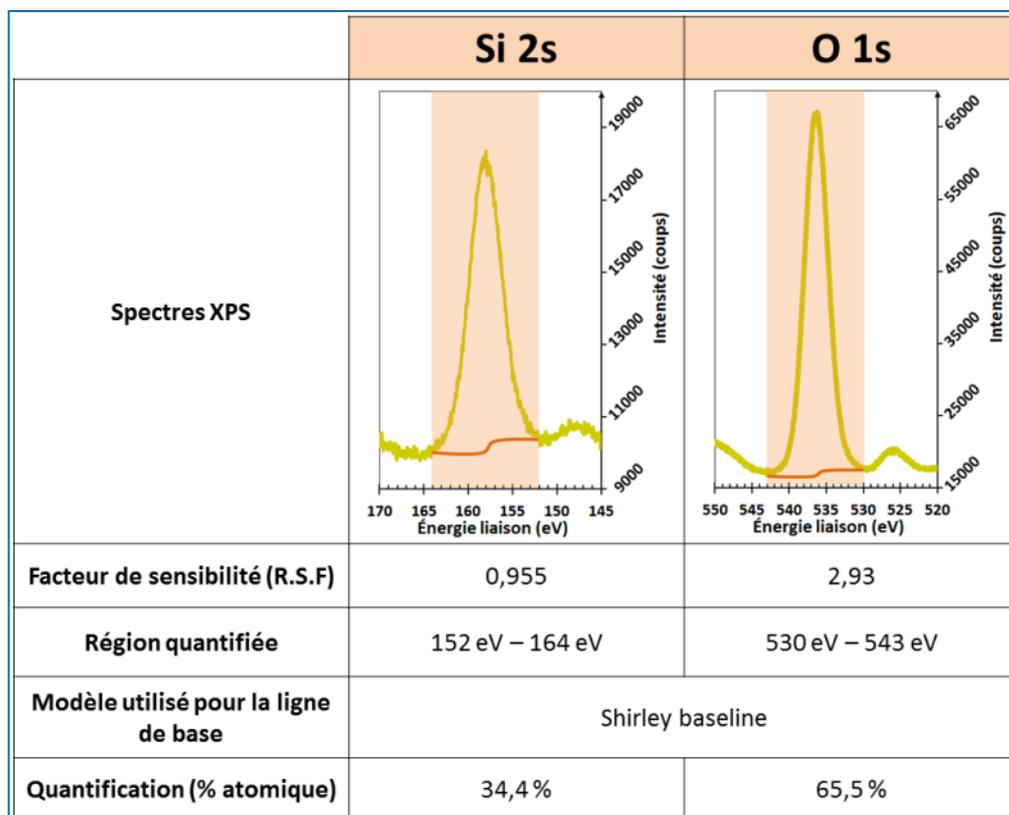


Figure 14 : Analyse de la stœchiométrie d'une couche de silice pure déposée sur le bâti MISSTIC à 200W avec 30 sccm Ar et 16,5 sccm O₂. La ligne de base est calculée selon le modèle de Shirley (Proctor & Sherwood, 1982).

Afin de reproduire les traitements thermiques que peuvent subir industriellement les empilements de couches minces déposés sur verre (trempe, mise en forme, etc...), tous nos échantillons ont ensuite subi des recuits sous air entre 550°C et 650°C dans un four *Thermoconcept* de la marque Nabertherm. Les échantillons sont directement enfournés à chaud dans une barquette réfractaire de 10cm x 10cm et refroidis à l'air à la fin du traitement thermique. Les durées des recuits dont les résultats sont présentés dans ce chapitre varient entre 5 minutes et 4 heures.

1.2.4 Suivi des phénomènes de diffusion par mesures ToF-SIMS

1.2.4.1 Analyses par Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vols (ToF-SIMS qui sera abrégée par SIMS dans la suite de ce manuscrit) a été une technique de choix pour caractériser la composition chimique de nos échantillons en profondeur et ainsi étudier les phénomènes de transport ayant lieu entre les couches minces de silice et le substrat de verre sur des distances de l'ordre de quelques centaines de nanomètres au maximum. Cette technique consiste à

bombarder la surface des échantillons avec un faisceau d'ions primaires possédant une énergie suffisante pour que des ions secondaires soient émis par surface. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur étant proportionnel à la racine carrée de leurs masses, on peut ainsi remonter à la composition de l'échantillon en profondeur avec une résolution proche du nanomètre en alternant des séquences de décapage et d'analyse.

Tous les profils SIMS présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur un équipement *TOF.SIMS 5* de la marque ION-TOF GmbH. Le faisceau d'ions primaires Bi⁺ accéléré à 30 kV est généré par un canon à métal liquide (*LMIG – Liquid Metal Ion Gun*) opérant à un courant de 3 pA pour une fréquence de 16 kHz. La zone analysée de 50 µm x 50 µm est située au milieu de la zone de décapage de 200 µm x 200 µm réalisée grâce à la colonne à double sources (*DSC – Dual Source Column*) générant un faisceau d'ions Cs⁺. L'énergie du faisceau de décapage est de 2 keV pour un courant appliqué de 150 nA. Le choix de décaper les échantillons avec des ions Cs⁺ plutôt que O₂⁺ a été fait afin de limiter les artefacts dus à la migration des alcalins pendant la réalisation du profil en profondeur observés notamment en utilisant O₂⁺ (Yamamoto & Shimodaira, 2008; Krivec et al., 2010). Afin de limiter les effets de charge pendant les analyses comme les échantillons sont non conducteurs, la surface analysée est bombardée d'électrons à faible énergie (E~20 eV) au cours de la séquence d'acquisition (1s décapage – 0,5s pause – 2,5s acquisition) (Z. Wang et al., 2014). Les profils SIMS bruts sont finalement obtenus en collectant les ions positifs des isotopes principaux des éléments présents dans les couches de silice et le substrat de verre, à savoir : ³⁰Si⁺, ²³Na⁺, ⁴⁰Ca⁺, ²⁴Mg⁺, ³⁹K⁺, et ²⁷Al⁺. Certains éléments étant présents seulement en quantités très faibles dans les couches ou le verre, nous avons fait le choix de travailler uniquement avec les ions simples (ex : ²³Na⁺) et non pas les différents clusters qui peuvent être formés (ex : CsNa⁺, Cs₂Na⁺, ...) afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible. Pour l'étain, qui sera utilisé comme marqueur de la surface du verre (même pour la face Atm) et détaillé dans la [partie 1.2.4.3](#), il sera nécessaire de faire la somme de tous les signaux correspondants pour obtenir suffisamment de signal : ¹²⁰Sn⁺, Cs¹¹⁸Sn⁺, Cs¹¹⁸SnO⁺, etc ...

L'optimisation des différents paramètres et traitements des données pour rendre ces analyses quantitatives et fiables a nécessité un travail important au cours de cette thèse. Ces différents traitements appliqués à toutes les analyses SIMS de la même manière seront donc détaillés dans les [parties 1.2.4.2 à 1.2.4.4](#).

1.2.4.2 Calibration de la vitesse de décapage

Tous les profils SIMS bruts sont obtenus en fonction du temps de décapage pour ce qui concerne la profondeur sondée lors de l'analyse. Afin de pouvoir étudier finement les phénomènes de migration lors des traitements thermiques, tous les profils sont calibrés pour présenter la profondeur en nanomètres. Cette calibration permet notamment d'éliminer les variations de la vitesse de décapage induite par le canon d'abrasion. Nous supposons néanmoins par la suite que celle-ci est identique tout au long du profil au sein de la couche.

Pour ce faire, différents cratères SIMS sont réalisés afin d'obtenir la vitesse de décapage dans la couche de silice ou le verre et ce avant et après recuit. Au minimum deux cratères par échantillon sont réalisés : un premier où l'on stoppe le décapage au niveau de l'interface silice/verre (défini par le maximum du pic de l'étain) pour remonter à la vitesse de décapage dans la couche mince de silice, puis un second stoppé plus profondément dans le verre qui permet de remonter, par différence avec la vitesse de décapage trouvée précédemment pour la

silice, à celle dans le verre. La mesure de la profondeur de ces cratères est ensuite effectuée à l'aide du profilomètre *DektakXT* dont la caméra optique permet de visualiser directement des cratères de $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de profondeur comme montré sur la **Figure 15**.

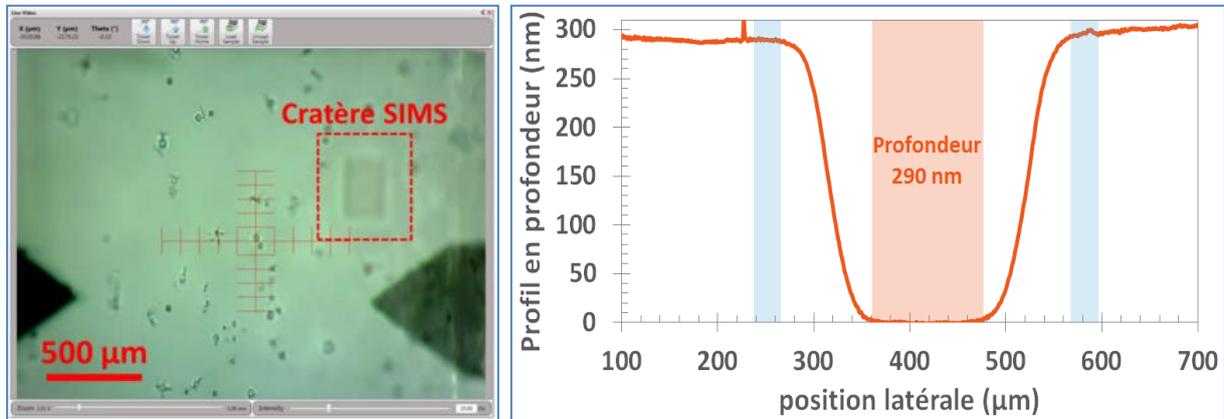


Figure 15 : Prise de vue d'un cratère SIMS avec la caméra optique du profilomètre sur une couche de silice déposée sur verre (gauche). Profil en profondeur correspondant permettant de remonter à la vitesse de décapage (droite).

La vitesse de décapage dans le substrat de verre n'est pas impactée par le traitement thermique et est approximativement de 1,2 nm/s avec nos conditions d'analyses. Pour les couches de silice en revanche, la vitesse de décapage varie entre 1,2 et 1,6 nm/s en fonction de différents paramètres comme le dopage en aluminium, les conditions de dépôt (i.e : le bâti de pulvérisation utilisé), le traitement thermique, etc. Un exemple de profil SIMS brut d'une couche de silice dopée Al_2O_3 d'épaisseur 100nm avant recuit est donné sur la **Figure 16-A** et le profil correspondant calibré en profondeur sur la **Figure 16-B**.

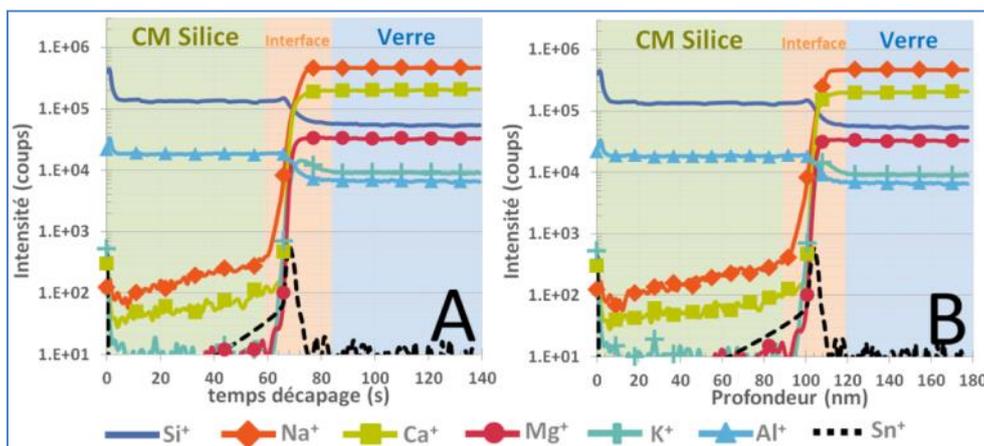


Figure 16 : Profils SIMS d'une couche de silice dopée Al_2O_3 de 100 nm d'épaisseur (après dépôt et avant recuit) avant (A) et après (B) calibration de la vitesse de décapage au SIMS.

Les zones proches d'interfaces telles que la surface de l'échantillon ou l'interface silice/verre (symbolisée par une strate en orange sur la **Figure 16** dont l'épaisseur est volontairement imposée plus importante que celle déterminée par la règle définit en SIMS : [84%-16%]) seront toujours à interpréter avec précaution en raison d'artefacts provenant de

changements de régimes au SIMS lors de variations très fortes de la composition. Nous n'interprèterons donc pas dans la suite de ce manuscrit les profils SIMS dans ces zones particulières comme des profils de concentrations ou de diffusion des différents éléments.

1.2.4.3 Evolution du pic de l'étain à la surface du verre lors de recuits

Sur les profils SIMS de la **Figure 16** on peut remarquer la présence du pic de l'étain très marqué au niveau de l'interface silice/verre, caractéristique de la surface du verre float même sur la face Atm. En effet, bien que le verre soit en contact avec le bain d'étain fondu au niveau de sa face Sn lors de son élaboration, on retrouve systématiquement de l'étain également sur la face Atm en raison d'une recondensation de l'étain s'évaporant du bain. La quantité d'étain sur la face Atm du verre est environ cent fois moins importante que sur la face Sn (Stella & Verità, 1994) mais est tout de même suffisamment importante pour être clairement détectée lors des analyses SIMS. Le coefficient de diffusion de l'étain à 650°C étant extrêmement faible dans les verres silico-sodo-calcique (estimé à environ 2.10^{-17} m²/s à 650°C d'après la littérature (Claußen & Rüssel, 1998; von der Gönna & Rüssel, 2000; Benne & Rüssel, 2008)), le maximum du pic de Sn reste fixé au niveau de la position de l'interface silice/verre avant le recuit comme on peut le constater sur la **Figure 17**.

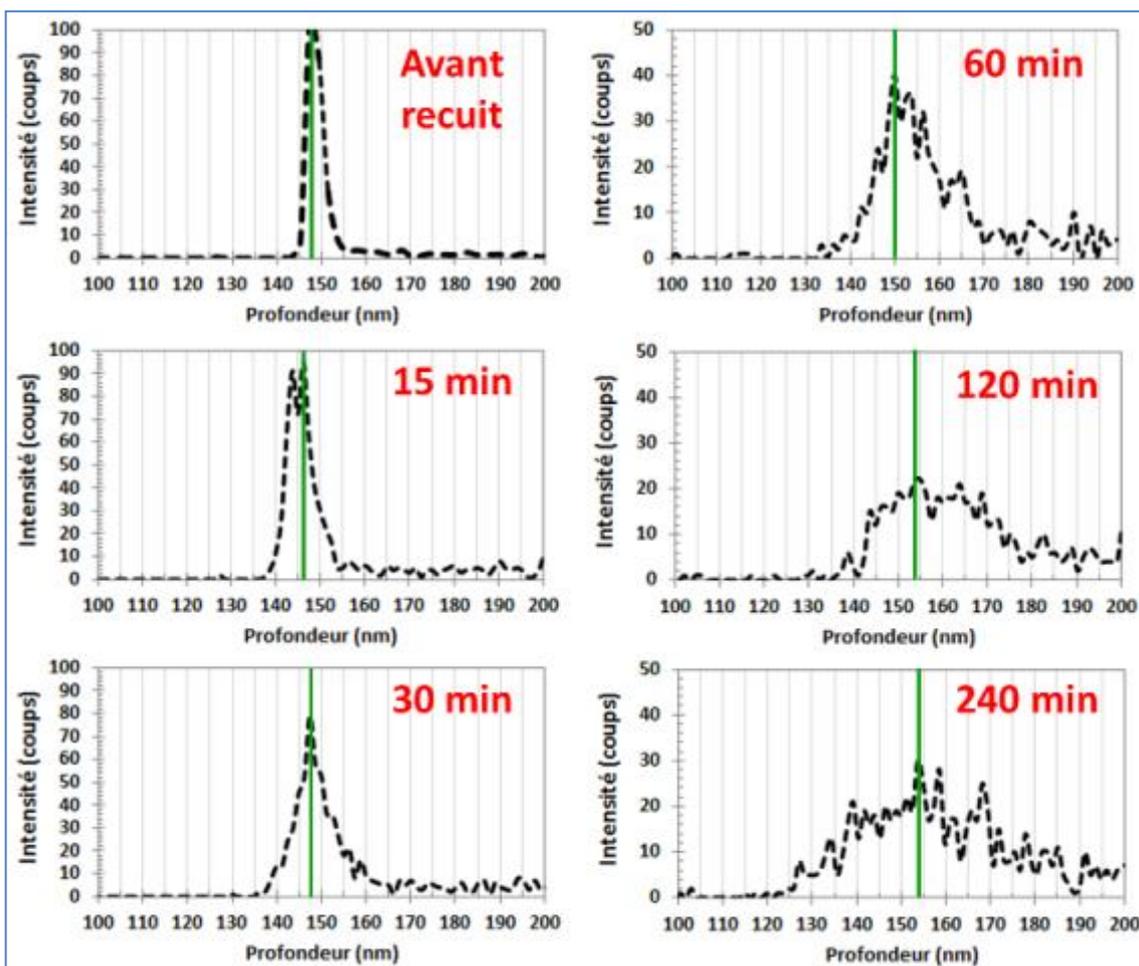


Figure 17 : Evolution du pic de l'étain, caractéristique de la surface du verre float sur la face Atm (somme de tous les signaux $^{118}\text{Sn}^+$, $\text{Cs}^{118}\text{Sn}^+$ et $\text{Cs}^{118}\text{SnO}^+$), lors des profils SIMS d'une couche de silice de 150 nm d'épaisseur (avant recuit) déposée sur verre. Les recuits sont effectués à 650°C.

Pour les autres éléments du verre et des couches de silice en revanche (Si, Al, Na, K, Ca, Mg, ...), comme nous le montrerons dans la suite de ce chapitre, les traitements thermiques au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du substrat entraînent des déplacements sur des distances parfois de quelques centaines de nanomètres pour les temps de recuit les plus longs. A cause de ces phénomènes de migration, il devient généralement impossible de distinguer sur les profils SIMS de ces éléments la position de l'interface silice/verre avant le recuit car cette dernière se déplace.

Afin d'avoir un marqueur de notre système avant le traitement thermique, nous avons donc décidé de suivre systématiquement l'étain lors des analyses SIMS. Cela nous permet ainsi de pouvoir vérifier, après la détermination des vitesses de décapage et calibré les profils en profondeur, que le maximum du signal relatif à l'étain est bien positionné à une profondeur correspondant à l'épaisseur de la couche avant le recuit. On peut tout de même constater que le pic de l'étain devient asymétrique au fur et à mesure du traitement thermique, ce qui indique que cet élément diffuse plus facilement du côté du substrat de verre que du côté de la couche de silice. Pour des temps de recuits supérieurs à 4 heures en revanche, le maximum du pic devient néanmoins très difficile à déterminer comme on peut le constater sur la [Figure 17](#) et ce témoin ne peut plus être utilisé pour nos conditions d'acquisition au SIMS. Nous présenterons donc dans ce manuscrit uniquement des résultats obtenus pour des temps de recuits inférieurs ou égaux à 4 heures à 650°C.

1.2.4.4 Quantification de la diffusion par analyses SIMS

Afin de pouvoir rendre ces analyses SIMS quantitatives il est nécessaire de déterminer les facteurs de sensibilité (RSFs) de chaque élément analysé pour convertir l'intensité des signaux en concentrations (Breuer et al., 1995; Dreer et al., 2004). Le taux de pulvérisation des ions secondaires émis au SIMS étant très fortement dépendant de la composition de la matrice, il est donc nécessaire d'utiliser un étalon pour lequel l'effet de matrice est identique à celui de l'échantillon analysé pour déterminer les facteurs de sensibilité (Bojan et al., 1994). Nos couches de silice denses déposées par PVD étant totalement amorphes, elles possèdent donc une structure proche de celle des verres de silicates massifs. C'est pourquoi nous avons fait l'hypothèse que l'effet de matrice dans la couche et dans le substrat de verre pouvait être similaire afin d'utiliser la composition du verre Planiclear (déterminée en chimie par voie humide – cf [partie 1.2.1, page 31](#)) comme étalon interne pour déterminer les facteurs de sensibilité. L'acquisition des profils SIMS est donc systématiquement poursuivie jusqu'à une profondeur où tous les signaux dans le verre sont suffisamment stables.

Pour que la quantification puisse être effectuée à l'aide des facteurs de sensibilité, il est nécessaire d'utiliser uniquement les signaux des ions secondaires de même famille : par exemple $^{30}\text{Si}^+$, $^{23}\text{Na}^+$, ... ($=\text{M}^+$) ou $^{133}\text{Cs}^{30}\text{Si}^+$, $^{133}\text{Cs}^{23}\text{Na}^+$, ... ($=\text{CsM}^+$), mais il est impossible d'utiliser $^{30}\text{Si}^+$ et $^{133}\text{Cs}^{23}\text{Na}^+$ simultanément (Gnaser & Oechsner, 1991; Saha & Chakraborty, 2013). D'après la littérature (Gao et al., 1995; Saha & Chakraborty, 2013), l'utilisation des clusters CsM^+ permet de réduire l'effet de matrice lors de la quantification par rapport à l'utilisation des ions secondaires simples M^+ . Néanmoins, certains éléments étant en très faibles quantités dans le verre et dans les couches de silice (par exemple le potassium), nous avons été contraints de travailler avec les seuls ions simples M^+ pour récolter suffisamment de signal. Nous avons par conséquent dû prendre garde à ne jamais saturer le détecteur pour le signal de $^{23}\text{Na}^+$ et de $^{30}\text{Si}^+$.

Les facteurs de sensibilité RSFs étant toujours déterminés par rapport à un élément de référence, en général le plus abondant, nous avons donc choisi le silicium dans notre cas (les cations relatifs à l'oxygène étant peu intenses). Les facteurs de sensibilité sont donc définis pour chaque oxyde à partir des ions secondaires simples (M^+) pour l'élément X par rapport à la référence du silicium de la manière suivante (Bojan et al., 1994) :

$$RSF_{X/30Si} = \frac{\frac{I_X}{A_X \times C_X (mol)}}{\frac{I_{30Si}}{A_{Si} \times C_{30Si} (mol)}}$$

Les concentrations étant généralement données en poids d'oxydes dans la communauté verrière, on obtient alors la formule suivante :

$$RSF_{X/30Si} = \frac{I_X \times M_X}{A_X \times C_X (poids\ oxyde)} \times \frac{A_{Si} \times C_{SiO_2} (poids\ oxyde)}{I_{30Si} \times M_{SiO_2}}$$

Avec :

- I_X et I_{Si} : intensités (en nombre de coups) des ions secondaires mesurées pour l'élément X et l'élément de référence Si.
- A_X et A_{Si} : nombre d'éléments X ou Si dans l'oxyde correspondant (ex : $SiO_2 - A_{Si} = 1 / Na_2O - A_{Na} = 2$).
- C_X et C_{Si} : concentrations des oxydes correspondants dans le substrat de verre Planiclear® utilisé comme étalon.
- M_X et M_{SiO_2} : masses molaires de l'oxyde correspondant à l'élément X et à SiO_2 utilisée comme référence.

Dans le cas du système que nous étudions, on trouve alors les facteurs de sensibilité présentés dans le **Tableau 3** en utilisant le verre Planiclear® comme étalon.

Le calcul des facteurs de sensibilité permettant de prendre en compte l'effet de matrice lors des analyses SIMS de nos échantillons, on obtient finalement les profils SIMS avec les concentrations données en poids d'oxydes (normalisation à 100%) grâce à la formule suivante (Bojan et al., 1994) :

$$C_{oxyde\ X} = \frac{\left(\frac{I_X}{RSF_{X/Si}}\right)}{\sum_{i=1}^N \frac{I_{Xi}}{RSF_{Xi/Si}}}$$

Tableau 3 : Récapitulatif des éléments suivis lors des analyses SIMS et leurs facteurs de sensibilité RSF calculés dans les conditions standards d'analyses données **partie 1.2.4.1.**

Ions secondaires suivis (X)	$^{30}\text{Si}^+$	$^{27}\text{Al}^+$	$^{23}\text{Na}^+$	$^{39}\text{K}^+$	$^{40}\text{Ca}^+$	$^{24}\text{Mg}^+$
Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
Nombre d'éléments dans oxyde (A_x)	1	2	2	2	1	1
Masse molaire M (g/mol)	60,09	101,96	61,98	94,20	56,08	40,31
% poids d'oxydes dans le Planiclear® (étalon)	73,43	0,54	13,20	0,16	9,57	3,10
Intensité (coups)	25354	3439	389282	5568	122231	16133
Facteurs de sensibilité – RSF	1,0	15,6	43,8	78,5	34,3	10,1

Un exemple de profil SIMS avant et après quantification est ainsi donné à titre indicatif sur la **Figure 18** pour une couche de silice dopée Al_2O_3 (environ 1% en masse) après dépôt et avant traitement thermique. On peut d'ailleurs y remarquer que le dépôt de silice par pulvérisation cathodique magnétron permet d'obtenir des couches minces non contaminées par les différents éléments du verre (teneurs < 0,01 % en masse dans la silice après le dépôt), contrairement à d'autres techniques comme les procédés par voie liquide pour lesquels des teneurs de l'ordre du pourcent des différents oxydes du verre peuvent parfois être retrouvées dans la couche après dépôt (De Bardi et al., 2014).

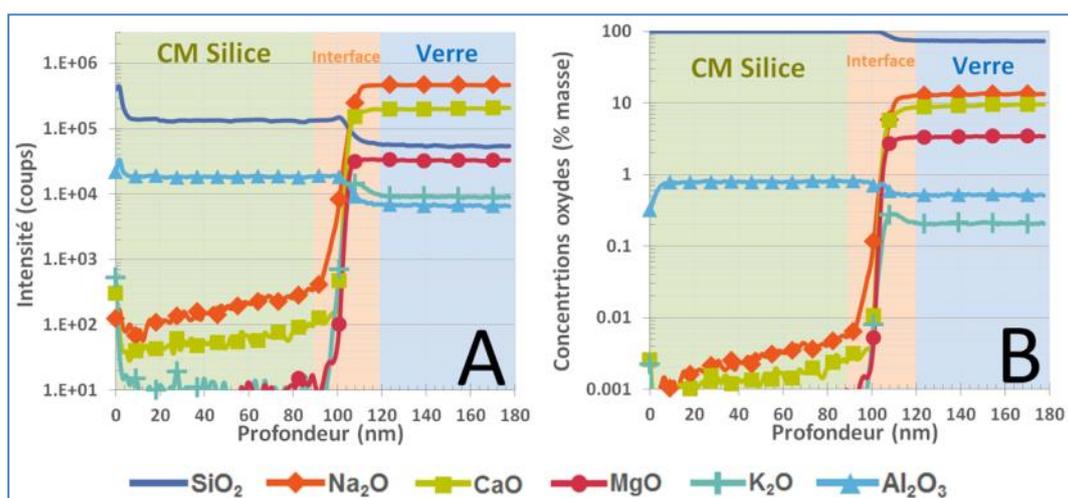


Figure 18 : Profils SIMS d'une couche de silice dopée 0,9% Al_2O_3 (en masse) de 100 nm d'épaisseur (après dépôt et avant recuit); intensités des éléments brutes (A) et après quantification en poids d'oxydes (B).

1.2.4.5 Validation de la quantification au SIMS par mesures XPS et EPMA

Afin de valider la quantification effectuée pour les mesures SIMS, et notamment l'hypothèse que l'effet de matrice est bien comparable dans les couches de silice et dans le substrat de verre, des mesures par microsonde électronique (EPMA), spectrométrie de photoélectrons X (XPS) et SIMS ont été réalisées sur le même échantillon.

L'échantillon de référence qui a été choisi pour ces analyses est une couche de silice dopée 4% Al_2O_3 (en masse) d'épaisseur 250 nm déposée sur le substrat de verre silico-sodocalcique habituel. Après un recuit de 1h à 650°C, l'échantillon est découpé pour être analysé avec les différentes techniques et les résultats de la quantification pour chaque méthode sont synthétisés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Concentrations (% en poids d'oxydes) en SiO_2 , Al_2O_3 et Na_2O mesurées dans une couche de silice dopée Al_2O_3 de 250 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique après traitement thermique 1h à 650°C, mesurées pour un même échantillon par SIMS, XPS et EPMA.

(% massiques)	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Ratio Na/Al (atomique)
SIMS	92,4	3,7	3,9	1,6
EPMA	89,9	5,2	4,8	1,8
XPS	90,8	4,5	4,7	1,6

L'analyse de l'échantillon au SIMS a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment dans la **section 1.2.4.1** et ne sera donc pas détaillée à nouveau ici. Les concentrations des différents oxydes rapportées dans le **Tableau 4** sont extraites de valeurs obtenues dans la strate centrale de la couche de silice, c'est-à-dire hors des zones transitoires évoquées précédemment. On peut observer qu'un ratio atomique Na/Al dans la couche de silice après recuit de l'ordre de 1,6 est obtenu avec la quantification au SIMS.

Une autre estimation de la composition de la couche a été effectuée par microsonde électronique avec un appareil *SXFive* de la marque Cameca. L'échantillon a été recouvert au préalable d'une fine couche de carbone (20 nm) pour réduire les effets de charge. Les raies sélectionnées pour la quantification sont Na $K\alpha$, Si $K\alpha$, Al $K\alpha$ et O $K\alpha$. En raison de la grande profondeur sondée par la technique (> 1 μm) par rapport à l'épaisseur de la couche de silice (250 nm), une modélisation des données est nécessaire pour séparer la contribution du verre. Celle-ci a été effectuée avec le logiciel *STRATAGE*, qui prend en compte la distribution en profondeur de la fonction d'ionisation appelée $\varphi(\rho z)$ en se basant sur le modèle XPP qui est bien adapté aux échantillons stratifiés (Pouchou & Pichoir, 1984). Trois tensions différentes ont été retenues pour les mesures : 5, 10 et 15 keV pour optimiser la modélisation. Un courant de 15 nA a été appliqué pour éviter toute migration de sodium pendant l'acquisition effectuée sur une zone de 2 x 40 μm . Plusieurs hypothèses sont cependant émises : la valeur prise pour la densité de la couche de silice est celle de la littérature (2,3) et la couche est supposée de composition homogène suivant son épaisseur. Comme on peut le constater au niveau du **Tableau 4**, les concentrations mesurées par cette technique semblent légèrement plus élevées que celles

obtenues avec la quantification au SIMS. Toutefois, le ratio atomique Na/Al mesuré dans la couche après le traitement thermique par microsonde est relativement proche de celui obtenu par SIMS avec un écart inférieur à 15%.

Une troisième technique a été utilisée pour évaluer la composition de la couche, il s'agit de la spectrométrie de photoélectrons X. Cette technique a été sélectionnée car elle permet de quantifier la stœchiométrie des éléments présents dans nos échantillons (Si, Al, Na et O) en s'aidant de facteurs de sensibilités (RSF) bien décrits dans la littérature. L'analyse a été effectuée avec une cathode monochromatée Al K α à 225W et un angle de collection de 0° (détection normale) pour maximiser la profondeur sondée. Toutefois, celle-ci n'est dans notre cas que de l'ordre de 5 nm. Certains dispositifs comportent un canon de décapage Ar⁺, ce qui permet d'obtenir des profils de composition en alternant étape d'acquisition et étape d'abrasion. Néanmoins, nous avons pu vérifier lors des mesures réalisées sur un spectromètre *NOVA* (Kratos) équipé d'un tel canon de décapage à l'argon, que de nombreux artefacts perturbaient les résultats tels que de la migration de sodium (Yamamoto & Yamamoto, 2010, 2011; Yamamoto, 2012). En revanche, la première mesure réalisée au niveau de la surface avant de commencer le décapage avec le faisceau d'Ar⁺, donne elle des résultats en bon accord avec la quantification au SIMS ou en EPMA, comme on peut le voir dans le **Tableau 4**. Des concentrations en SiO₂, Al₂O₃ et Na₂O relativement proches sont obtenues ainsi qu'un ratio atomique Na/Al dans la couche de silice de 1,6 comme pour la mesure SIMS.

Ce point en extrême surface ne peut donc malheureusement pas être comparé directement au profil SIMS pour lequel un régime transitoire est observé sur les dix premiers nanomètres. Nous devons donc émettre l'hypothèse que la composition de la couche est bien homogène dans toute l'épaisseur et ce même dans les cinq premiers nanomètres de surface. Les résultats croisés obtenus sur le même échantillon par SIMS, XPS et EPMA laissent cependant penser que cette hypothèse est tout à fait raisonnable et que la quantification effectuée à partir des mesures SIMS est bien valable.

1.2.5 Profils SIMS du proton et dosage de l'hydrogène dans les couches minces de silice par analyses ERDA

Comme nous allons le montrer dans la suite de ce manuscrit, nous avons pu observer que l'hydrogène présent dans les couches minces de silice joue un rôle important lors de certains phénomènes diffusifs. Il a donc été nécessaire de suivre et de réussir à doser cet élément dans les couches de silice. La technique SIMS, dont le système de détection est un spectromètre de masse de type « ToF » (Time of Flight), est sensible à l'hydrogène (¹H⁺, ¹H²⁺, ¹H...) mais sa quantification est néanmoins délicate. En effet, une partie de l'hydrogène détecté provient de la chambre d'analyse d'une part (atmosphère dans la chambre et/ou désorption d'eau des parois par exemple) et, d'autre part, nous n'avons pas accès à la teneur en hydrogène dans le substrat de verre silico-sodocalcique lors de son dosage en chimie par voie humide. La détermination du facteur de sensibilité au SIMS pour l'hydrogène, de la même manière que celle décrite précédemment pour les autres éléments, n'est donc pas réalisable dans ce cas. Les profils SIMS de l'hydrogène seront donc toujours donnés en nombre de coups mesurés sur le détecteur. Par ailleurs, nous avons uniquement utilisé ces profils pour faire une étude comparative entre des échantillons ayant été analysés simultanément dans l'appareil afin que le signal résiduel de

l'hydrogène provenant de la chambre soit identique. Afin de limiter le plus possible ce signal de base lors des analyses où nous souhaitons obtenir des profils de l'hydrogène, les échantillons ont systématiquement été introduits sous vide la veille, et les parois de l'appareil ont été étuvées pour désorber le maximum d'eau avant les mesures. Différentes informations qualitatives peuvent alors être tirées des profils SIMS de l'hydrogène. Un exemple est donné à ce titre sur la **Figure 19** pour une couche de silice déposée sur verre, avant et après traitement thermique 15 minutes à 650°C.

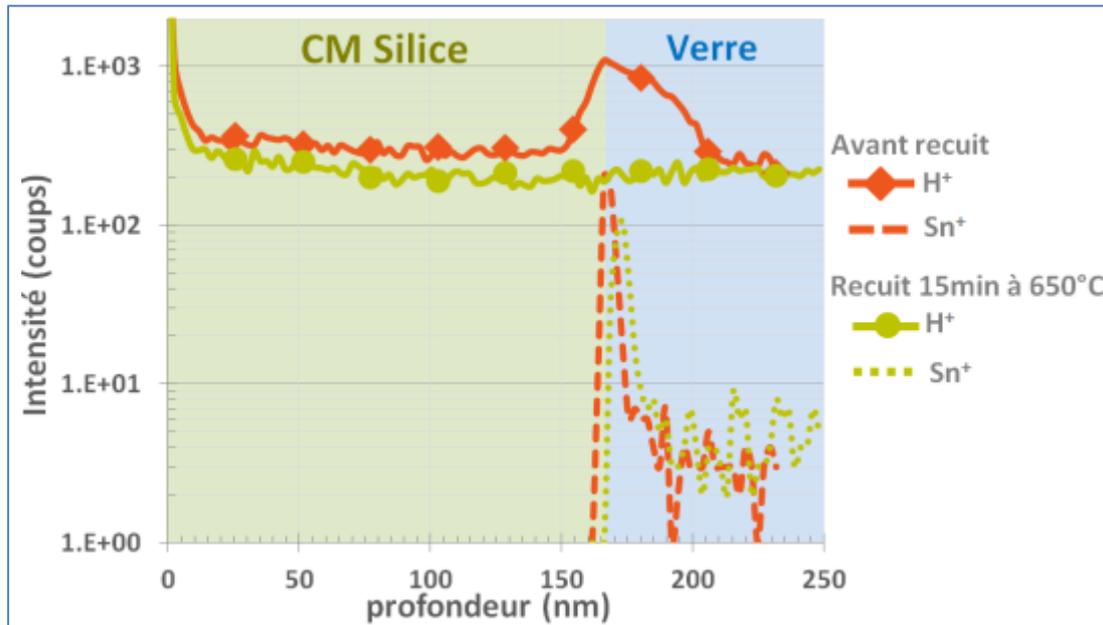


Figure 19 : Profils SIMS du proton et de l'étain d'une couche de silice dopée 2,4% Al_2O_3 (en mol) de 150 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique avant et après recuit 15 minutes à 650°C.

On observe sur les profils de la **Figure 19** que le signal des protons présente un maximum au niveau de l'interface silice/verre pour l'échantillon non recuit. Ce pic dont la position correspond parfaitement à celle de la surface du verre (repérée grâce au pic de l'étain également représenté sur la **Figure 19**), provient des groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) présents en quantité plus importante au niveau de la surface par rapport au cœur du verre (Suzuki et al., 2017). La quantité de ces groupements ainsi que le gradient et la profondeur de cette surconcentration dépend du procédé d'élaboration du verre et de son historique (stockage, lavage, etc...). Après le recuit en revanche, on peut constater d'une part que le pic des $-\text{OH}$ à l'interface silice/verre a entièrement disparu et que d'autre part que le niveau de protons dans la couche de silice a diminué par rapport au signal dans le même échantillon avant recuit. Le profil du proton étant quasiment plat dans l'échantillon après recuit, soit les concentrations dans la couche de silice et dans le substrat de verre sont similaires après 15 minutes à 650°C, soit les teneurs en hydrogène dans l'échantillon sont désormais trop faibles et génèrent un signal inférieurs au niveau de H^+ résiduel.

Les protons diffusant extrêmement rapidement à 650°C, comme nous pouvons le voir sur la **Figure 19**, il n'est en revanche pas possible de déterminer sur ces profils si ces derniers diffusent vers la surface de l'échantillon ou vers le cœur du verre. Des analyses SIMS ont donc été effectuées après des traitements thermiques à des températures inférieures (550°C) pour

progresser dans la compréhension des phénomènes diffusifs. Ces résultats sont présentés dans la [section 1.4.1 \(page 67\)](#) du manuscrit. Enfin, il semble qu'une surconcentration en protons soit également présente à la surface de la couche de silice, révélée par la très forte augmentation du signal dans les premiers nanomètres des profils SIMS. Néanmoins, cette zone étant dans un régime fortement transitoire, le niveau du signal H^+ est perturbé.

Afin d'accéder à ces informations concernant quantification de la teneur en hydrogène dans les couches de silice, des mesures ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ont donc été effectuées au Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG). La technique, schématisée sur la [Figure 20](#), consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec des ions $^4He^+$ à haute énergie. L'hydrogène, de masse plus faible que les ions incidents, est alors diffusé vers l'avant. Les ions hélium arrivants en incidence rasante par rapport à la surface de l'échantillon, une partie des atomes d'hydrogène de l'échantillon aura donc suffisamment d'énergie pour en sortir et être vu par le détecteur. On obtient un spectre en énergie pour les atomes d'hydrogène qui va directement traduire la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur du matériau analysé.

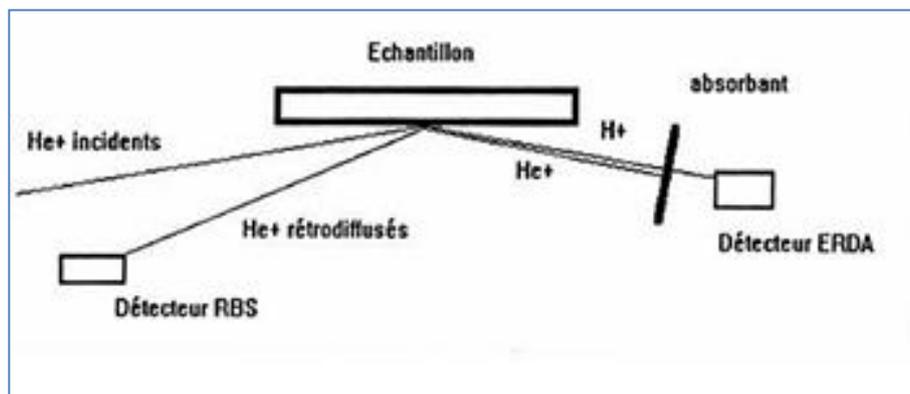


Figure 20 : Schéma du principe de la technique ERDA

Les analyses ERDA se font dans une chambre d'analyse sous un vide de $2,5 \cdot 10^{-6}$ mbar et la zone sondée est une ellipse de 4 mm x 2 mm. L'échantillon est bombardé par un flux d'ions $^4He^+$ d'énergie 2,1 MeV délivré par l'accélérateur électrostatique AIFIRA du CENBG qui forme sur la surface analysée un courant incident de 1,5 nA. L'obtention de la quantification des spectres ERDA est faite par la simulation théorique des spectres expérimentaux grâce au logiciel *SIMNRA* employé par la grande majorité des utilisateurs des techniques par faisceaux d'ions à travers le monde. Ce logiciel permet de prédire la réponse d'une structure complexe grâce à la bonne connaissance théorique des phénomènes physiques mis en jeu. On obtient alors le nombre d'atomes d'hydrogènes présents par unité de surface, qui peut être exprimé en pourcentage atomique d'hydrogène relativement aux autres espèces présentes si l'épaisseur de la zone analysée peut être déterminée précisément (Ribard & Guegan, 2017).

Les résultats des mesures ERDA effectuées sur les deux mêmes échantillons que ceux représentés sur les profils SIMS de la [Figure 19](#) sont ainsi donnés dans le [Tableau 5](#).

La quantité d'hydrogène pouvant être exprimée en pourcentage atomique dans la couche, les mesures ERDA nous permettent donc d'estimer la quantité d'eau présente dans les couches de silice en faisant l'hypothèse que tout l'hydrogène mesuré est en réalité sous la forme

H₂O ou -OH. Cette valeur sera utilisée par la suite pour les calculs thermodynamiques ([partie 1.3.3, page 59](#)).

On constate que les valeurs obtenues confirment les tendances observées sur les profils SIMS, à savoir que la concentration en proton diminue dans la couche après recuit et que le pic à l'interface silice/verre décroît très fortement après le traitement thermique. Enfin, on accède également à une quantification de l'hydrogène à proximité de la surface de la couche de silice qui est comparable dans les deux cas. Cette surconcentration de surface doit donc essentiellement provenir de l'adsorption d'eau post-traitement thermique notamment lors de sa manipulation ou de son stockage à l'air.

Tableau 5 : Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice dopée 2,4% Al₂O₃ (en mol) de 150 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique - avant et après traitement thermique. Echantillons identiques à ceux des profils SIMS de la [Figure 19](#). L'épaisseur de la couche de silice estimée lors des analyses ERDA pour obtenir une concentration atomique en hydrogène est de 135 nm. (Ribard & Guegan, 2017)

		Surface	Couche silice	Interface
Avant recuit	H (10 ¹⁵ at/cm ²)	7,7 ± 0,3	5,2 ± 0,2	11,2 ± 0,4
	H (% atomique)	/	0,4	/
Recuit 15min à 650°C	H (10 ¹⁵ at/cm ²)	6,2 ± 0,3	2,5 ± 0,1	1,4 ± 0,1
	H (% atomique)	/	< 0,1	/

La quantité d'hydrogène pouvant être exprimée en pourcentage atomique dans la couche comme nous pouvons le voir dans le [Tableau 5](#), les mesures ERDA nous permettent donc d'estimer la quantité d'eau présente dans les couches de silice en faisant l'hypothèse que tout l'hydrogène mesuré est en réalité sous la forme H₂O ou -OH.

1.2.6 Calculs théoriques des activités chimiques

Comme nous avons pu le mentionner dans la [section 1.1.1.3](#) de l'état de l'art, le vrai moteur de la diffusion n'est pas le gradient de concentration mais plus exactement le gradient de potentiel chimique. Dans le cas des traitements thermiques isothermes que nous appliquons, cela signifie que les espèces diffuseront jusqu'à ce que les activités chimiques soient équilibrées dans la couche de silice et dans le verre. Afin d'essayer d'interpréter certains des phénomènes diffusifs que nous avons pu observer dans notre système, nous avons donc souhaité comparer nos résultats expérimentaux avec des calculs théoriques des activités thermodynamiques.

Ces calculs ont été effectués avec le logiciel Factsage® développé par Bale et al. (Bale et al., 2002; Bale et al., 2009), grâce au module *Equilib* qui permet de calculer les grandeurs thermodynamiques d'un mélange par minimisation de l'énergie de Gibbs en employant l'algorithme *ChemSage* (Eriksson & Hack, 1990). Dans ce logiciel, la base de données *FT oxides* est maintenant spécialement optimisée pour les systèmes amorphes d'oxydes. Le calcul des activités chimiques avec le logiciel nécessite donc uniquement de connaître la composition du mélange, la température et la pression.

Deux modules différents de la base *FT oxides* ont été utilisés pour ces calculs, le module *FT oxid-SLAGA (A-Slag-liq all oxides)* développé pour les systèmes tels que des silicates (Eriksson & Pelton, 1993; Eriksson et al., 1993; P. Wu et al., 1993; Bale et al., 2002; Bale et al., 2009), et le module *FT oxid-SLAGE (E-Slag-liq with H2O/OH)* développé spécialement pour prendre en compte les interactions entre le réseau silicaté et l'eau dans les calculs thermodynamiques (Pelton, 1999; Jung, 2006).

BILAN

Afin de pouvoir étudier d'un point de vue fondamental les phénomènes diffusifs pouvant se dérouler entre un verre et des couches minces lors de traitements thermiques à haute température, nous avons donc sélectionné un verre silico-sodocalcique commercial sur lequel des couches de silice (pouvant être dopées alumine) ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Ce choix a été fait afin de travailler avec un système modèle relativement bien connu à ce jour, qui se rapproche en plus d'un cas concret observé industriellement étant donné que les couches minces de silice déposées par pulvérisation cathodique sont couramment utilisées comme couches barrières à la diffusion d'espèces provenant du substrat de verre.

L'originalité de ce travail consiste entre autre à vouloir suivre des phénomènes diffusifs ayant lieu entre des couches minces de quelques dizaines de nanomètres et un substrat de verre comportant entre autre les éléments des couches. Nous avons développé pour cela un protocole analytique mettant à profit les avantages de différentes techniques comme le SIMS, l'EPMA et l'XPS pour accéder aux profils de composition de la couche et des strates supérieures du verre afin d'étudier ces phénomènes diffusifs.

Le cas de l'hydrogène a été traité en combinant des mesures SIMS et des analyses ERDA pour estimer notamment la quantité d'eau présente au sein des couches minces de silice. Ce paramètre aura notamment un rôle crucial quand il s'agira de calculer les activités chimiques théoriques pour comparer nos résultats expérimentaux avec des estimations prédites par la thermodynamique.

1.3 Diffusion des alcalins du verre vers les couches de silice

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Dans ce sous-chapitre nous montrerons que lors des traitements thermiques au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat une diffusion rapide des alcalins du verre vers la couche de silice, fortement corrélée au dopage en aluminium, peut être observée ([partie 1.3, page 51](#)). Les résultats expérimentaux obtenus grâce aux mesures SIMS effectuées sur nos échantillons concernant la diffusion de ces alcalins peuvent d'ailleurs être comparés à des calculs thermodynamiques ([partie 1.3.2, page 58](#)). On montrera néanmoins qu'il est nécessaire de prendre en compte l'eau qui peut être adsorbée dans la couche de silice pour pouvoir interpréter fidèlement la concentration en alcalins dans la couche après le recuit et la comparer avec les calculs thermodynamiques ([partie 1.3.3, page 59](#)). Les résultats présentés dans ce sous-chapitre concernant principalement des teneurs en alumine dans la silice comprises entre 0% et 13% (mol), nous terminerons enfin avec une ouverture sur le comportement de couches beaucoup plus riches en Al_2O_3 ([partie 1.3.4, page 64](#)).

1.3.1 Diffusion et stabilisation rapide des alcalins

1.3.1.1 Obtention d'îlots à la surface pour des couches de silice fines

Lors des premières expériences réalisées au début de la thèse sur des couches de silice dont les épaisseurs étaient comprises entre 50 et 100 nm, nous avons remarqué qu'après recuit à 650°C (et ce quel que soit le temps de traitement thermique) de nombreux îlots se formaient à la surface des échantillons. Ces derniers, nettement visibles lors de l'imagerie de la surface par AFM ou MEB comme on peut le voir sur la [Figure 21](#) (milieu), font généralement quelques nanomètres de hauteur pour quelques dizaines de côté au maximum. Ces îlots sont totalement absents avant le recuit ([Figure 21](#) - gauche) et peuvent être retirés après traitement thermique par un simple lavage à l'eau comme on peut également le voir sur la [Figure 21](#) (droite). Il n'est en revanche pas possible de corrélérer leurs densités ou leurs formes par exemple avec la durée du traitement thermique ou l'épaisseur des couches.

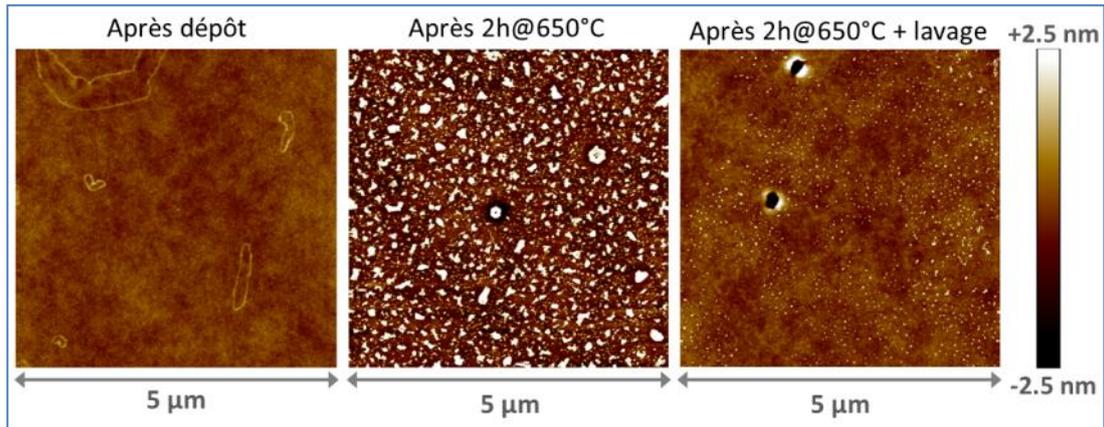


Figure 21 : Images AFM d'une couche de silice pure de 60 nm d'épaisseur déposée sur verre.

Ces flots étant indésirables (car pouvant ajouter des artefacts lors des analyses SIMS que nous souhaitons réaliser sur les échantillons), il a donc été nécessaire de comprendre leur origine pour pouvoir les éviter et ainsi obtenir des surfaces vierges de ces pollutions. Les flots sublimant très facilement sous le faisceau d'électrons pendant l'imagerie de la surface au MEB et pouvant être retirés par un simple lavage à l'eau, cela semble indiquer la présence d'éléments légers comme le sodium. Celui-ci pourrait provenir du substrat de verre qui en contient en grande quantité (Na_2O en masse > 13 %) et migrer vers la surface à travers la couche pour former des carbonates ou des espèces similaires (ex : Na_2CO_3 , Na_2HCO_3 , ...) lors des recuits réalisés sous air.

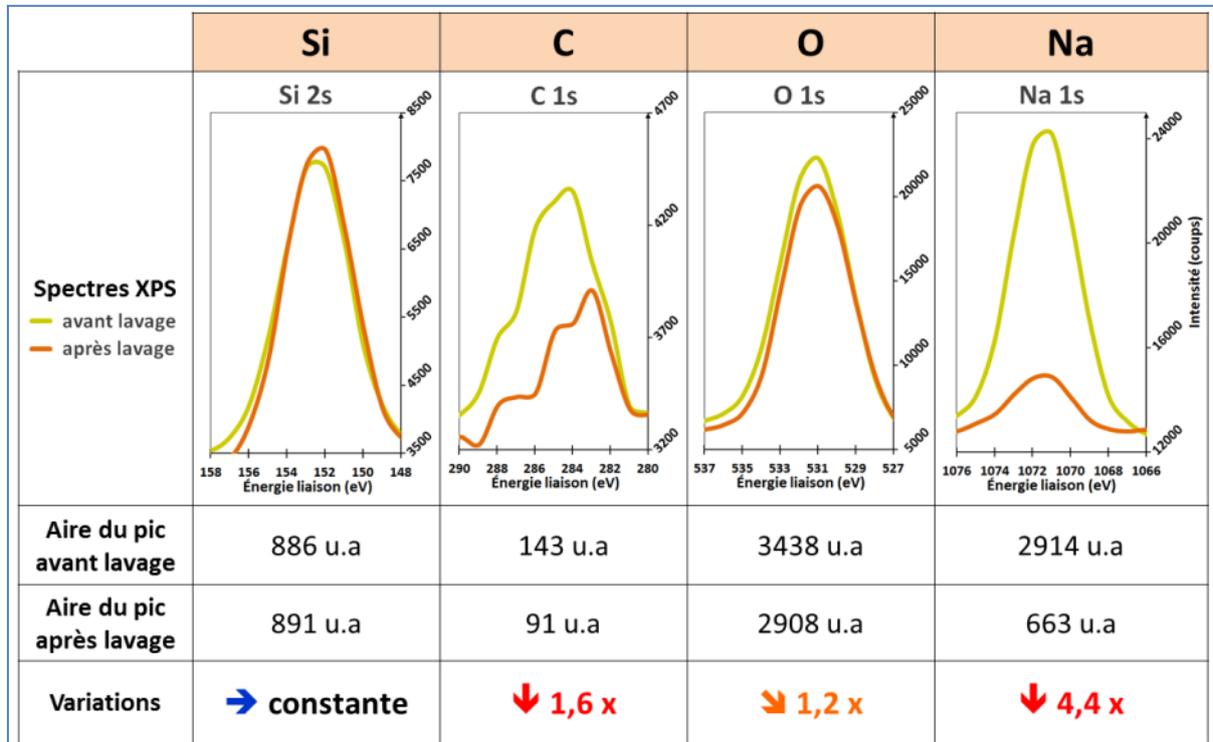


Figure 22 : Evolution de l'aire des pics XPS pour différents éléments avant et après lavage à l'eau D.I d'une couche de silice pure de 60 nm d'épaisseur déposée sur verre après recuit 2h à 650°C (mêmes échantillons que ceux utilisés pour les images AFM de la [Figure 21](#)).

Cette hypothèse est bien confirmée par les analyses XPS de la surface que nous avons effectuées avant et après lavage d'un échantillon recuit 2h à 650°C et qui sont reportées sur la **Figure 22**. On peut y observer notamment que le pic du sodium présent à la surface diminue drastiquement après le lavage et est accompagné dans le même temps d'une baisse de la quantité de carbone. Cela est donc tout à fait en accord avec la formation, majoritairement, d'espèces telles que des carbonates de sodium. Les autres éléments pouvant provenir du verre tels que K, Ca et Mg sont eux en quantités trop faibles avant et après lavage pour pouvoir observer des différences significatives dues au lavage et donc tirer des conclusions quant à leur présence ou non dans ces îlots.

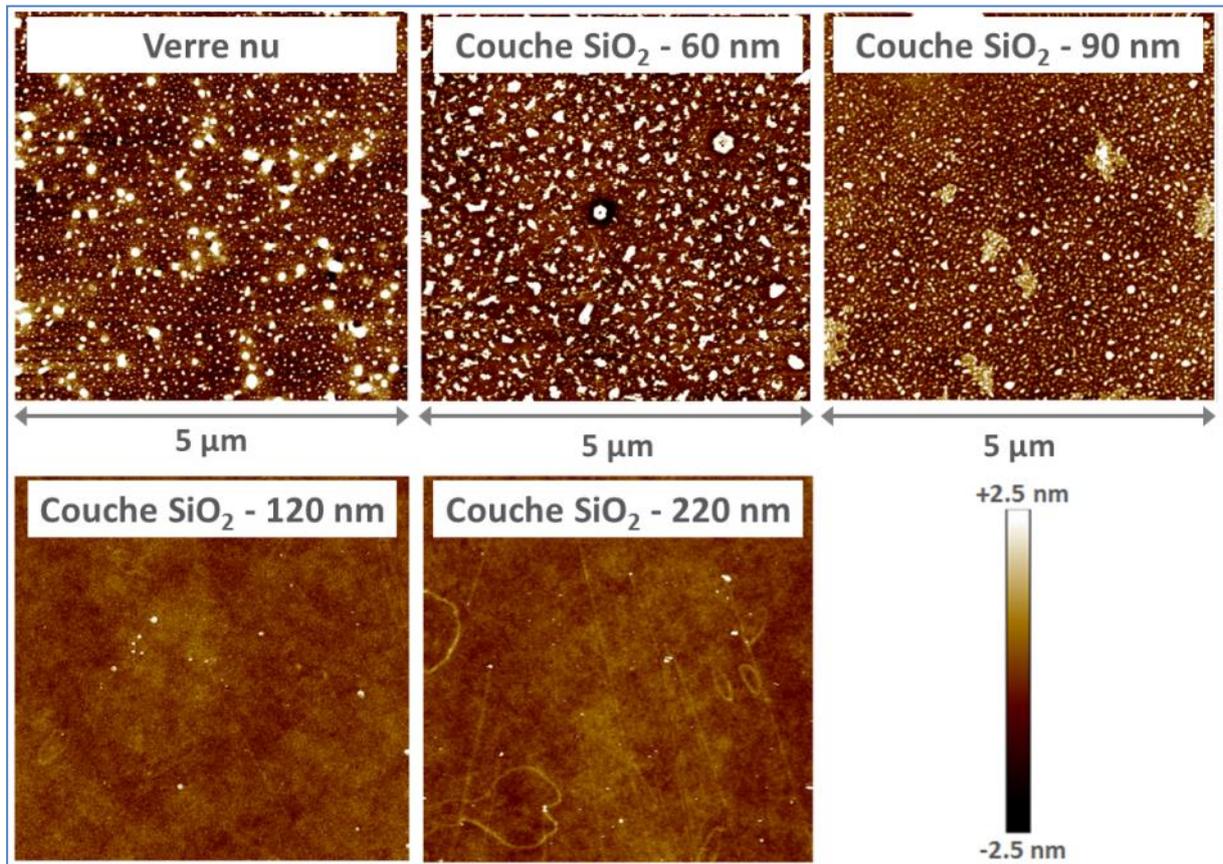


Figure 23 : Images AFM d'un verre nu et de couches de silice pures de différentes épaisseurs après traitement thermique 2h à 650°C sous air.

A ce jour il ne nous a pas été possible de déterminer plus précisément la composition ou la stœchiométrie de ces îlots. Néanmoins nous avons pu remarquer, comme le montrent les images AFM de la **Figure 23**, que la formation d'îlots est significativement diminuée (voire absente) pour des couches de silice dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. La présence d'îlots étant également très importante lors de recuits du verre nu (**Figure 23**), cela confirme une nouvelle fois que ces derniers proviennent de la migration d'espèces comme le sodium à travers la porosité des couches jusqu'à rejoindre la surface des échantillons. On peut donc supposer que lors de la croissance des couches de silice au cours du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, il soit nécessaire d'avoir une épaisseur suffisante (aux alentours de 100 nm) pour refermer la porosité pouvant être « traversante » dans le cas des épaisseurs plus fines. On peut d'ailleurs s'appuyer sur quelques études récentes concernant les porosités fermées ou traversantes de couches amorphes de Si₃N₄ en fonction de l'épaisseur qui peuvent valider cette

hypothèse concernant la porosité de nos couches amorphes de silice (Godinho et al., 2010; Godinho et al., 2012; Barrès et al., 2017).

Afin d'éliminer ces défauts et donc d'éviter des artefacts à la surface lors des analyses SIMS, tous les échantillons dont les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre auront des épaisseurs généralement comprises entre 150 et 250 nm.

1.3.1.2 Influence de la température de recuit sur la diffusion des alcalins

Comme nous avons pu le discuter dans la [partie 1.1](#) de ce chapitre, les phénomènes diffusifs sont activés thermiquement et la vitesse de diffusion des alcalins du verre vers les couches de silice va augmenter avec la température dès lors que cette dernière sera suffisamment élevée pour permettre la mobilité de ces espèces. On peut d'ailleurs le voir sur les profils SIMS du sodium de la [Figure 24](#) puisque la concentration en sodium dans les couches de silice augmente avec la température pour des temps similaires de recuits relativement courts (nettement visible pour 5 min et 15 min de recuit par exemple pour les différentes températures).

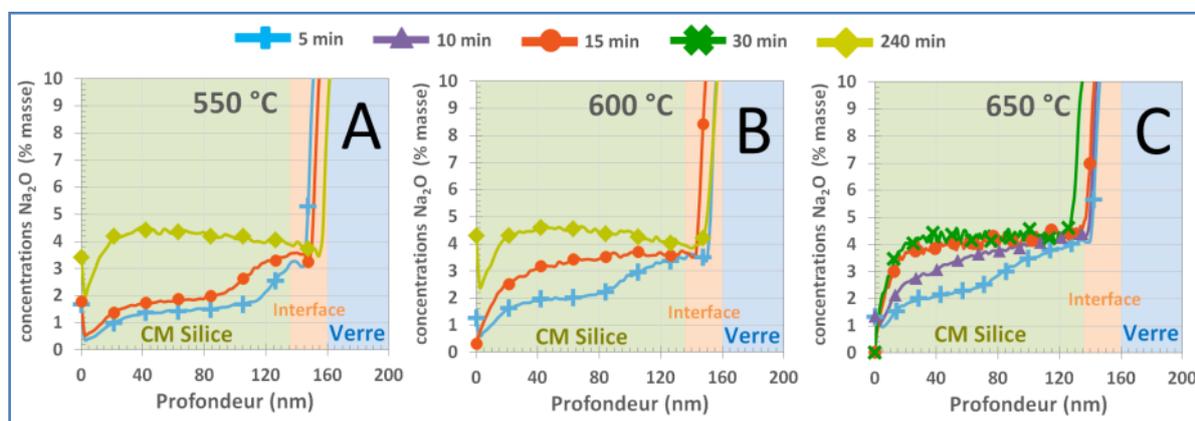


Figure 24 : Profils SIMS de Na₂O pour des couches de silice de 150 nm d'épaisseur dopées Al₂O₃ (4% masse), en fonction du temps de recuit et de la température : A - recuit 550°C, B - recuit 600°C, C - recuit 650°C.

Ces profils montrent également que la concentration en sodium augmente progressivement dans la silice au cours du recuit jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. Pour des traitements thermiques à 650°C par exemple ([Figure 24-C](#)), le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'environ 15 minutes. Ces résultats indiquent donc que la distance de diffusion du sodium en 15 minutes à 650°C est bien supérieure aux 150 nm de la couche de silice. A titre d'exemple, la diffusivité du sodium à 600°C peut être estimée sur la [Figure 24-B](#) étant donné que l'on peut constater que le sodium diffuse sur environ 60 nm proche de l'interface silice/verre entre 5 minutes et 15 minutes de recuit. Pour une distance de 60 nm et un temps de 10 minutes à 600°C, la diffusivité de cet alcalin dans nos couches peut donc être approximée à 6.10^{-18} m²/s. Des études dans de la silice massive rapportent à ce propos des valeurs de diffusivité à 650°C pour cet élément allant de 3.10^{-15} à 3.10^{-11} m²/s (Frischat, 1968; Janke et al., 2000; Tian et al., 2001; Tian & Dieckmann, 2006). Ces grandes différences au niveau de la diffusivité du sodium dans ces études peuvent être attribuées aux teneurs très variables en groupements hydroxyles dans les verres de silice (Tian et al., 2001) selon le procédé d'élaboration utilisé. En effet, il a été montré que la présence de protons H⁺ dans la silice

diminue la mobilité du sodium Na^+ par un effet alcalin mixte (Isard, 1969). Concernant la distance de diffusion du sodium dans nos échantillons, en considérant la diffusivité la plus faible rapportée dans la littérature ($3.10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$) on obtient alors une distance de diffusion de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ en 10 minutes à 650°C , ce qui est bien nettement supérieur à l'épaisseur de nos couches ! L'obtention d'une concentration en sodium équilibrée après 15 minutes à 650°C dans ces couches minces de silice magnétron est donc bien en accord avec les données disponibles dans la littérature.

En abaissant la température, comme le montrent les profils SIMS de la **Figure 24-A et B**, le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre augmente bien comme attendu. Pour des recuits longs (et ce même jusqu'à plusieurs heures), cette concentration en sodium n'augmentera plus dans la silice une fois l'équilibre atteint (**Figure 24-C**). Cette concentration à l'équilibre n'étant de plus pas dépendante de la température, comme on peut le voir sur la **Figure 24** et dans le **Tableau 6**, on peut supposer qu'un équilibre thermodynamique est atteint entre les couches et le verre. Enfin, on peut noter que ces profils SIMS montrent que la concentration en sodium augmente graduellement dans un premier temps au niveau de l'interface silice/verre puis progressivement vers l'interface avec l'air.

Tableau 6 : Concentrations en Na_2O (% massiques) à l'équilibre dans une couche de silice de 150 nm d'épaisseur dopée Al_2O_3 (4% masse) en fonction de la température du traitement thermique. Les valeurs correspondent à la concentration moyenne mesurée sur les profils SIMS de la **Figure 24** entre 40 et 120 nm de profondeur.

	Recuit 550°C	Recuit 600°C	Recuit 700°C
Profil SIMS correspondant	Figure 24-A	Figure 24-B	Figure 24-C
Concentration Na_2O (% massiques)	$4,3 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$

1.3.1.3 Influence du dopage en alumine sur la diffusion de Na^+ et K^+

Comme nous avons pu le voir précédemment, les alcalins diffusent rapidement et s'équilibrent en quelques minutes à 650°C dans toute l'épaisseur de la couche. On peut néanmoins observer une différence significative au niveau de la concentration en alcalins à l'équilibre entre une couche de silice pure et une couche dopée 4% Al_2O_3 en masse. En effet, comme le montrent les profils SIMS (**Figure 25**) de ces deux types de couches après 1h de recuit à 650°C , la concentration en Na_2O dans la couche dopée Al_2O_3 (environ 4% en masse) est environ 40 fois plus élevée que dans la couche non dopée (environ 0,1% en masse). De même, la concentration en potassium dans la couche dopée Al_2O_3 (environ 0,3% en masse) est environ 60 fois plus élevée que dans la couche non dopée (environ 0,005% en masse). Le dopage en aluminium dans la couche de silice a donc clairement une très forte influence sur la diffusion des alcalins et leurs teneurs dans la silice une fois l'équilibre atteint. Pour les alcalino-terreux tels que CaO et MgO en revanche, aucune diffusion du verre vers les couches à 650°C ne peut significativement être mesurée lors des analyses SIMS.

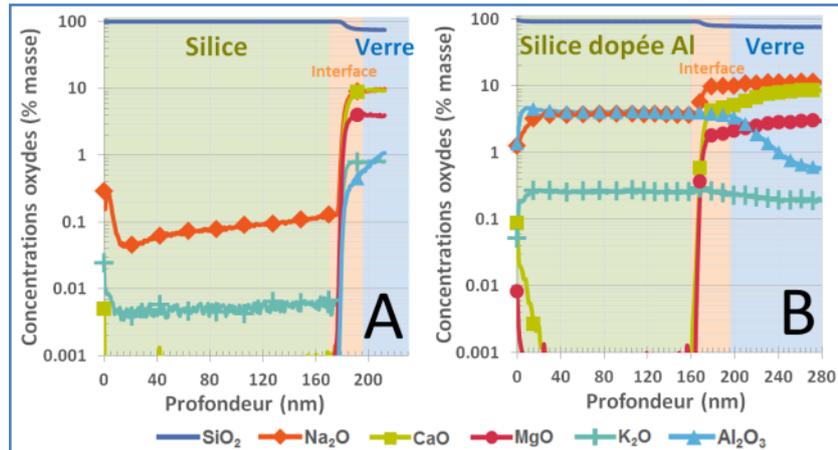


Figure 25 : Profils SIMS de couches minces de silice déposées sur verre : A - SiO₂ pure après recuit 1h à 650°C, B - SiO₂ dopée Al₂O₃ (4% masse) après recuit 1h à 650°C.

Afin d'étudier l'influence de ce dopage sur la diffusion des alcalins, des échantillons avec des teneurs en alumine comprises entre 0 et 13% (% mol) ont été élaborés et recuits à 650°C. Tous les résultats concernant la diffusion du sodium et du potassium (issus des mesures SIMS réalisées sur les échantillons) pour les différents dopages en alumine ont donc été rassemblés sur la **Figure 26** pour les teneurs en sodium à l'équilibre dans la silice et sur la **Figure 27** pour les teneurs en potassium.

L'ensemble de ces données montre que la concentration en alcalins (sodium et potassium) dans la silice dépend clairement de manière affine du dopage en alumine dans cette dernière avec un très bon accord entre les données expérimentales et la modélisation :

$$C_{Na_2O} = 1,47 \times C_{Al_2O_3} + 0,22$$

$$C_{K_2O} = 0,066 \times C_{Al_2O_3} + 0,005$$

avec des coefficients de corrélations respectifs $R^2 = 0,999$ pour Na₂O et $R^2 = 0,997$ pour K₂O. On peut néanmoins remarquer que les teneurs en K₂O sont relativement faibles dans la silice (< 0,3 % mol) alors que les teneurs en Na₂O sont supérieures à celles en Al₂O₃ avec environ 1,5 fois plus d'atomes de sodium que d'atomes d'aluminium dans la silice après le traitement thermique à 650°C. Pour le sodium cette dépendance affine est observée jusqu'à de très fortes teneurs en alumine de l'ordre de 13% mol (**Figure 26**). Pour ces couches riches en alumine, la concentration en Na₂O dans la silice (de l'ordre de 20% en masse) devient alors même supérieure à la concentration en Na₂O dans le substrat de verre (environ 13,5% en masse). Pour le potassium en revanche (**Figure 27**) cette dépendance affine de la concentration à l'équilibre en fonction du dopage n'est plus valable pour les fortes teneurs en alumine. La concentration en K₂O étant relativement faible dans le verre (seulement 0,15% en masse) sa concentration à l'équilibre serait alors environ six fois plus élevée dans la couche que dans le substrat si cette relation affine était toujours vérifiée pour les forts dopages en Al. De telles teneurs en potassium ne sont visiblement pas atteignables dans la silice même pour des recuits de plusieurs heures à 650°C. On peut néanmoins noter à ce propos que le ratio atomique Na/K atteint dans la silice à l'équilibre est tout de même d'environ 25 alors qu'il est supérieur à 200 dans le substrat de verre.

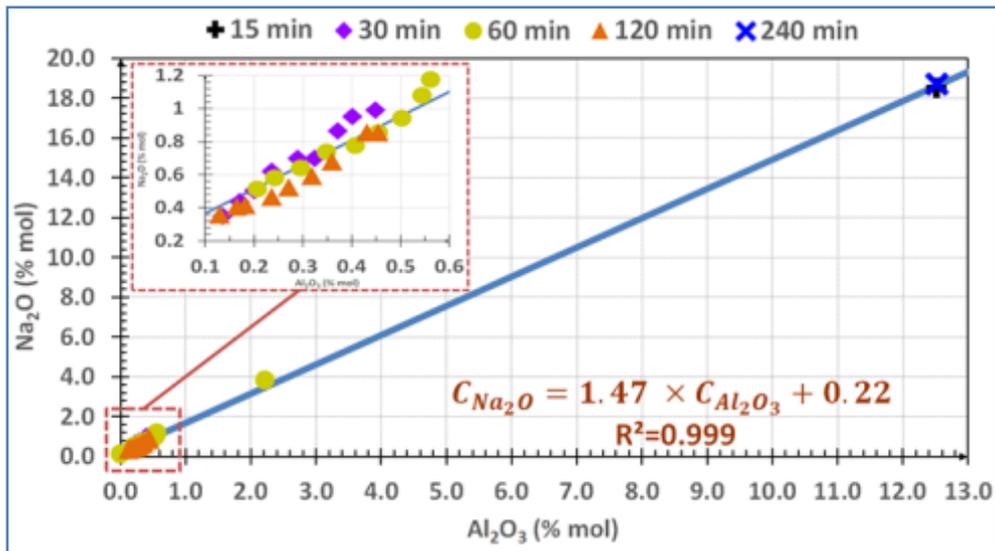


Figure 26 : Concentrations en Na_2O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C pour différents dopages en Al_2O_3 et temps de recuit.

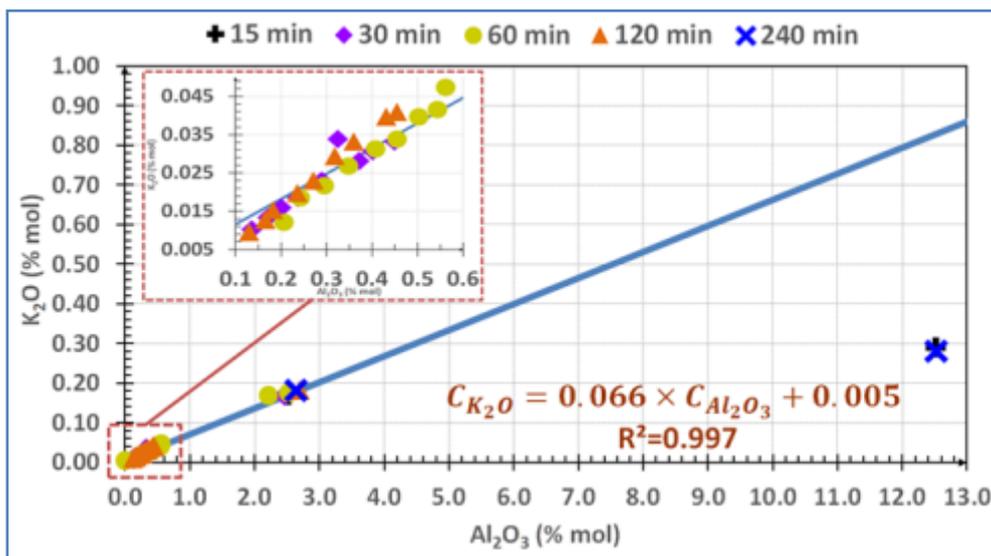


Figure 27 : Concentrations en K_2O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C pour différents dopages en Al_2O_3 et temps de recuit.

Enfin, tous ces résultats confirment une nouvelle fois que les alcalins diffusent rapidement du verre vers la silice à 650°C et que les concentrations sont bien équilibrées après seulement 15 minutes étant donné que tous les points expérimentaux présentent des teneurs en alcalins similaires pour un dopage en aluminium donné (et ce indépendamment du temps de recuit s'il est supérieur ou égal à 15 minutes). Ces espèces doivent donc avoir atteint un équilibre thermodynamique après quelques minutes et leurs potentiels chimiques devraient donc être similaires dans la couche de silice et dans le substrat. En utilisant ces considérations thermodynamiques il doit donc être possible d'expliquer théoriquement la diffusion de ces alcalins.

1.3.2 Diffusion des alcalins dans la silice, comparaisons entre mesures expérimentales et prédictions thermodynamiques

Comme détaillé dans la [partie 1.1.1.3](#), les alcalins diffusent du verre vers la silice jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient équilibrés de part et d'autre de l'interface. Les traitements thermiques étant effectués à température constante, cela revient donc à équilibrer les activités chimiques de chaque élément dans le substrat de verre et la couche de silice. Nous avons donc calculé théoriquement l'activité du sodium dans la silice en fonction de la quantité de sodium ayant diffusé dans la couche et ce pour différents dopages en Al_2O_3 .

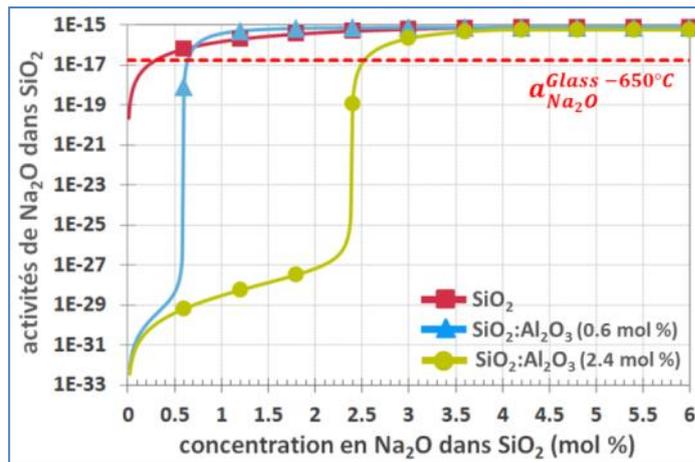


Figure 28 : Activités de Na_2O à 650°C dans la silice en fonction de la concentration en Na_2O provenant de la migration des alcalins du verre vers les couches de silice. Les activités pour une couche pure de silice (■) ou des couches dopées Al_2O_3 (● et ▲) sont tracées sur le graphique. Les pointillés rouges correspondent à l'activité de Na_2O dans le substrat de verre à 650°C .

Les activités ainsi tracées sur la [Figure 28](#) correspondent à celles du sodium « libre » dans le réseau silicaté dans la couche de silice ou le substrat de verre (i.e.: sodium modificateur de réseau et non celui compensateur de charge pour l'aluminium). En effet, lors des calculs thermodynamiques l'aluminium compensé par un sodium est géré sous la forme d'un composé « fictif » de composition AlNaO_2 dont l'activité varie très peu entre la couche et le verre. L'activité de Na_2O « libre » dans la silice en revanche, comme on peut le voir sur la [Figure 28](#), est grandement influencée par le dopage en aluminium.

On peut observer premièrement sur les profils de la [Figure 28](#) que l'introduction d'aluminium dans le réseau silicaté diminue l'activité du sodium, comme observé d'ailleurs expérimentalement dans la littérature (Abdelouhab et al., 2008). Cette baisse d'activité s'explique notamment par le fait que l'ajout d'un élément formateur de réseau tel que l'aluminium conduit à une diminution de la quantité de sodium modificateur de réseau et donc de son activité. La [Figure 28](#) montre également qu'une forte hausse de l'activité du sodium se produit lorsque la concentration molaire en sodium dans la couche atteint celle de l'aluminium. Qualitativement, ce saut d'activité correspond donc à la concentration en sodium nécessaire pour compenser la charge de tous les tétraèdres Al^{3+} . On comprend donc pourquoi l'activité du sodium dans la couche de silice dépend fortement du dopage en aluminium. Théoriquement la diffusion du sodium devrait donc se terminer lorsque l'activité de Na_2O dans la couche de silice est égale à celle du sodium dans le substrat de verre (droite rouge en pointillés sur la [Figure 28](#)). Les concentrations en sodium à l'équilibre dans la silice, obtenues grâce aux profils d'activités comme ceux présentés sur la [Figure 28](#), ont donc été reportées sur la [Figure 29](#) (droite orange) pour des dopages en alumine allant de 0 à 13 % (mol). Comme dans le cas de nos

mesures expérimentales (également reportées sur la **Figure 29** – droite en bleu), une relation affine entre la concentration en Na₂O dans la silice à l'équilibre et le dopage en Al₂O₃ est obtenue avec les calculs thermodynamiques.

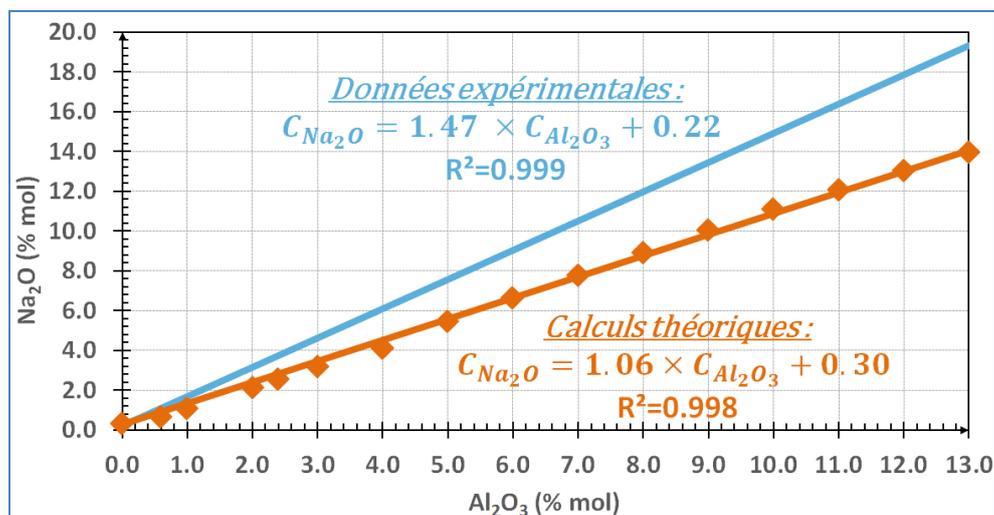


Figure 29 : Comparaison entre données expérimentales et calculs thermodynamiques à partir des activités de la quantité de sodium à l'équilibre dans la silice après traitement thermique à 650°C.

Néanmoins, le ratio atomique Na/Al proche de 1 prédit par les calculs (correspondant uniquement à la quantité de sodium nécessaire pour compenser tous les tétraèdres d'aluminium dans le réseau) est très différent de celui proche de 1,5 obtenu lors des mesures SIMS sur nos échantillons. Le ratio Na/Al obtenu expérimentalement indique donc que dans les couches minces de silice magnétron, 1/3 des ions sodium ne sont pas compensateurs de charge pour l'aluminium, mais modificateurs du réseau silicaté liés à des oxygènes non-pontants.

Les concentrations théoriques déduites de ces calculs thermodynamiques sont donc sous estimées et ne permettent pas en l'état d'interpréter la quantité de sodium obtenue dans nos couches de silice après traitement thermique à 650°C. Notons ici que les calculs que nous avons effectués jusqu'alors ne prennent en compte que la silice, l'alumine et les alcalins. Il est cependant largement rapporté dans la littérature que les verres de silicates (Stolper, 1982; Geotti-Bianchini et al., 1999) ou la silice (Tomozawa, 1985; Davis et al., 1996; Davis & Tomozawa, 1996) contiennent généralement de l'eau dans des proportions qui varient de quelques centaines de ppm jusqu'à plusieurs milliers de ppm selon le procédé d'élaboration du verre. Nous avons donc décidé d'étudier plus en détails l'influence que peut avoir l'eau sur la diffusion des alcalins et s'il est possible de la prendre en compte dans les calculs thermodynamiques pour essayer d'expliquer le rapport Na/Al proche de 1,5 obtenu dans nos échantillons.

1.3.3 Influence de l'eau adsorbée dans la couche de silice sur la diffusion des alcalins

Bien que les quantités dans les verres soient relativement faibles, il est décrit dans la littérature que la présence d'eau sous forme moléculaire ou de groupes hydroxyles (Acocella et al., 1984) peut modifier la structure des aluminosilicates et donc par conséquent influencer sur

l'activité du sodium (Davis & Tomozawa, 1995; Zeng et al., 2000; Robert et al., 2001; X. Xue & Kanzaki, 2007, 2008; Malfait & Xue, 2010). Certains auteurs ont d'ailleurs montrés que la diffusivité du sodium par exemple variait entre 3.10^{-15} et 3.10^{-11} m²/s dans de la silice massive (Frischat, 1968; Janke et al., 2000; Tian et al., 2001; Tian & Dieckmann, 2006). Ces variations significatives sont bien attribuées aux teneurs en eau variables dans la silice qui, produisant des protons H⁺, diminuent la diffusivité du sodium (Tian et al., 2001) par un effet alcalin mixte (Isard, 1969). L'eau présente dans le réseau silicaté, même en si faibles quantités, semble donc pouvoir avoir un impact très important sur la diffusion des alcalins. Il apparaît donc nécessaire de prendre ce paramètre en compte dans les calculs thermodynamiques afin de voir si cela peut permettre d'interpréter les teneurs en alcalins à l'équilibre dans nos couches minces de silice.

Les teneurs en eau rapportées dans la littérature étant relativement variées dans le cas des aluminosilicates massifs, nous avons effectué des mesures ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) au CNBG de Bordeaux sur des échantillons avant recuit afin d'avoir une estimation plus précise pour notre système en particulier. Ces analyses ont été effectuées sur une couche de silice pure, ainsi que des couches dopées 2,4% et 13% Al₂O₃ (% mol) et permettent notamment de doser le proton. Les résultats de ces analyses ERDA, donnés dans le **Tableau 7**, confirment bien la présence de protons dans les couches de silice, mais montrent également que la teneur en proton augmente avec le dopage en aluminium. Les quantités d'H₂O dans le **Tableau 7** sont extrapolées à partir des teneurs en hydrogène mesurées en faisant l'hypothèse que tous les protons sont sous la forme d'eau moléculaire afin d'obtenir des concentrations intégrables dans les calculs thermodynamiques par la suite. Ces résultats ERDA (**Tableau 7**) montrent également que les quantités d'eau dans ces couches minces de silice sont relativement importantes (plusieurs milliers de ppm) par rapport aux valeurs de la littérature dans les aluminosilicates massifs. Contrairement aux verres massifs où l'eau est adsorbée principalement lors de l'élaboration à haute température, dans le cas des couches minces magnétron, l'eau (comme elle est déjà présente avant le traitement thermique) provient donc du dépôt et/ou du stockage des échantillons sous atmosphère ambiante.

Tableau 7 : Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice pure ou des couches de silice dopées Al₂O₃ (en mol) déposées sur un verre plat silico-sodocalcique - avant traitement thermique.

	Silice pure	Silice dopée 2,4%	Silice dopée 13%
H (10¹⁵ at/cm²)	4,9 ± 0,2	5,2 ± 0,2	12,5 ± 0,4
H (% at)	0,40 %	0,40 %	1,40 %
H₂O	~ 0,6 % mol ~ 6000 ppm	~ 0,6 % mol ~ 6000 ppm	~ 2,1 % mol ~ 21000 ppm

En plus de cette eau déjà présente dans les couches de silice dopées alumine avant les recuits, on peut également estimer la quantité d'eau qui peut théoriquement s'adsorber lors des recuits à 650°C. Pour ce faire, nous avons calculé l'équilibre thermodynamique entre deux phases : une phase solide SiO₂-Al₂O₃ et une phase gazeuse (que nous mettons en très large excès pour simuler un volume d'air très grand par rapport au volume de la couche mince) de même

composition que l'air et contenant de l'eau. Les résultats de ces calculs d'équilibres sont donnés sur la **Figure 30** pour trois taux d'humidité relative différents dans l'air.

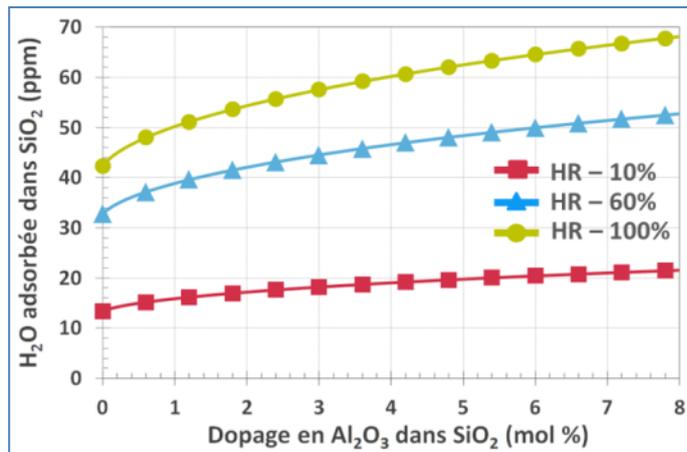


Figure 30 : Quantité d'H₂O adsorbée dans la silice selon le dopage en alumine. Estimations effectuées avec le logiciel Factsage® en laissant s'équilibrer un solide SiO₂-Al₂O₃ à 650°C avec de l'air pour différents taux d'humidité relative (HR).

Les résultats de la **Figure 30** montrent que la quantité d'eau adsorbée lors des recuits à 650°C dépend également de la teneur en alumine dans la silice. Néanmoins, ces quantités comprises approximativement entre 10 et 70 ppm quel que soit le taux d'humidité dans l'air semblent très faibles devant les quantités d'eau déjà contenues dans les couches avant le traitement thermique. L'adsorption d'eau dans les couches semble donc avoir lieu majoritairement lors du dépôt ou du stockage des échantillons.

Ayant maintenant une estimation des quantités d'eau présentes dans les couches de silice dopées alumine, il est possible d'effectuer une nouvelle fois les calculs des activités thermodynamiques du sodium dans la silice mais en ajoutant l'eau dans la composition en plus des autres éléments déjà pris en compte précédemment. Pour les mêmes teneurs en alumine que celles présentées sur la **Figure 28** (page 58 - sans H₂O) on obtient alors les courbes d'activités du sodium de la **Figure 31** en prenant en compte 6000 ppm d'eau par exemple dans la composition.

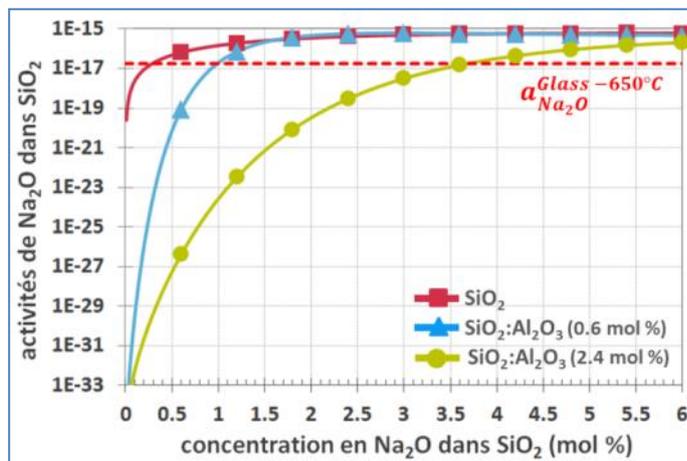


Figure 31 : Activités de Na₂O à 650°C dans la silice en fonction de la concentration en Na₂O provenant de la migration des alcalins du verre vers les couches de silice calculées de la même manière que pour la **Figure 28** mais en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition.

Si l'on compare la **Figure 28** (page 58) et la **Figure 31**, on peut remarquer que l'ajout d'eau dans les calculs n'a aucune influence sur l'activité du sodium dans une couche pure de silice. Pour une couche dopée alumine en revanche l'activité du sodium change de manière très importante quand de l'eau est prise en compte dans la composition. En effet, la **Figure 31** montre que l'évolution de l'activité du sodium est beaucoup plus progressive en présence d'eau

par rapport aux activités tracées sur la **Figure 28** (page 58). L'absence d'un fort saut d'activité lorsque l'eau est prise en compte semble donc montrer une plus grande variété de sites disponibles pour le sodium dans la silice provenant certainement d'une dépolymérisation du réseau silicaté induite par la présence d'eau (Zeng et al., 2000; Robert et al., 2001). La **Figure 31** montre donc clairement l'impact de l'eau sur l'activité du sodium dans les couches de silice dopées alumine. Dans le substrat de verre en revanche, les calculs d'activité du sodium ne sont que très peu impactés par l'ajout de teneurs en eau de l'ordre de quelques centaines de ppm d'H₂O comme celles rapportées dans la littérature pour des verres élaborés par le procédé float (Geotti-Bianchini et al., 1999) :

$$\text{Calculs sans eau adsorbée : } a_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{verre}-650^\circ\text{C}} = 1,8 \cdot 10^{-17}$$

$$\text{Calculs avec 500 ppm d'eau adsorbée : } a_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{verre}-650^\circ\text{C}} = 1,6 \cdot 10^{-17}$$

Par rapport aux premières estimations thermodynamiques réalisées sans prendre en compte l'adsorption d'eau (**Figure 28** - diffusion du sodium jusqu'à atteindre un rapport atomique Na/Al~1), les courbes de la **Figure 31** semblent montrer que la quantité de sodium nécessaire dans la silice pour équilibrer les activités est maintenant bien supérieure. Les quantités de sodium à l'équilibre dans la silice (en fonction du dopage en alumine) estimées grâce aux calculs thermodynamiques sans eau dans la composition de la couche ou en la prenant en compte ont donc été tracées sur la **Figure 32** afin d'être comparées. Comme lors des calculs effectués sans eau, ces résultats montrent qu'une relation affine entre la diffusion du sodium et le dopage en aluminium est obtenue dans les couches de silice, mais avec un coefficient directeur plus élevé. En prenant en compte 6000 ppm d'eau dans les calculs thermodynamiques, un ratio Na/Al à l'équilibre de 1,42 est trouvé, ce qui est en très bon accord avec les données expérimentales (**Figure 26** - ratio de 1,47) obtenues à partir des mesures SIMS.

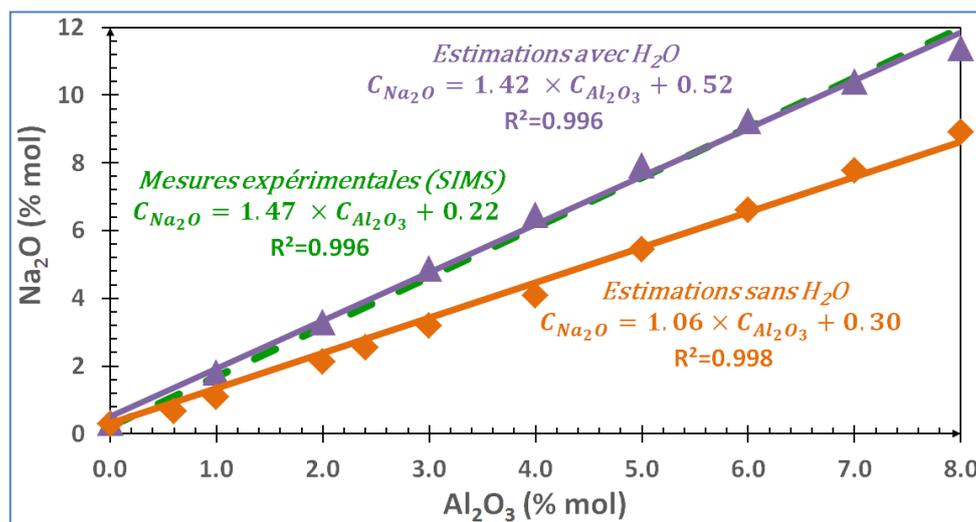


Figure 32 : Calculs thermodynamiques de la quantité de Na₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃. Résultats obtenus grâce aux calculs des activités comme ceux présentés **Figure 28** sans prendre en compte l'eau adsorbée (droite orange) ou **Figure 31** en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition (droite violette). La modélisation des mesures SIMS expérimentales est également rappelée sur ce graphique (droite verte en pointillés).

Nous pouvons donc en conclure qu'une prédiction quantitative de la concentration en sodium à l'équilibre dans la silice après recuit à 650°C peut être obtenue en équilibrant les activités de Na₂O entre la couche et le substrat de verre si l'eau est prise en compte dans les calculs. On peut d'ailleurs ajouter à ce propos que la quantité exacte d'eau dans la couche de silice ou le verre n'a finalement que peu d'impact sur les résultats (récapitulatif des équations de C_{Na_2O} en fonction de $C_{Al_2O_3}$ données dans le **Tableau 8** calculées également pour différents teneurs en eau).

Tableau 8 : Récapitulatif des concentrations en Na₂O dans la silice en fonction de la teneur du dopage en Al₂O₃, obtenues grâce aux mesures SIMS ou aux calculs thermodynamiques.

Données expérimentales – mesures SIMS	$C_{Na_2O} = 1,47 \times C_{Al_2O_3} + 0,22$	$R^2 = 0,999$
Calculs sans H ₂ O	$C_{Na_2O} = 1,06 \times C_{Al_2O_3} + 0,30$	$R^2 = 0,998$
Calculs avec H ₂ O – 100 ppm	$C_{Na_2O} = 1,45 \times C_{Al_2O_3} + 0,24$	$R^2 = 0,997$
Calculs avec H ₂ O – 2000 ppm	$C_{Na_2O} = 1,41 \times C_{Al_2O_3} + 0,39$	$R^2 = 0,997$
Calculs avec H ₂ O – 6000 ppm	$C_{Na_2O} = 1,42 \times C_{Al_2O_3} + 0,52$	$R^2 = 0,996$
Calculs avec H ₂ O – 20000 ppm	$C_{Na_2O} = 1,49 \times C_{Al_2O_3} + 0,32$	$R^2 = 0,986$

La quantité exacte d'eau présente dans les couches n'influent donc que très peu la diffusion des alcalins cela explique également pourquoi nos résultats sont extrêmement reproductibles entre les différents échantillons qui peuvent parfois avoir été déposés sur des bâtis de dépôt différents, élaborés et recuits à plusieurs mois d'intervalle pour certains ou dans des conditions climatiques très différentes.

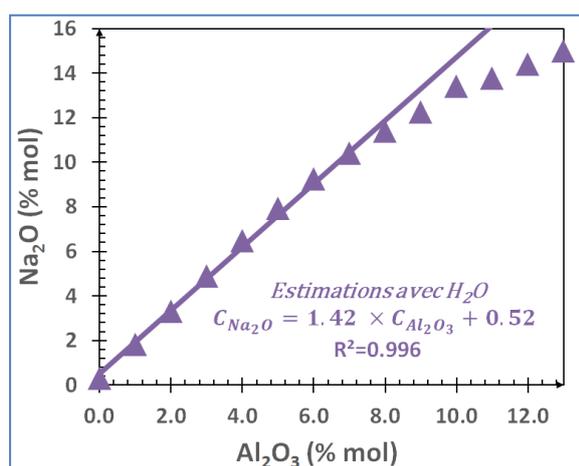


Figure 33 : Calculs thermodynamiques de la quantité de Na₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃. Données identiques à celles de la **Figure 34** en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition mais jusqu'à 13% (mol) de Al₂O₃ dans la silice. La modélisation des résultats par une droite est donc effectuée seulement jusqu'à 8% (mol) Al₂O₃ étant donné que la courbe s'écarte ensuite d'un comportement linéaire.

Enfin, on peut tout de même noter que les calculs thermodynamiques montrent une excellente corrélation avec les données expérimentales jusqu'à des teneurs en alumine de l'ordre de 8% en mol (**Figure 33**). Pour des teneurs en alumine plus importantes, comme celles atteintes expérimentalement (**Figure 26 – page 57** – environ 13% en mol), la concentration en Na₂O à l'équilibre obtenue par les calculs s'écarte clairement des mesures SIMS. De la séparation de phases pouvant avoir lieu dans le système ternaire SiO₂-Al₂O₃-Na₂O (MacDowell & Beall,

1969; O. V. Mazurin et al., 1970; Risbud & Pask, 1977) pour de telles concentrations en alumine et cette dernière n'étant pas prise en compte dans ces calculs, il est possible que cela explique cette différence.

1.3.4 Tests pour des compositions plus riches en alumine

Afin d'étudier si cette relation affine entre le dopage en alumine dans la silice et la diffusion des alcalins est toujours vérifiée pour de fortes teneurs en alumine (supérieures à 20% en masse), des échantillons avec un gradient de composition allant de 35% à 80% en masse d' Al_2O_3 ont été élaborés par co-déposition avec deux cibles. Après avoir subi le traitement thermique standard à 650°C, tous les échantillons ont montré lors des analyses la présence de bulles ainsi qu'un phénomène de plissage au niveau de la surface avec des tailles caractéristiques de l'ordre du μm comme on peut le voir sur la **Figure 35**. Les analyses SIMS nécessitant que la surface des échantillons soit bien plan afin de ne pas créer d'artefacts lors des mesures, il n'a donc pas été possible d'étudier ces échantillons riches en alumine avec cette technique.

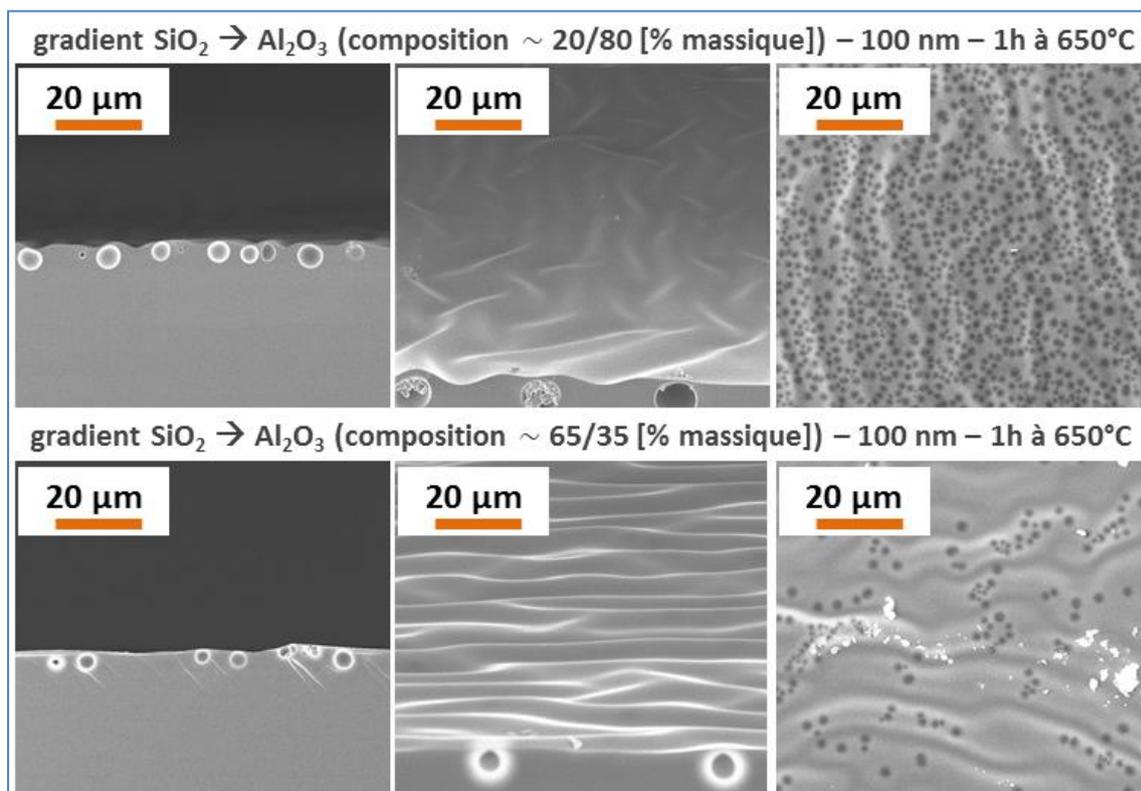


Figure 35 : Images MEB (de gauche à droite : vue en tranche – vue inclinée – vue du dessus) d'un gradient de composition dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 100nm d'épaisseur qui montrent la formation de bulles et d'un plissage après recuit 1h à 650°C dépendant fortement de la teneur en Al_2O_3 .

Outre la diffusion des espèces entre le verre et les couches qui n'a donc malheureusement pas pu être étudiée pour ces fortes teneurs en Al_2O_3 , un effet de l'alumine semble également visible sur ces phénomènes de bullage et plissage. En effet, concernant le plissage de la surface, ce dernier semble plus prononcé dans la partie la moins riche en alumine

(environ 35%) avec des plis de 5 μm de large et 1-2 μm de haut environ. Le plissage pour le côté le plus riche en Al_2O_3 semble lui légèrement plus fin, mais tous deux possèdent une orientation privilégiée (à 90° sur les images MEB de la **Figure 35**, mais provenant potentiellement d'une orientation différente des échantillons dans le microscope lors de l'analyse plutôt que d'un changement d'orientation le long du gradient lui-même). Ce plissage provient certainement d'une différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat qui est lui au-dessus de sa température de transition vitreuse lors du recuit à 650°C et la couche de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui elle est bien en-dessous de sa Tg. Le coefficient d'expansion thermique de la couche doit donc certainement varier en fonction de la teneur en alumine ce qui pourrait expliquer cette différence de plissage entre les deux côtés du gradient (35% ou 80% Al_2O_3). La Tg du verre étant dépassée mais pas celle de la couche lors du traitement thermique, ce phénomène est donc certainement comparable au plissage observé entre un substrat mou et une couche mince rigide (Brau et al., 2013; Jin et al., 2015).

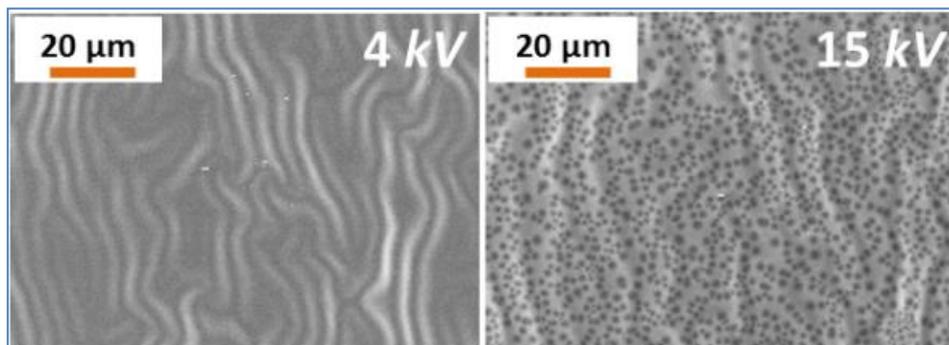


Figure 36 : Images MEB à deux tensions différentes (gauche – 4 kV et droite – 15 kV) de la surface du gradient $\text{SiO}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3$ de 100nm d'épaisseur pour une composition 20/80 (% massique) environ après recuit 1h à 650°C .

Concernant la formation de bulles lors du recuit de ces échantillons, on peut observer sur la **Figure 35** que la teneur en alumine semble également avoir un fort impact sur ce phénomène. Si la taille des bulles semble plutôt similaire de part et d'autre de l'échantillon (diamètres des bulles aux alentours de 3 à 5 μm après 1h à 650°C), la densité de ces dernières est nettement plus élevée du côté du gradient le plus riche en Al_2O_3 . De plus, on peut distinguer sur les images MEB en tranche (**Figure 35**) que ces bulles semblent être situées à l'interface entre le verre et la couche d'épaisseur 100 nm environ. Cela est d'ailleurs bien confirmé par les images MEB de la surface à deux tensions différentes visibles sur la **Figure 36**. En effet, lorsque la tension est diminuée à 4 kV, la poire d'interaction formée par les électrons est réduite et la surface de l'échantillon peut être observée sans distinguer de bulles. A 15 kV la profondeur sondée étant plus importante on retrouve bien la présence des bulles situées donc sous la surface. Différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'apparition de ces bulles dans les échantillons avec des couches contenant de fortes teneurs en alumine :

- les bulles peuvent provenir du verre lors du recuit à 650°C à cause d'une désolubilisation des gaz piégés dans le verre lors de l'augmentation de température. Des bulles de gaz tels que SO_2 par exemple (sulfates utilisés comme affinant pour la fusion du verre) pourraient alors remonter vers la surface et être bloquées par la

couche (Beerkens, 2006). La différence de densité de bulles le long du gradient pourrait alors s'expliquer par une influence de l'alumine sur la porosité des couches ;

- les bulles peuvent également provenir de l'eau adsorbée à la surface du verre, transformée en bulles de dioxygène par exemple lors du recuit à 650°C et piégées de la même manière que précédemment par la couche de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- les bulles peuvent provenir d'une réaction d'oxydo-réduction entre les espèces présentes à la surface du verre (Sn, Fe, etc...) et celles dans la couche telles que l'aluminium d'où la dépendance de la densité des bulles avec la teneur en alumine.

Ces différentes hypothèses concernant ces phénomènes n'ont néanmoins pas pu être explorées plus en détails au cours de cette thèse. Cette thématique étant cependant d'un intérêt notable pour notre laboratoire une étude est actuellement en cours sur le sujet.

BILAN

Lorsque des traitements thermiques au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat sont effectués, une migration très rapide des alcalins est observée du verre vers les couches de silice. A 650°C par exemple, 15 minutes seulement sont nécessaires pour la thermalisation de l'échantillon (introduit à température ambiante) et la diffusion rapide des alcalins jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. Pour des temps de recuit supérieurs à 15 min à 650°C, la concentration en alcalins n'augmentera donc plus dans la silice et ce même si le traitement thermique dure plusieurs heures.

Nous avons pu montrer expérimentalement que la concentration en alcalins (sodium et potassium) à l'équilibre dans la silice dépend de manière affine du dopage en aluminium, et ce pour des dopages allant au moins jusqu'à 13% (mol) d' Al_2O_3 . Pour le sodium par exemple, un ratio atomique Na/Al proche de 1,5 est atteint à l'équilibre. Un ratio atomique Na/Al de l'ordre de 1 pouvant normalement être attendu en considérant que chaque tétraèdre d'aluminium dans le réseau silicaté nécessite d'être compensé par un atome de sodium, nous avons pu mettre en évidence qu'un ratio proche de 1,5 peut être expliqué uniquement si l'eau est prise en compte dans les calculs consistant à équilibrer les activités thermodynamiques du sodium entre la couche mince de silice et le substrat de verre.

1.4 Diffusion des alcalins dans la silice : mécanisme et influence sur la structure de la couche

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Dans ce sous-chapitre nous montrerons que lors des traitements thermiques à 650°C la diffusion des alcalins se fait pas avec des mécanismes semblables à ceux rapportés dans la littérature pour les aluminosilicates massifs. Nous détaillerons donc dans un premier temps ([partie 1.4.1, page 67](#)) ces mécanismes permettant la diffusion des alcalins du verre vers la couche. Ces mécanismes discutés, nous nous attacherons à interpréter le rôle des alcalins sur la structure du réseau silicaté et en particulier l'impact d'un ratio atomique Na/Al d'environ 1,5 sur la température de transition vitreuse de la couche de silice ([partie 1.4.2, page 69](#)).

1.4.1 Mécanisme de diffusion des alcalins dans les couches de silice

Dans le cas des verres d'aluminosilicates massifs contenant Na₂O et/ou K₂O, les phénomènes d'interdiffusion sont majoritairement pilotés par des échanges impliquant SiO₂ et Al₂O₃ avec les alcalins (Trial & Spera, 1994; S. Chakraborty et al., 1995a, 1995b; Mungall et al., 1998). Si des mécanismes similaires avaient lieu lors de la diffusion rapide des alcalins du verre vers les couches de silice, une diffusion de SiO₂ et/ou Al₂O₃ devrait être observée dans le sens opposé (de la couche vers le verre). Cependant, nous avons pu remarquer que le ratio atomique des éléments Si/Al et leurs concentrations restent constants dans la couche de silice au cours de la diffusion des alcalins dans nos échantillons (comme schématisé sur la [Figure 37](#) – flèches pointillées en orange). Nous pouvons donc en conclure que les alcalins diffusent du verre vers la silice en diluant la couche sans entraîner de déplacement des formateurs de réseau tels que Si et Al dans le sens opposé.

La neutralité des charges devant être conservée entre le verre et la couche de silice, la diffusion des alcalins est nécessairement accompagnée par la diffusion d'une espèce négative du verre vers la silice ou par la contre-diffusion d'une espèce positive dans le sens opposé. Le substrat de verre et les couches contenant tous les deux de l'eau dans des quantités non négligeables (comme nous avons pu le montrer dans la [partie 1.3.3](#) grâce aux mesures ERDA notamment) pouvant notamment être sous la forme de groupements hydroxyles, ces derniers peuvent facilement libérer des protons H⁺ (Mahadevan & Garofalini, 2008). C'est pourquoi différents auteurs (Araujo & Fehlner, 1996; Janke et al., 2000) avancent l'hypothèse que la diffusion des alcalins du verre vers la couche de silice est accompagnée par une contre-diffusion

de protons dans le sens opposé pour conserver l'électro-neutralité. Cette hypothèse semble bien se confirmer dans le cas de nos échantillons étant donné que les mesures ERDA effectuées avant et après recuit à 650°C indiquent, comme on peut le voir dans le **Tableau 9**, que la quantité de protons dans la couche diminue drastiquement après le traitement thermique.

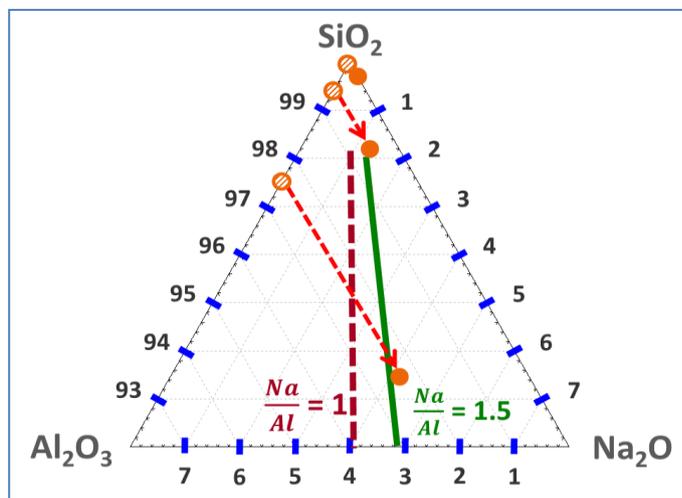


Figure 37 : Agrandissement du diagramme de phase dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ entre 92% et 100% de SiO_2 (% mol). Les ronds vides correspondent aux couches de silice avant traitement thermique et les ronds pleins correspondent aux compositions après diffusion des alcalins. Les flèches oranges en pointillées représentent la diffusion du sodium en conservant un ratio Si/Al constant dans la couche de silice.

Tableau 9: Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice pure ou des couches de silice dopées Al_2O_3 (en mol) déposées sur un verre silico-sodocalcique - mesures effectuées avant traitement thermique et après 30 min à 650°C.

	Silice pure	Silice dopée 2,4%	Silice dopée 13%
H (% at) – avant recuit	0,40 %	0,40 %	1,40 %
H (% at) – après recuit	< 0,10 %	< 0,10 %	0,40 %

Néanmoins, ces mesures ne permettent pas de confirmer à elles seules le sens de diffusion des protons. En effet, ces analyses ERDA indiquent uniquement que la quantité diminue dans la silice, mais cela pourrait correspondre à de la diffusion des protons de la couche vers le verre, mais également à une évaporation de d'eau dans l'atmosphère lors du traitement thermique. Afin d'écartier cette seconde hypothèse, des profils SIMS ont été réalisés dans des conditions permettant de mesurer l'hydrogène (sans pouvoir le quantifier néanmoins, mais permettant tout de même de faire des comparaisons qualitatives entre les échantillons analysés simultanément). La diffusion du sodium et du proton étant tellement rapide à 650°C, les profils de Na^+ et H^+ sont déjà quasiment plats sur toute l'épaisseur de la couche de silice après 5 minutes de recuit, ce qui ne nous permet pas d'en extraire des informations. Il a donc été nécessaire, comme on peut le voir sur la **Figure 38**, de diminuer la température du traitement thermique à 550°C pour pouvoir observer des variations au niveau des profils du proton. A cette température, les profils SIMS de la **Figure 38** confirment bien que l'augmentation de la teneur en sodium dans la couche de silice proche de l'interface silice/verre est accompagnée par une diminution du signal du proton dans la même région. Le décalage progressif de cet échange sodium-proton de l'interface silice/verre vers la surface de l'échantillon est d'ailleurs bien visible pour les deux temps recuits (5min et 15min à 550°C).

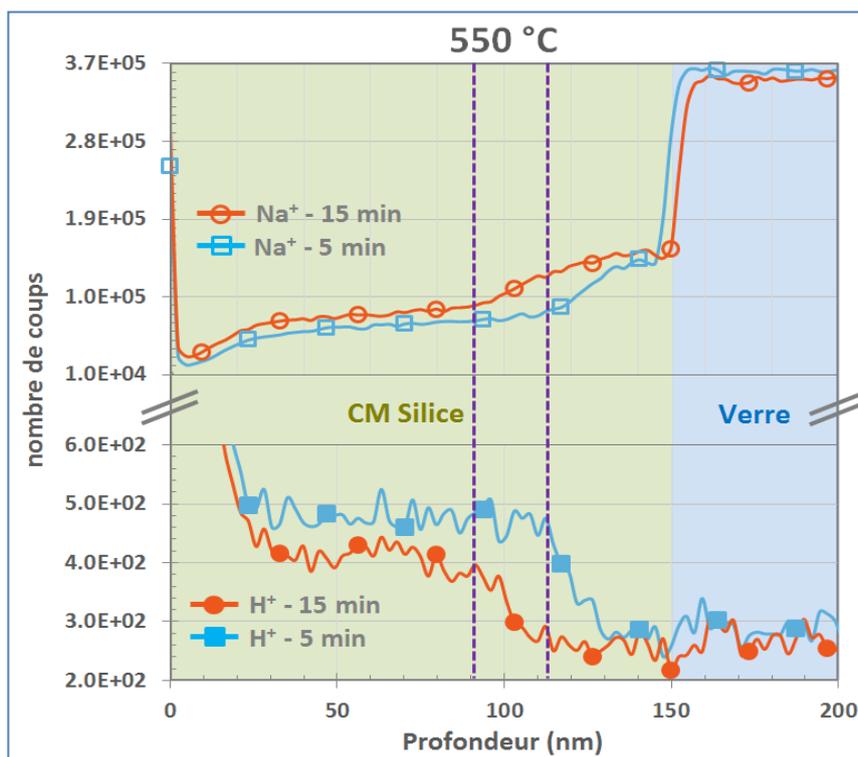


Figure 38 : Profils SIMS de Na⁺ et H⁺ en nombre de coups pour une couche de silice dopée 4% Al₂O₃ (% massique) après 5 min et 15 min à 650°C.

Contrairement aux verres massifs où la diffusion des alcalins fait intervenir un déplacement de formateurs de réseaux, nous pouvons donc conclure à la lumière de ces différentes analyses que la diffusion des alcalins du verre vers les couches de silice, pilotée par les gradients de potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface, se fait grâce à une contre-diffusion de protons pour assurer l'électro-neutralité. On peut cependant observer que les quantités de protons mesurées par ERDA dans les couches avant recuit (**Tableau 9**) ne suffisent pas à compenser la charge de tout le sodium retrouvé dans la silice à l'équilibre. Nous avons cependant montré que de l'eau peut continuer de s'adsorber dans les couches lors du recuit sous air à 650°C (**Figure 30**). On peut alors supposer qu'un équilibre dynamique se forme à la surface des échantillons lors du traitement thermique pour que de l'eau soit adsorbée au fur et à mesure dans la couche de silice afin d'apporter la quantité de protons nécessaire à la diffusion du sodium.

1.4.2 Influence des alcalins sur la T_g de la silice

Comme nous avons pu le voir dans la **partie 1.1.2.1**, les alcalins peuvent jouer deux rôles différents dans le réseau silicaté. En présence d'aluminium ces derniers seront compensateurs de charges pour les unités Al³⁺, tandis qu'une fois la compensation complète, les alcalins en excès seront modificateurs de réseau et conduiront à une dépolymérisation de la structure. Cette création d'oxygènes non pontants par les alcalins modificateurs de réseau impactera donc directement les propriétés telles que la viscosité ou la température de transition vitreuse lors du traitement thermique. Il est donc possible de relier directement le ratio atomique Na/Al après équilibre dans nos couches de silice dopées alumine avec ces propriétés.

Comme on peut le voir sur la **Figure 39** pour une couche de silice dopée 2,4% (mol) Al_2O_3 par exemple, deux régimes sont principalement observés au niveau de l'évolution de la T_g lors de la diffusion du sodium dans la couche : une diminution relativement faible dans un premier temps jusqu'à ce que toutes les unités Al^{3+} soient compensées, puis une chute extrêmement marquée lorsque du sodium modificateur de réseau commence à apparaître dans la silice. Pour une couche de silice dopée 2,4% (mol) Al_2O_3 , une fois que le Na_2O est équilibré (à environ 3,6% en mol si $\text{Na}/\text{Al}=1,5$), on peut observer (**Figure 39**) que le sodium modificateur réseau doit conduire à une diminution de la T_g d'au moins 500°C par rapport à la T_g avant le traitement thermique située aux alentours de 1200°C. Ces estimations de la T_g dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ réalisées en utilisant le modèle de Priven-2000 (Priven, 2004) sont d'ailleurs complètement en accord avec les mesures de viscosité effectuées par Le Losq et al. (Le Losq et al., 2014). En effet, les mesures expérimentales de ces derniers donnent une T_g aux alentours de 600°C pour un aluminosilicate massif dont le ratio atomique Na/Al de 1,8 est proche de celui dans nos couches de silice.

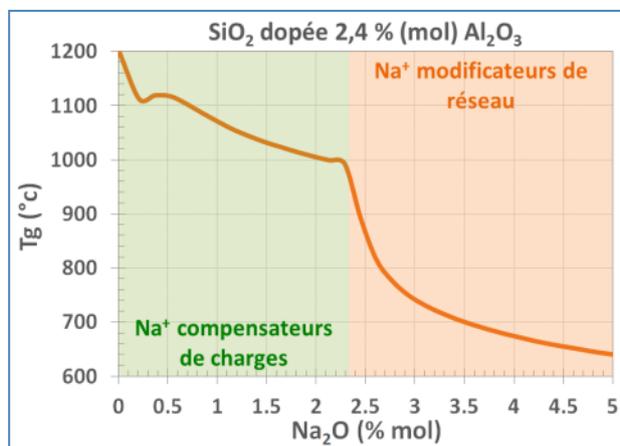


Figure 39 : Estimations de la T_g d'une couche de silice dopée 2,4 % (mol) Al_2O_3 en fonction de la quantité de sodium dans la couche après diffusion. Calculs effectués avec la base de données SciGlass® grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004).

Nous pouvons donc en conclure qu'après quelques minutes à 650°C, une fois que les alcalins se sont équilibrés dans la silice, la T_g de la couche (lorsque celle-ci est dopée avec 2,4% en mol d' Al_2O_3) devient alors très proche de la température du traitement thermique. Pour ces couches dopées alumine, des phénomènes diffusifs impliquant des alcalino-terreux tels que CaO et MgO ou des formateurs de réseau tels que SiO_2 et Al_2O_3 peuvent donc être envisagés si les recuits sont suffisamment longs. Pour des couches de silice pures en revanche, comme on peut le voir sur la **Figure 40-A** (où la T_g après diffusion des alcalins est donnée en fonction du dopage en alumine), la teneur en Na_2O étant uniquement de 0,2% (mol) au maximum, la T_g de la couche reste tout de même environ 200°C au-dessus de la température du traitement thermique. De l'interdiffusion mettant en jeu des formateurs de réseau tels que Si et Al semble donc difficilement envisageable lors de recuits longs pour des couches pures de silice ou très faiblement dopées alumine.

Ces mêmes considérations peuvent également être exprimées plus généralement en termes de viscosités grâce à la **Figure 41**. Pour une couche de silice dopée 2,4% en mol d' Al_2O_3 , on constate que la viscosité est de l'ordre de 10^{12} Pa.s après la diffusion des alcalins (qui est la viscosité typique d'un verre à la transition vitreuse). La viscosité du substrat de verre étant inférieure à 10^{12} Pa.s à 650°C, de la mobilité des formateurs de réseaux entre la couche de silice et le verre silico-sodocalcique peut donc être envisagée pour des recuits suffisamment longs. Pour une couche pure de silice en revanche, on constate que la viscosité est de 10^{18} Pa.s environ

après la diffusion des alcalins, ce qui est plus de six ordres de grandeur au-dessus de la viscosité au voisinage de la Tg. De l'interdiffusion des modificateurs de réseau Si et Al entre la couche et le substrat semble donc impossible dans ce cas.

Enfin, on peut tout de même noter grâce à la **Figure 40-B**, que si le sodium diffusait uniquement pour compenser l'aluminium dans le réseau silicaté (ratio atomique Na/Al proche de 1 après diffusion des alcalins) la Tg de la silice lors des recuits à 650°C serait toujours aux alentours de 800°C quel que soit le dopage en aluminium, soit nettement au-dessus de la température du recuit. Le fait que le ratio Na/Al soit d'environ 1,5 dans nos couches indique donc qu'un comportement différent devrait être observé entre une couche pure de silice et une couche de silice dopée 2,4% (mol) alumine.

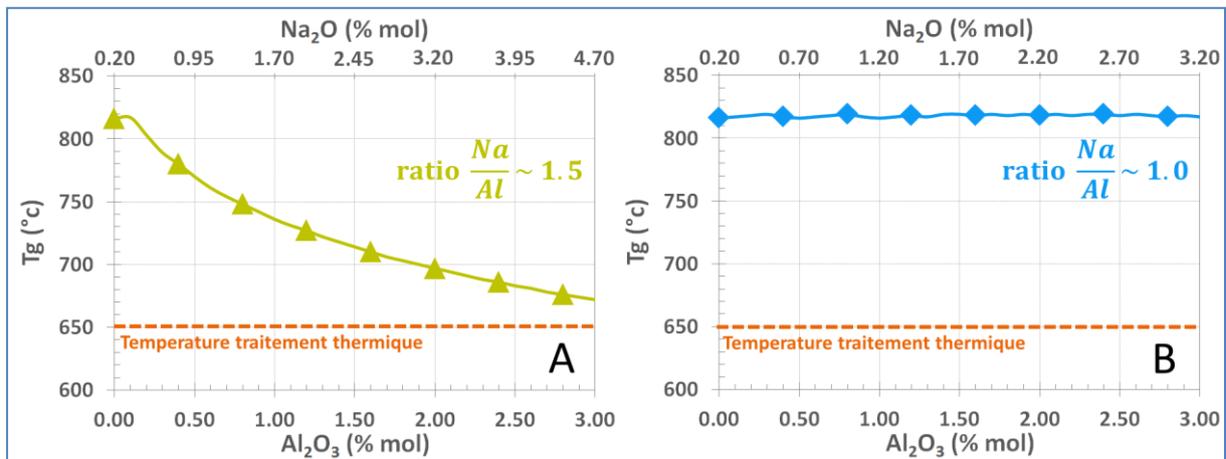


Figure 40 : Estimations de la Tg d'une couche de silice en fonction du dopage en Al₂O₃, effectuées grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004) pour deux ratios Na/Al différents : A - Na/Al ~1,5 et B - Na/Al ~1,0 après diffusion des alcalins du verre vers la silice à 650°C.

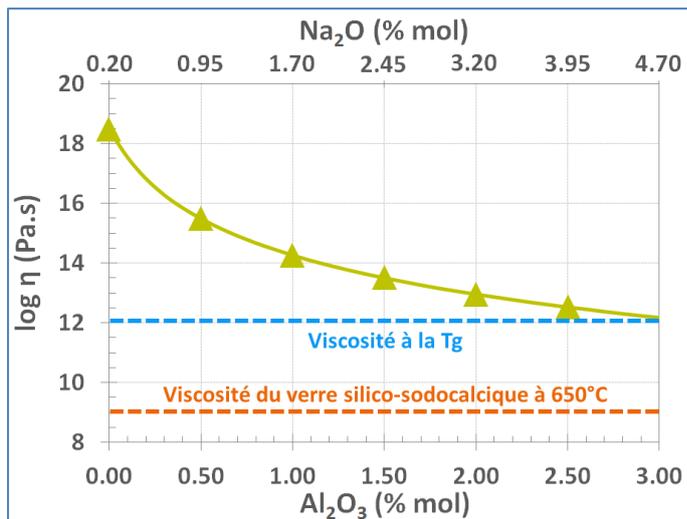


Figure 41 : Estimations de la viscosité d'une couche de silice à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃, effectuées grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004) pour un ratio Na/Al ~1,5 après diffusion des alcalins du verre vers la silice.

BILAN

Lors des premières minutes du traitement thermique à 650°C, la diffusion rapide des alcalins n'est pas accompagnée par une diffusion d'espèces telles que SiO₂ et Al₂O₃ comme dans les aluminosilicates massifs. En revanche, nous avons pu montrer notamment grâce aux analyses SIMS et ERDA que l'électro-neutralité entre la couche et le substrat est maintenue grâce à une contre-diffusion de protons dans le sens opposé aux alcalins. La quantité de protons n'étant néanmoins pas tout à fait suffisante dans les couches de silice avant recuit pour réussir à compenser les teneurs en alcalins après diffusion, nous avançons l'hypothèse qu'un équilibre se forme avec l'atmosphère lors des traitements thermiques sous air pour permettre l'apport de la quantité de protons nécessaire à la compensation des charges.

Un ratio atomique Na/Al proche de 1,5 étant obtenu après équilibre, la diffusion des alcalins entraîne donc de fortes modifications au niveau du réseau silicaté notamment en raison de la présence d'une part importante d'alcalins modificateurs de réseau. Ces derniers conduisent alors à une baisse significative de la Tg des couches et ce jusqu'à parfois plusieurs centaines de degrés. Pour les couches de silice pures la Tg restera environ 200°C au-dessus de la température du recuit, mais à partir d'un certain dopage en alumine des Tg proches de la température du traitement thermique peuvent être atteintes. Des phénomènes diffusifs différents pour les recuits longs à 650°C doivent donc pouvoir être observés en fonction du dopage en alumine et seront présentés dans le sous-chapitre à venir.

1.5 Homogénéisation lente des couches de silice avec le substrat de verre

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Suite à la diffusion rapide des alcalins du verre vers les couches de SiO_2 , conduisant à la baisse de la viscosité de la couche de silice, un phénomène lent d'homogénéisation est systématiquement observé entre le substrat et les couches pour des temps de recuit longs. Nous commencerons donc par étudier dans ce sous-chapitre la cinétique de ce phénomène, notamment en fonction du dopage en aluminium ([partie 1.5.1, page 73](#)). Nous verrons ensuite qu'il est possible d'utiliser un modèle basé sur les contrastes de viscosités entre les couches et le substrat pour expliquer ces phénomènes diffusifs lents entre un verre et une couche mince qui semblent pourtant différents entre une couche de silice pure et une couche de silice dopée alumine ([partie 1.5.2, page 75](#)). Enfin, nous discuterons plus particulièrement les échanges du type interdiffusion qui semblent avoir lieu à 650°C entre une couche de silice dopée alumine et le substrat de verre ([partie 1.5.3, page 84](#)).

1.5.1 Décalage de l'interface silice/verre pendant le recuit à 650°C

Lors des traitements thermiques à 650°C de couches minces de silice pures ou dopées alumine déposées sur verre, nous avons pu remarquer que lors des recuits longs il devenait impossible de distinguer l'interface silice/verre lors de l'observation des échantillons sur la tranche au MEB comme on peut le voir sur la [Figure 42](#).

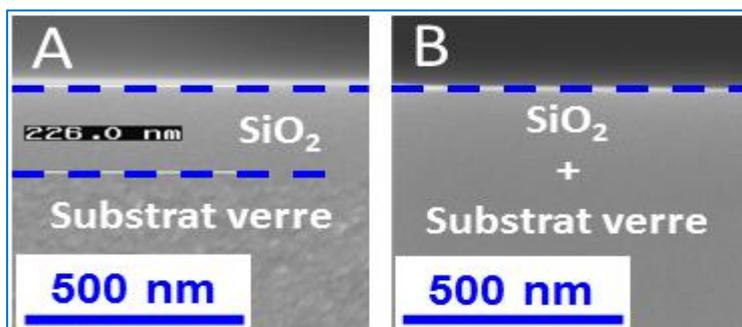


Figure 42 : Images MEB (vue en tranche) d'une couche de silice de 220nm d'épaisseur déposée sur verre avant recuit (A) et après 2h à 650°C (B).

Ces observations au MEB semblent donc indiquer qu'un phénomène d'homogénéisation entre la couche de silice et le substrat a lieu pour des temps de recuits longs en plus de la diffusion rapide des alcalins. Cela est d'ailleurs bien confirmé par les profils SIMS de SiO_2 tracés sur la [Figure 43](#), puisqu'un décalage progressif de l'interface SiO_2 /verre est visible au fur et à

mesure du recuit à 650°C que ce soit pour la couche de silice pure ou dopée Al_2O_3 . On remarque néanmoins que ce décalage est nettement plus rapide pour la couche dopée 4% alumine (% massique) que pour la couche de silice pure. Le dopage en alumine semble donc également avoir une forte influence sur ce phénomène.

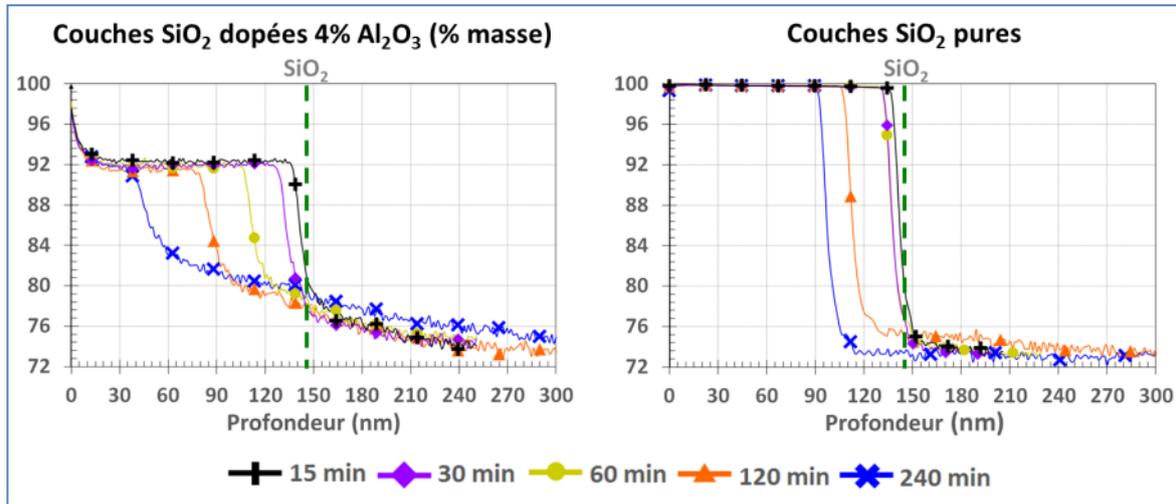


Figure 43 : Profils SIMS de SiO_2 pour des couches de 150 nm d'épaisseurs dopées Al_2O_3 (gauche) ou pures (droite) pour différents temps de recuit à 650°C. Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes et les traits en pointillés vert correspondent à la position de l'interface avant le traitement thermique.

Afin d'étudier l'influence de l'aluminium sur la vitesse d'homogénéisation silice/verre, nous avons donc tracé à l'aide des profils SIMS le décalage de l'interface à 650°C pour différentes teneurs en alumine comme on peut le voir sur la **Figure 44**. Le décalage de l'interface est suivi notamment grâce au pic de l'étain marquant la position de l'interface avant le recuit comme détaillé dans la **partie 1.2.4.3**, et à la nouvelle interface silice/verre dont la position est mesurée au niveau des profils de SiO_2 dans la couche de silice juste avant la forte chute, observée sur les mesures SIMS, pour rejoindre la composition de SiO_2 dans le substrat de verre.

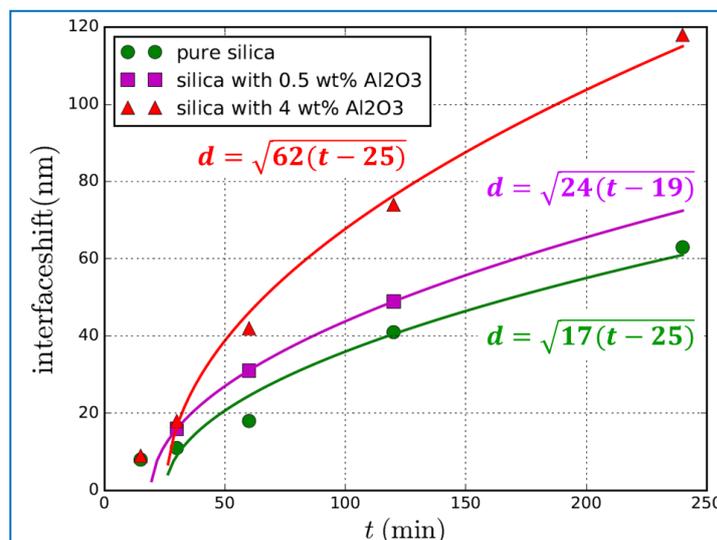


Figure 44 : Décalage de l'interface SiO_2 /verre en fonction du temps de recuit à 650°C pour des couches de silice pures ou dopées Al_2O_3 déposées sur verre.

On peut observer premièrement sur le graphique de la **Figure 44** que le décalage de l'interface, quel que soit le dopage en alumine dans la silice, peut être modélisé par une loi de la forme :

$$d = \sqrt{A(t - t_0)}$$

Le temps caractéristique t_0 dans la modélisation est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. Il ne correspond donc pas exactement au temps à partir duquel l'interface commence à se décaler puisque nous avons pu constater au cours de nos expériences que le début du phénomène est observé après 10 minutes à 650°C. Ce temps t_0 indique donc le moment à partir duquel le décalage de l'interface peut être modélisé par une loi de la forme $d = \sqrt{A(t - t_0)}$. Ce temps caractéristique (supérieur à 10 minutes) comprend donc la quinzaine de minutes nécessaire au début du recuit pour la thermalisation de l'échantillon et la diffusion rapide des alcalins (comme nous avons pu le présenter dans la **partie 1.3.1**), ainsi que l'équilibrage du système en terme de coefficients de diffusion. Lors de la diffusion du sodium en effet, les coefficients de diffusion dans la couche de silice augmentent progressivement, ce qui commence à donner une certaine mobilité aux formateurs de réseau pouvant expliquer que l'interface se décale déjà après une dizaine de minutes. Il faut cependant attendre encore quelques minutes supplémentaires pour que les coefficients de diffusion soient équilibrés dans la couche et que le phénomène se stabilise. Le décalage de l'interface SiO₂/verre étant toujours proportionnel à la racine carrée du temps de recuit quel que soit la teneur en alumine dans la silice, cela indique que l'homogénéisation entre la couche et le substrat est bien un phénomène diffusif (Zhang, 2010). Le terme A dans la modélisation $d = \sqrt{A(t - t_0)}$ représente la diffusivité de l'interface qui traduit la vitesse du phénomène de décalage de l'interface. Cette diffusivité de l'interface augmentant avec la teneur en alumine, ce graphique confirme donc bien, comme nous pouvions le constater sur les profils SIMS de la **Figure 43**, que la vitesse d'homogénéisation entre la couche et le verre augmente lorsque la teneur en alumine augmente.

L'homogénéisation silice/verre étant un phénomène diffusif mettant en jeu des formateurs de réseau, il dépend donc directement des viscosités de la silice et du verre. Ayant vu dans la **partie 1.4.2** que la viscosité de la silice après diffusion des alcalins dépend directement du dopage en alumine dans cette dernière, on comprend donc aisément que la vitesse de décalage de l'interface augmente quand la viscosité diminue. Le mécanisme de cette homogénéisation silice/verre à 650°C sera en revanche discuté dans la section suivante.

1.5.2 Mécanismes diffusifs conduisant à l'homogénéisation entre les couches de silice et le substrat de verre

Afin d'avoir une vision plus détaillée des phénomènes permettant cette homogénéisation lente silice/verre, les profils SIMS des éléments s'échangeant entre le substrat et les couches sont donnés sur la **Figure 45** pour différents temps de recuit à 650°C. Les mesures effectuées pour une couche de silice dopée 4% Al₂O₃ (masse) et une couche de silice pure y sont représentées.

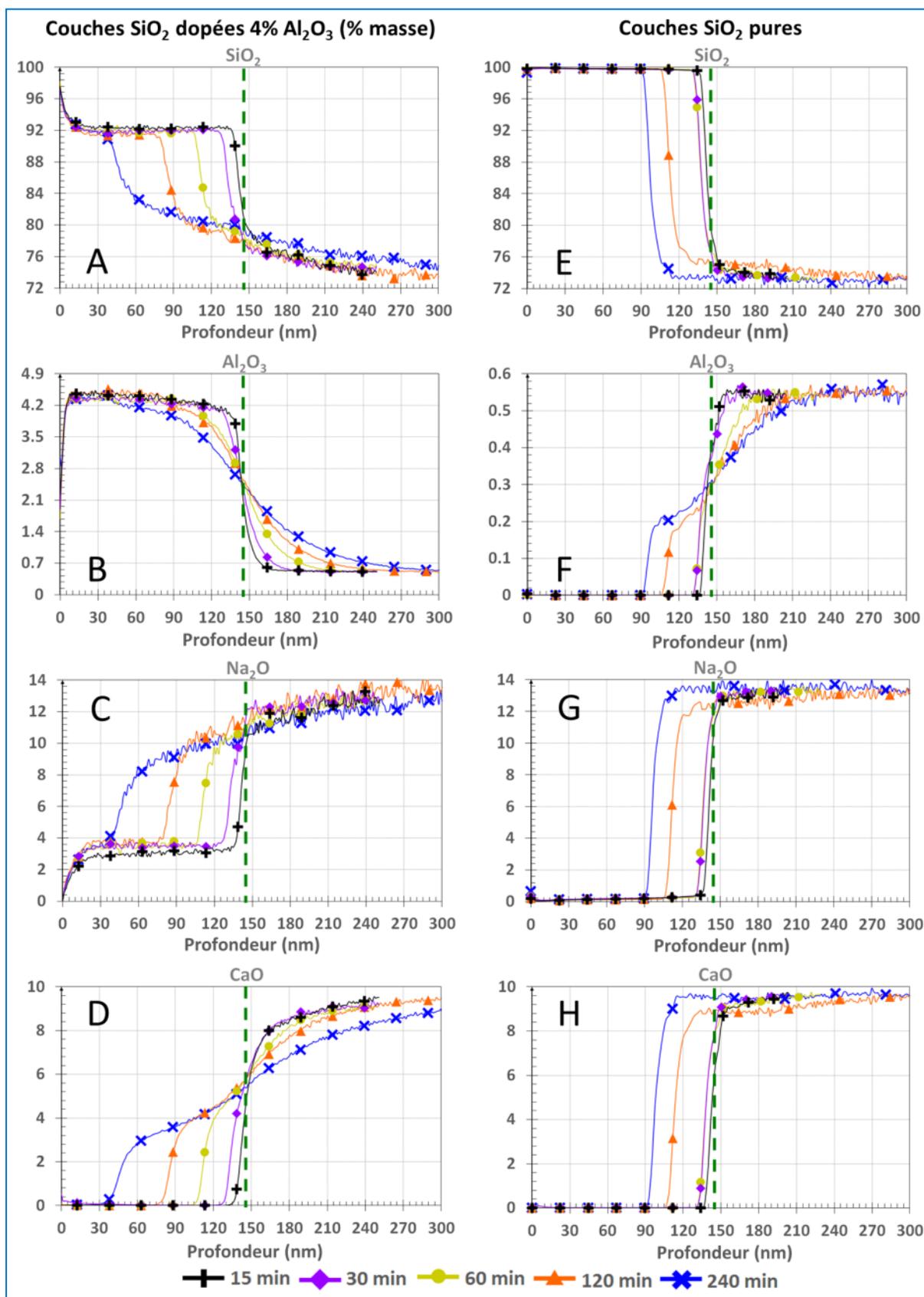


Figure 45 : Profils SIMS de différents oxydes pour des couches de 150 nm d'épaisseurs dopées Al₂O₃ (gauche) ou pures (droite) pour différents temps de recuit à 650°C. Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes et les traits en pointillés vert correspondent à la position de l'interface avant le traitement thermique.

En plus des profils SIMS des deux formateurs de réseau SiO_2 et Al_2O_3 , ceux des modificateurs de réseau Na_2O et CaO sont également tracés sur la **Figure 45**. Ceux de K_2O et MgO n'ont en revanche pas été ajoutés étant donné que la forme des profils de ces deux modificateurs de réseau est similaire à celle de Na_2O et CaO respectivement et que les données sont plus bruitées en raison des faibles concentrations de ces deux oxydes dans le verre.

Afin de confirmer dans un premier temps que le décalage de l'interface est bien un phénomène piloté par de la diffusion, nous avons normalisé les différents profils SIMS de la **Figure 45** (avec K_2O et MgO en plus) pour la couche dopée alumine selon une loi diffusive dépendant de la racine carrée du temps. On soustrait donc à la profondeur x la position initiale de l'interface x_i (positionnée à 145 nm de profondeur), et le tout est divisé par $\sqrt{t - t_0}$. Le temps caractéristique t_0 choisi dans ce cas est celui obtenu par la modélisation sur la **Figure 44**, soit 20 minutes. C'est pourquoi nous avons retracé uniquement les profils pour les temps de recuits suffisamment loin de t_0 (60, 120 et 240 minutes). Comme on peut le constater sur ces différents profils normalisés, (visibles sur la **Figure 46**), toutes les courbes se superposent et ce quel que soit le temps de recuit et l'élément considéré. Nous pouvons donc en conclure une nouvelle fois que le décalage de l'interface entre les couches minces de silice et le substrat de verre lors des recuits à 650°C est bien piloté par des phénomènes diffusifs comme ceux pouvant être décrits dans les verres massifs.

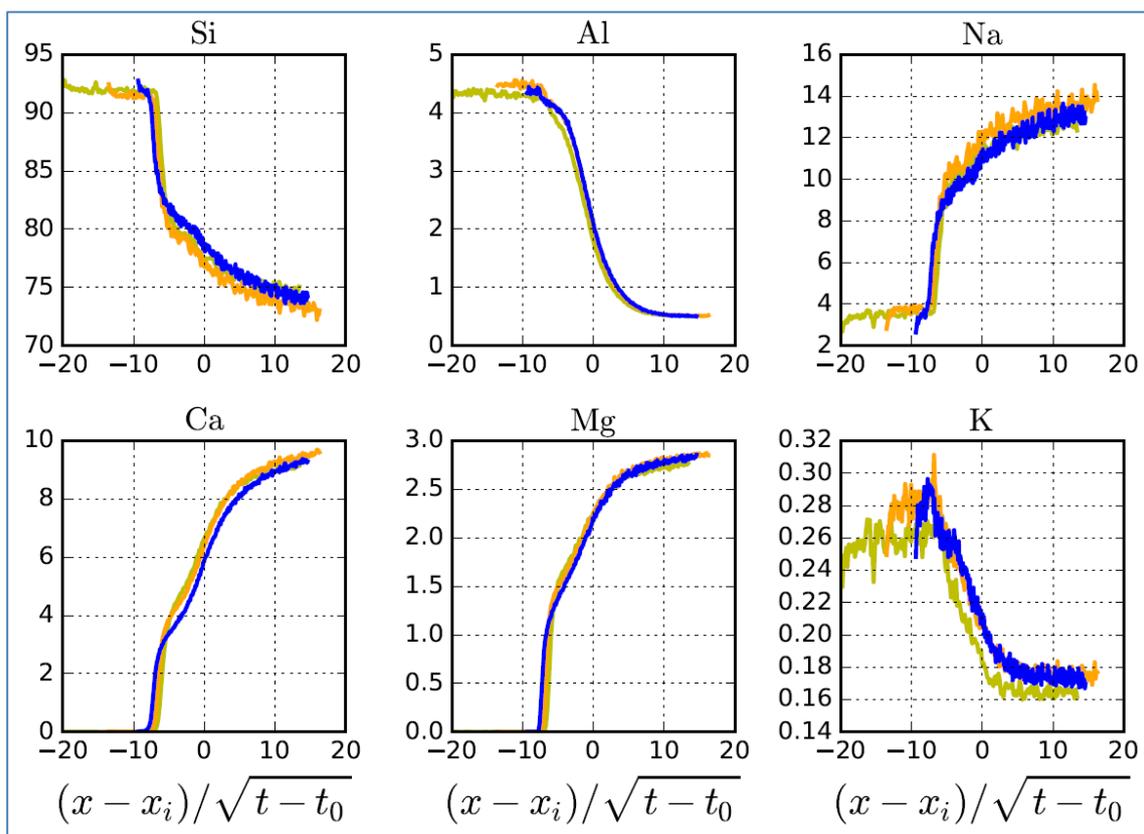


Figure 46 : Profils SIMS de la **Figure 45** pour 60, 120 et 240 min de recuit à 650°C remis à l'échelle dans le cas d'un phénomène diffusif proportionnel à la racine carré du temps. La position x_i correspond à la position de l'interface avant le recuit (145 nm de profondeur). Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes. Recuits — 60 min, — 120 min, — 240 min.

Des différences significatives peuvent ensuite être observées sur les profils SIMS, entre les différents éléments mais également en comparant la couche de silice dopée (**Figure 45-A à D**) et la couche de silice pure (**Figure 45-E à H**).

Pour la couche de silice dopée alumine, SiO_2 et Al_2O_3 (pourtant tous les deux des formateurs de réseau) semblent avoir des comportements bien différents. En effet l'alumine semble diffuser quasiment à la même vitesse de part et d'autre de l'ancienne interface étant donné que son profil est relativement symétrique. Pour la silice en revanche la diffusion semble se faire de la couche vers le verre avec une interface qui reste très abrupte en se décalant. On observe néanmoins que la concentration en SiO_2 après l'interface présente un profil de diffusion pour rejoindre progressivement la concentration en silice dans le verre aux alentours de 73%. Pour ces couches dopées, les profils de Na_2O et CaO semblent relativement similaires à ceux de la silice avec une interface silice/verre marquée (qui se décale progressivement), également suivie par une augmentation progressive de la concentration jusqu'à atteindre celle du substrat.

Pour les couches de silice pures en revanche, l'interface silice/verre reste extrêmement abrupte pour SiO_2 , Na_2O et CaO lors de son décalage et rejoint directement la composition dans le verre sans présenter ces légers profils de diffusion après l'interface. Seul Al_2O_3 semble légèrement diffuser de part et d'autre de l'ancienne interface.

Les profils SIMS de la **Figure 45** semblent donc montrer un comportement similaire pour expliquer le décalage de l'interface silice/verre lors des recuits, à savoir un échange entre SiO_2 dans la couche avec les modificateurs de réseau Na_2O , K_2O , CaO et MgO présents dans le substrat. L'aluminium dans les deux cas semblant être l'élément le plus lent à se déplacer. Les mécanismes de ces échanges paraissent néanmoins différents entre les deux types de couches puisque la forme des profils dans le cas des couches dopées alumine montre une interdiffusion des formateurs de réseau entre les couches et le verre. Cela n'a en revanche pas lieu pour les couches de silice pures où l'interface reste extrêmement abrupte. La mobilité des formateurs de réseau n'étant possible que proche ou au-dessus de la température de transition vitreuse, cela indique donc que la T_g de la couche de silice pure est bien au-dessus de 650°C (la température du traitement thermique). Pour les couches dopées alumine en revanche, ces phénomènes d'interdiffusion et particulièrement du silicium et de l'aluminium sont la signature même que la T_g de la couche de silice est proche de la température du traitement thermique. Cela est d'ailleurs bien en accord avec les T_g des couches de silice (après diffusion des alcalins) estimées avec le logiciel SciGlass présentées sur la **Figure 40 (page 71)**, où une T_g de 810°C environ est obtenue pour une couche de silice pure et environ 680°C pour une couche dopée alumine 4% en masse (équivalent à 2,4% en mol). Ces valeurs ont été calculées sans prendre en compte la quantité d'eau dans la silice et peuvent donc potentiellement être légèrement plus basses en réalité en raison de la dépolymérisation du réseau provoquée par la présence de cette eau.

Dans le cas des couches dopées alumine, la T_g étant suffisamment basse, la mobilité des formateurs de réseau est donc possible lors des traitements thermiques longs et le mécanisme d'homogénéisation peut donc être comparé à de l'interdiffusion entre deux verres massifs comme rapporté dans la littérature par différents auteurs (Trial & Spera, 1994; S. Chakraborty et al., 1995a, 1995b; Mungall et al., 1998; Claireaux et al., 2016). Pour les couches de silice pures en revanche, la T_g n'étant pas suffisamment basse pour permettre ces phénomènes d'interdiffusion, le mécanisme permettant l'homogénéisation silice/verre peut plutôt être comparé à de la

dissolution d'un solide dans un verre (Edwards & Russell, 1996; Liang, 1999; Chen & Zhang, 2008). D'après la littérature, ces deux mécanismes sont bien des mécanismes diffusifs avec une vitesse proportionnelle à la racine carrée du temps, ce qui confirme les résultats obtenus sur la **Figure 44** concernant la vitesse d'homogénéisation de nos couches de silice avec le verre. De plus, l'équation de la diffusion étant différente entre de la dissolution ou de l'interdiffusion dans les verres massifs, on trouve dans la littérature que la distance de diffusion des formateurs de réseau est systématiquement plus faible pour de la dissolution d'un solide dans un verre que lors d'interdiffusion verre/verre pour des temps et des températures identiques. Cela est donc également en accord avec nos résultats qui montrent que la vitesse d'homogénéisation est plus élevée dans le cas des couches de silice dopées alumine que pour les couches de silice pures.

Comme nous avons pu le voir dans l'état de l'art (**partie 1.1.3.1, page 23**), la viscosité est une propriété ayant un rôle prépondérant dans tous les phénomènes diffusifs dans les silicates et aluminosilicates. Nous nous sommes donc demandé si les différences observables entre une couche pure ou dopée alumine au niveau de l'homogénéisation silice/verre ne pouvaient pas simplement être reliées à des différences de viscosités. Nous avons donc dans un premier temps estimé les viscosités du substrat de verre et des deux types de couches de silice à 650°C. Ces estimations, rapportées dans le **Tableau 10**, montrent que lors des traitements thermiques à 650°C, des contrastes de viscosités très élevés peuvent être obtenus entre le substrat et la couche. Un facteur 10^3 peut être estimé entre le substrat et la couche dopée alumine, alors qu'un facteur 10^{10} est obtenu entre la viscosité du verre et celle d'une couche de silice pure !

Tableau 10 : Estimations de la viscosité à 650°C du substrat de verre et des couches de silice pures ou dopées alumine après diffusion des alcalins. Calculs effectués en utilisant la méthode Priven-2000 (Priven, 2004).

	Viscosité à 650°C
Verre silico-sodocalcique	10^9 Pa.s
Couche de silice dopée 4% (masse) Al_2O_3	10^{12} Pa.s
Couche de silice dopée 0,5% (masse) Al_2O_3	10^{16} Pa.s
Couche de silice pure	10^{19} Pa.s

En se basant sur ces viscosités estimées pour notre système, nous avons donc essayé de simuler la forme des profils SIMS de la silice en considérant, d'après la loi d'Eyring, que la diffusivité des formateurs de réseau comme le silicium peut être reliée directement à la viscosité. Cette dernière pouvant être décrite avec une dépendance exponentielle à la concentration en formateurs de réseau, nous avons donc fait l'hypothèse pour ces simulations, en reprenant les notations de Crank, que la diffusivité D du silicium dépend exponentiellement de sa concentration C selon la formule (Crank, 1975) :

$$D = D_a \exp \left[\beta \left\{ C - \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \right\} \right]$$

Avec C_1 et C_2 les concentrations aux limites et D_a le coefficient de diffusion de la concentration moyenne $C_a = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)$. La constante β permet donc d'introduire dans la simulation le contraste de diffusivités (et donc de viscosités d'après la loi d'Eyring) entre le substrat et la couche de silice étant donné que :

$$\frac{D_1}{D_2} = \exp[\beta(C_1 - C_2)]$$

$$\Leftrightarrow \beta = \frac{1}{C_1 - C_2} \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)$$

$$\Leftrightarrow \beta = \frac{1}{C_1 - C_2} \ln \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right)$$

Pour simuler le profil de concentration C de la silice en fonction de la distance x , il est donc nécessaire de résoudre l'équation de la diffusion suivante (Crank, 1975) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

La solution pour la résolution numérique de cette équation est donnée en détails dans le livre de Crank « *The mathematics of diffusion* » (Crank, 1975) aux pages 112 à 116 et ne sera donc pas détaillée ici. Le cheminement proposé par Crank a été repris intégralement pour l'écriture du script. Grâce à l'utilisation de ce modèle uniquement basé sur l'influence de la viscosité, nous avons donc pu simuler la forme des profils de diffusion de la silice pour quatre contrastes de viscosités différents : 10^2 , 10^3 (correspondant à une couche de silice dopée 4% en masse alumine), 10^7 (correspondant à une couche de silice dopée 0,5% en masse alumine) et 10^{10} (correspondant à une couche de silice pure).

Le coefficient de diffusion D_1 du silicium dans le substrat de verre a été estimé à partir des travaux de thèse de Corinne Claireaux qui a réalisé des expériences d'interdiffusion à 650°C (proche de la Tg) dans des aluminosilicates sodocalciques (Claireaux, 2014). Ces trois profils, représentés sur la **Figure 47**, confirment bien les observations expérimentales dans notre système (**Figure 45**), à savoir la très forte asymétrie des profils dans le cas des couches de silice pures (courbe rouge) d'une part, et l'interdiffusion ayant lieu dans le cas des couches de silice dopées alumine (courbe verte) d'autre part. Ces simulations valident également qu'une homogénéisation avec un lent décalage de l'interface silice/verre peut être observée dans le cas des couches de silice pures puisque l'interface ne reste pas positionnée en $x=0$ dans la simulation avec un contraste de viscosité de 10^{10} .

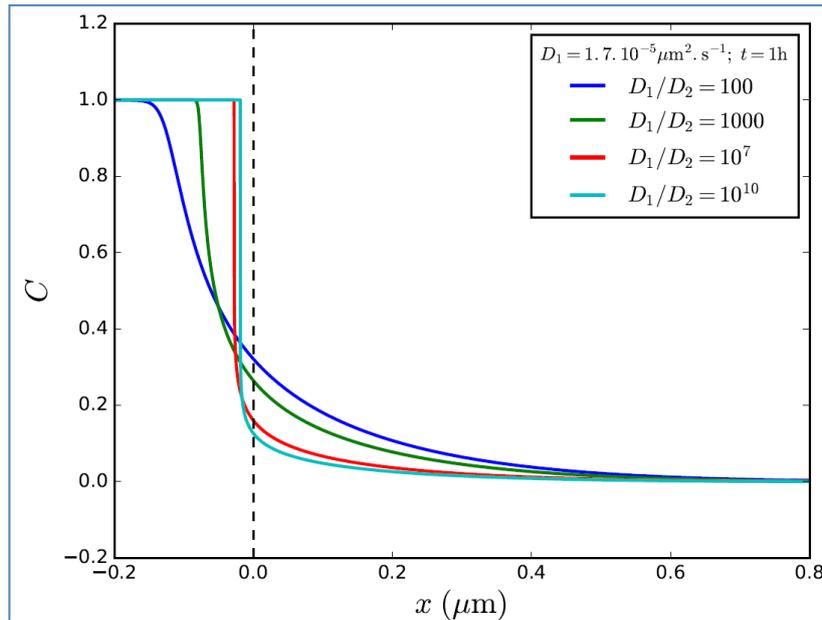


Figure 47 : Profils de diffusion de la silice simulés pour différents contrastes de viscosités entre la silice et le verre à 650°C après 1 heure. La position $x=0$ correspond à l'interface avant le recuit, les $x<0$ correspondent à la couche de silice et les $x>0$ correspondent au substrat de verre.

Pour un contraste de viscosité de 10^3 , correspondant à des échanges à 650°C entre une couche de silice dopée Al_2O_3 (4% en masse) et le verre silico-sodocalcique, ce modèle a également permis de simuler l'influence du temps de traitement thermique sur la forme des profils de diffusion. Comme on peut le voir sur la **Figure 48**, ces simulations permettent bien de reproduire le décalage de l'interface silice/verre au cours de l'homogénéisation comme observé expérimentalement sur la **Figure 45-A**.

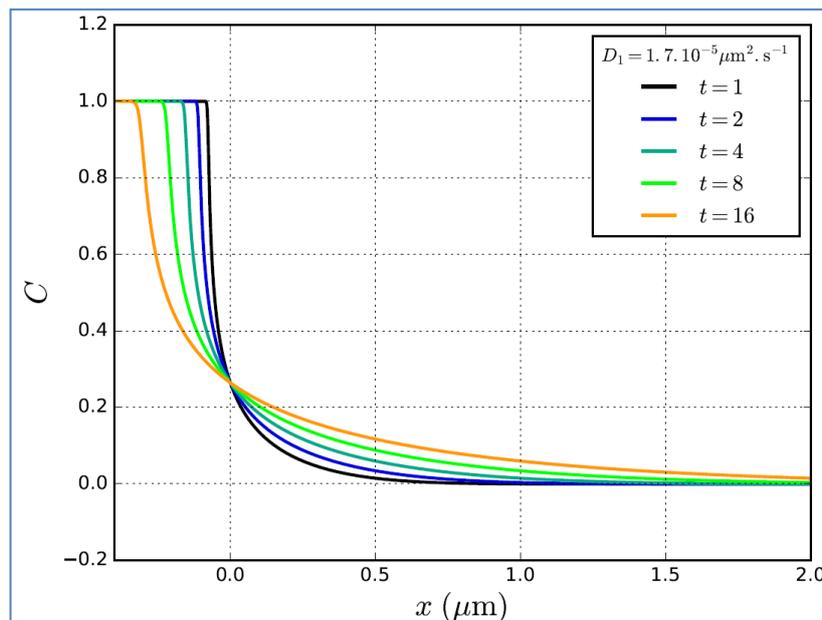


Figure 48 : Profils de diffusion de la silice simulés pour différents temps de traitement thermique en prenant un contraste de viscosités entre la silice et le verre de 10^3 à 650°C. La position $x=0$ correspond à l'interface avant le recuit, les $x<0$ correspondent à la couche de silice et les $x>0$ correspondent au substrat de verre. Les temps sont exprimés en heures.

Nous avons notamment pu constater que la vitesse de décalage de l'interface dépendait du dopage en aluminium dans la silice (cf **Figure 43**). Ces simulations montrent qu'elle est en réalité contrôlée par le rapport des diffusivités D_1/D_2 entre la couche de silice et le substrat. Néanmoins, la mobilité des espèces dans la silice dépendant directement de la viscosité et donc du dopage en aluminium, cela permet bien d'expliquer l'augmentation de la vitesse de décalage de l'interface lors de l'augmentation de la teneur en alumine. On peut cependant observer que sur les profils SIMS expérimentaux de la **Figure 45-A**, les différentes courbes ne se croisent pas en un même point situé au niveau de l'ancienne interface (i.e : position avant le traitement thermique). Cette différence au niveau de la forme des profils dans cette zone particulière peut par exemple provenir de phénomènes de diffusion couplée entre les différents éléments et qui ne sont pas pris en compte dans la simulation. Ce point concernant les échanges coopératifs pouvant avoir lieu entre une couche de silice dopée alumine et le substrat sera d'ailleurs discuté en détails dans la **partie 1.5.3**.

Afin de savoir si une loi peut être écrite pour prédire le décalage de l'interface lors des recuits de couches minces de silice déposées sur verre, nous avons donc tracé sur la **Figure 49** la diffusivité de l'interface (paramètre A dans la modélisation $d = \sqrt{A(t - t_0)}$ de la **Figure 44**) obtenue selon le modèle de Crank (utilisé pour les simulations) et expérimentalement pour trois compositions.

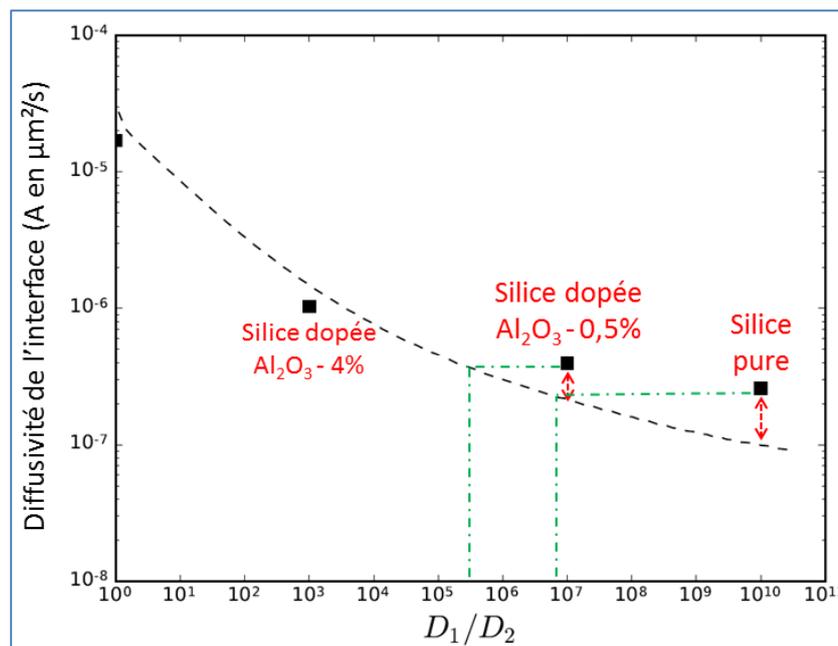


Figure 49 : Diffusivités de l'interface (paramètre A dans la modélisation $d = \sqrt{A(t - t_0)}$ de la **Figure 44**) en fonction du contraste de viscosités silice/verre. Les points expérimentaux sont donnés avec les carrés noirs et la courbe en pointillés noirs correspond à la diffusivité théorique de l'interface selon le modèle de Crank. Les flèches rouges indiquent que le modèle sous-estime la vitesse de décalage de l'interface observée expérimentalement pour les couches de silice contenant le moins d'alumine. Les droites en pointillés verts sont simplement des guides pour l'œil afin de pouvoir lire un contraste de viscosités silice/verre plus proche de la réalité dans nos échantillons, par rapport à ceux que nous avons utilisés pour simuler les profils de la **Figure 47**.

Comme on peut le constater, le modèle prédit bien la diffusivité de l'interface lorsque la couche est dopée avec 4 % en masse d'alumine. Pour un dopage plus faible ou pour la couche de silice pure en revanche, on peut observer que le modèle sous-estime la diffusivité réelle. L'interface se décalage donc plus rapidement expérimentalement que ce que prédit le modèle de Crank. Les viscosités réelles des couches de silice faiblement dopées en alumine doivent donc certainement être inférieures à celles calculées théoriquement avec le modèle de Priven-2000 par exemple. Cela se traduirait alors par un contraste de viscosité D_1/D_2 plus faible en réalité que celui pris en compte dans les simulations. Les viscosités de la silice plus faibles dans nos échantillons que celles prédites théoriquement peuvent s'expliquer notamment par les quantités d'eau relativement importantes retrouvées dans ces couches PVD (comme discuté dans le [sous-chapitre 1.3](#)). L'eau, en dépolymérisant le réseau silicaté, abaisse la viscosité par rapport aux prédictions des modèles où ce paramètre n'est pas pris en compte.

Ces simulations ont ainsi permis de mettre en évidence que l'homogénéisation silice/verre qui semble, à partir des profils SIMS expérimentaux, être pilotée par des phénomènes différents dans une couche de silice pure ou dopée alumine, est en fait contrôlée par un seul paramètre : la viscosité de la couche vis-à-vis de celle du substrat de verre. Si la viscosité est inférieure à 10^{12} Pa.s dans la couche et/ou dans le substrat (correspondant par convention à la T_g), la mobilité des formateurs de réseau tels que le silicium sera possible dans le système.

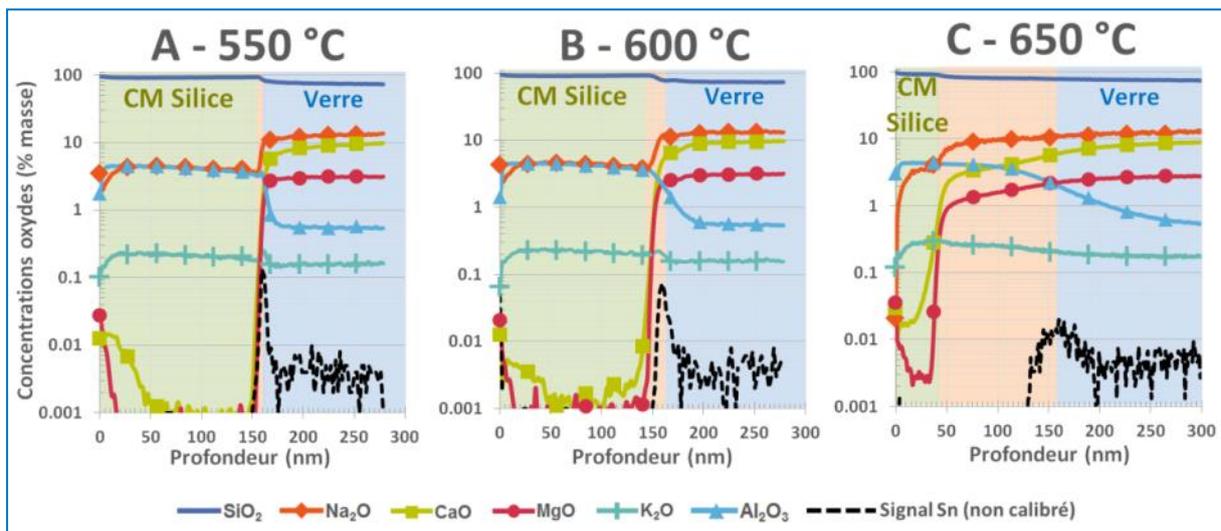


Figure 50 : Profils SIMS d'une couche de silice dopée 4% Al_2O_3 (% masse) de 150 nm d'épaisseur (avant recuit) après 4h de traitement thermique à différentes températures. La zone en orange sur les profils correspond au décalage de l'interface SiO_2 /verre.

Même s'il n'a pas été possible d'établir formellement une loi permettant de prédire le profil de diffusion en fonction du dopage en alumine dans la silice et donc du ratio de viscosités, il est envisageable au moins d'interpoler la vitesse de décalage de l'interface avec les points expérimentaux. De plus, on peut maintenant prévoir qualitativement la forme des profils aux temps longs comme on peut le voir sur la [Figure 50](#) où nous avons fait varier la température du recuit pour une couche de silice dopée 4% (en masse) Al_2O_3 :

- **Figure 50-A** : η_{SiO_2} et $\eta_{verre} > 10^{12}$ Pa.s à 550°C → Pas de diffusion des formateurs de réseau possible et donc pas d'homogénéisation silice/verre même aux temps longs.
- **Figure 50-B** : $\eta_{SiO_2} > 10^{12}$ Pa.s et $\eta_{verre} < 10^{12}$ Pa.s à 600°C → Diffusion des formateurs de réseau uniquement du côté verre créant des profils asymétriques. Homogénéisation silice/verre possible aux temps longs mais lente.
- **Figure 50-C** : η_{SiO_2} et $\eta_{verre} < 10^{12}$ Pa.s à 650°C → interdiffusion des formateurs de réseau et décalage rapide de l'interface silice/verre.

1.5.3 Diffusion couplée entre une couche de silice dopée alumine et le substrat de verre lors des recuits à 650°C

Contrairement aux couches de silice pures, celles dopées 4% Al_2O_3 (en masse) semblent présenter à 650°C une réelle interdiffusion entre la silice et le substrat de verre mettant en jeu le déplacement des formateurs de réseau comme nous avons pu le voir sur les profils SIMS de la **Figure 45**. Sur ces profils, plusieurs indices indiquent que la diffusion des différentes espèces ne dépend pas uniquement de leurs propres gradients de concentration mais met en jeu des réarrangements coopératifs. Pour simplifier la visualisation et la discussion, le profil SIMS complet de la couche dopée alumine (4% en masse) avec tous les oxydes après un recuit de 4h à 650°C est également redonné sur la **Figure 51-A**.

Sur ces différents profils SIMS (**Figure 45-A à D** et **Figure 51-A**) on peut observer que les profils de SiO_2 , Na_2O et CaO évoluent de manière relativement similaire au voisinage de la nouvelle interface silice/verre (zone marquée en bleue sur la **Figure 51**). Les espèces SiO_2 et Na_2O semblent même varier proportionnellement sur la totalité de la zone présentant de l'interdiffusion. Les profils de CaO et MgO en revanche ne sont pas complètement similaires à celui de SiO_2 , notamment au voisinage de l'ancienne interface (située à environ 145 nm de profondeur). Cette inflexion au niveau des profils des alcalino-terreux peut d'ailleurs certainement être reliée à la forme du profil de l'alumine qui présente un comportement similaire dans cette région (zone marquée en blanc sur la **Figure 51**). L'étude des différents profils SIMS semble donc indiquer qualitativement des phénomènes coopératifs mettant en jeu :

- un échange $SiO_2 \leftrightarrow CaO$ (ou MgO) + Na_2O au niveau de la nouvelle interface,
- un échange $Al_2O_3 \leftrightarrow CaO$ (ou MgO) au niveau de l'ancienne interface

Afin de confirmer ces échanges coopératifs déterminés qualitativement, le profil SIMS de la **Figure 51-A** a été retracé dans l'espace des compositions, qui est une représentation utilisée couramment en géochimie ou en métallurgie par exemple pour étudier ces phénomènes de diffusion couplée. Cela est nécessaire étant donné que le formalisme de matrice de diffusion ne peut pas être appliqué dans notre système pour déterminer la stœchiométrie de ces échanges.

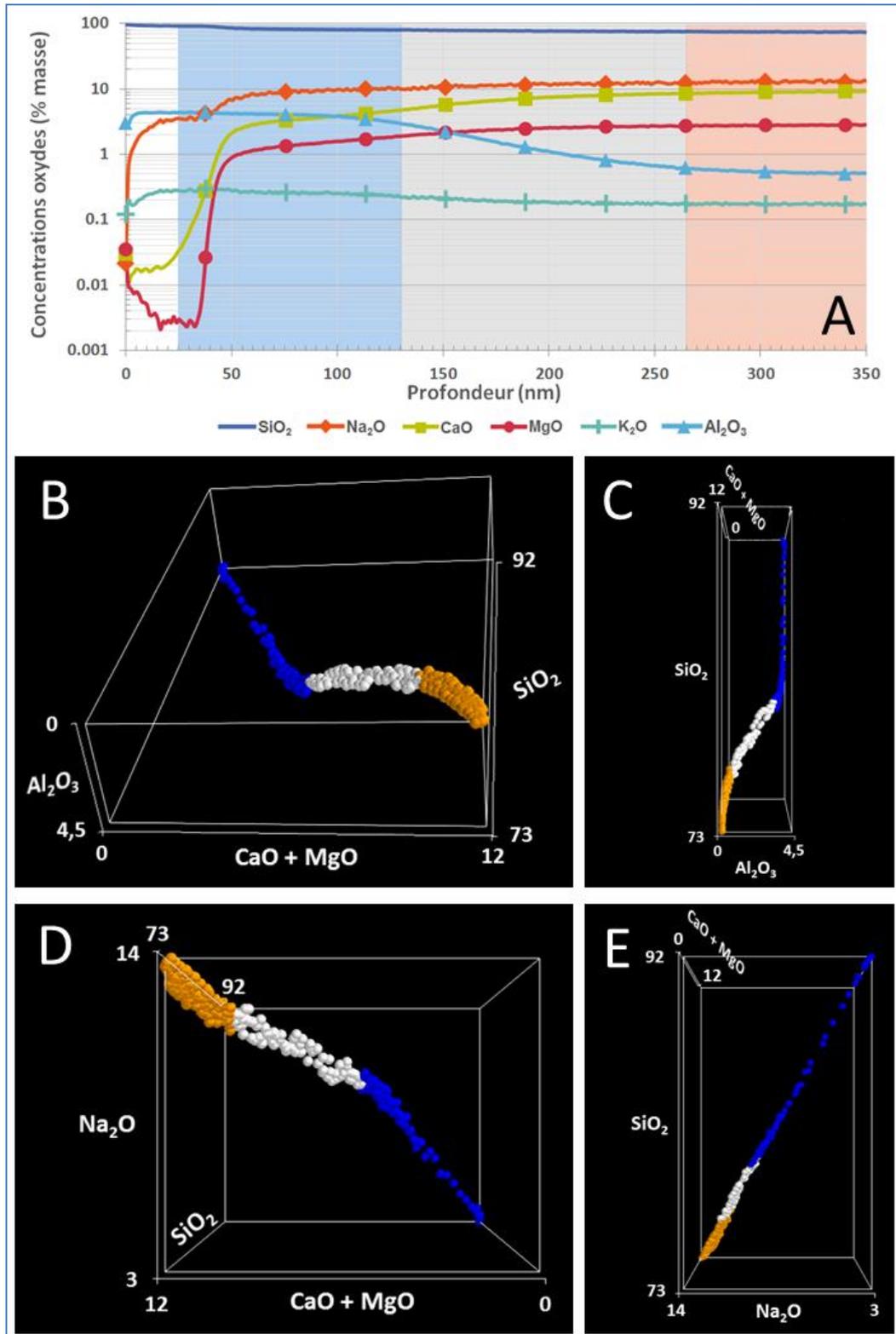


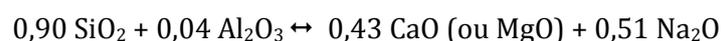
Figure 51 : A – Profil SIMS d’une couche de silice dopée alumine après 4h à 650°C correspondant aux profils de concentrations B à E tracés dans l’espace des compositions. L’interface avant le recuit se situe à 145 nm environ. Les couleurs permettent uniquement de repérer les zones correspondantes sur le profil SIMS. Les alcalino-terreux CaO et MgO ont été regroupés pour permettre une visualisation en 3D. K_2O , en très faibles quantités n’est pas représenté ici. Les représentations B et C ne font pas apparaître Na_2O mais Al_2O_3 et les représentations D et E font apparaître Na_2O au lieu d’ Al_2O_3 afin de visualiser l’ensemble du profil de concentration dans toutes les directions de l’espace des compositions.

La représentation dans l'espace des compositions devrait donc normalement se faire avec autant de dimensions que le nombre d'oxydes nécessaires pour décrire la composition de n'importe quel point du profil de diffusion. 6 dimensions sont donc nécessaires dans notre cas puisque nous souhaitons représenter chaque point en fonction de sa concentration en SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO et MgO. Pour une question de représentation nous avons déjà réduit notre système de 6 à 4 dimensions en rassemblant les alcalins d'une part et les alcalino-terreux d'autre part étant donné que leurs comportements peuvent être considérés comme similaires deux à deux comme les profils SIMS de Na₂O et K₂O d'une part et CaO et MgO d'autre part sont parfaitement similaires. Le profil de diffusion de la **Figure 51-A** est donc représenté à 3 dimensions dans l'espace des compositions (la quatrième étant déduite par conservation de la masse) : SiO₂, Al₂O₃, Na₂O + K₂O et CaO + MgO.

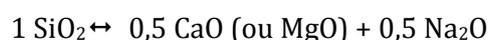
Afin de pouvoir visualiser le profil dans l'espace des compositions, différentes vues en 3D sont données sur la **Figure 51**. Sur les **Figure 51-B et C** le profil est représenté sans la contribution de la direction Na₂O + K₂O. Elles permettent donc de se rendre compte des échanges coopératifs mettant en jeu l'aluminium. La **Figure 51-C** notamment montre clairement que la composition le long du profil de diffusion ne dépend que très peu de la teneur en alumine dans les zones orange (côté verre) et bleue (côté couche de silice) alors qu'elle impacte clairement la diffusion dans la zone blanche (proche de l'ancienne interface silice/verre). Les **Figure 51-D et E** donnent elles deux vues du profil de diffusion sans prendre en compte la contribution de la direction Al₂O₃ (que l'on sait maintenant invariante dans les zones orange et bleue). A la différence des **Figure 51-B et C**, c'est donc l'impact des alcalins et des alcalino-terreux sur les échanges diffusifs qui peuvent être visualisé sur ces deux dernières figures.

Ces différentes vues dans l'espace des compositions confirment dans un premier temps que des phénomènes coopératifs ont bien lieu lors de l'interdiffusion entre la couche de silice dopée alumine et le verre. En effet, dans l'espace des compositions (comme nous avons pu le voir dans la **partie 1.1.1.2 - page 16**), le fait que le profil de concentrations s'écarte d'une ligne droite reliant les compositions extrêmes situées aux deux coins opposés du parallélépipède est la signature même de ces réarrangements coopératifs que nous avons déduit de la forme des profils SIMS.

Concernant l'échange SiO₂ ↔ CaO (ou MgO) + Na₂O (ou K₂O), la représentation de la **Figure 51-C** confirme que la diffusion dans la zone proche de la nouvelle interface silice/verre (points en bleu sur la **Figure 51**) n'est pas impactée par la concentration en Al₂O₃. La représentation de la **Figure 51-E**, elle, montre que l'échange se fait bien selon une droite reliant SiO₂, CaO (ou MgO) et Na₂O (ou K₂O). Une estimation plus précise de la stœchiométrie de cet échange peut donc être obtenue en déterminant l'équation de cette droite. On obtient alors l'échange suivant :



Qui peut s'écrire, pour simplifier, sous la forme :



Cet échange correspond donc parfaitement à l'hypothèse que nous avons formulée en analysant qualitativement les différents profils SIMS dans la région proche de la nouvelle interface. Par rapport à la littérature, cet échange peut d'ailleurs être comparé à celui trouvé par Trial et al. dans le système massif Na₂O-CaO-SiO₂ (Trial & Spera, 1994), à savoir : $1 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow 0,73 \text{ CaO} + 0,27 \text{ Na}_2\text{O}$. Profondément dans le verre (points en orange sur la **Figure 51**), un comportement similaire semble de nouveau être retrouvé avec un échange mettant en jeu SiO₂, CaO (ou MgO) et Na₂O (ou K₂O) étant donné que le profil suit à nouveau une droite dans l'espace des compositions invariante selon la direction Al₂O₃. L'équation de la droite est cependant cette fois légèrement moins précise étant donné que le profil de concentrations est encore légèrement courbé dans cette zone. On obtient néanmoins une équation très similaire à celle du côté de la silice :



Nous pouvons donc en conclure que les réarrangements coopératifs lors de l'interdiffusion entre la couche de silice dopée alumine et le substrat de verre mettent en jeu principalement SiO₂ avec les alcalino-terreux et les alcalins. Dans la zone où l'alumine diffuse en revanche (points en blanc sur la **Figure 51**), une réaction supplémentaire est observée (marquée notamment par la présence d'un coude dans l'espace des compositions visible sur la **Figure 51-B**). D'après les profils SIMS, cette réaction peut être attribuée à un échange $\text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{CaO}$ (ou MgO). Le profil dans l'espace des compositions étant courbe dans cette région, il n'est en revanche pas possible de déterminer plus précisément la stœchiométrie de cet échange.

BILAN

Les traitements thermiques à 650°C, s'ils sont suffisamment longs, peuvent donc provoquer un phénomène d'homogénéisation entre la couche de silice et le substrat de verre dont la Tg est d'environ 550°C. Ce phénomène conduit alors à une diminution de l'épaisseur de la couche de silice. La vitesse de cet amincissement, toujours proportionnelle à la racine carrée du temps, dépend néanmoins directement du dopage en alumine dans la silice.

Même si les profils SIMS semblent indiquer que des mécanismes diffusifs différents opèrent pendant l'homogénéisation silice/verre entre une couche de silice pure ou une couche dopée alumine, nous avons cependant pu montrer à l'aide de simulations numériques simples que la forme des profils et la vitesse d'homogénéisation peuvent être expliquées avec un seul paramètre : le contraste de viscosité entre la couche mince et le substrat de verre à la température du traitement thermique.

Enfin, grâce notamment à l'étude détaillée des profils SIMS et la représentation d'un profil de diffusion dans l'espace des compositions, nous avons pu montrer qu'un recuit à 650°C d'une couche mince de silice dopée alumine (4% en masse) déposée sur un verre float silico-sodocalcique conduit à des échanges coopératifs mettant en jeu les formateurs de réseau et les modificateurs de réseau.

1.6 Conclusion et perspectives

Nous avons donc pu montrer que des échanges diffusifs ont lieu avec des cinétiques très différentes lors de traitements thermiques proches ou au-dessus de la température de transition vitreuse d'un verre silico-sodocalcique fonctionnalisé avec des couches minces de silice. Dans un premier temps une diffusion très rapide des alcalins est observée du substrat vers la couche provoquant une baisse de la viscosité de la silice en raison de cet apport en ions modificateurs de réseau. Cette diminution de la viscosité permet alors de conférer une certaine mobilité aux formateurs de réseau comme le silicium et l'aluminium, conduisant à une homogénéisation lente entre la couche de silice et le verre selon des mécanismes diffusifs grandement coopératifs.

Le paramètre clé permettant d'expliquer les mécanismes et la cinétique de ces phénomènes diffusifs dans ce système verre/couche est en réalité la quantité d'aluminium présente dans la silice. Ce dernier impactera directement (avec une relation affine) la teneur en sodium et potassium retrouvée dans la couche de silice après le traitement thermique, et donc sa viscosité qui est le moteur de l'homogénéisation lente entre le substrat et la couche mince.

Enfin, bien que certaines propriétés des couches minces soient très différentes de celles des matériaux massifs, nous avons pu montrer qu'il est possible dans certains cas d'utiliser des concepts développés initialement pour des verres massifs pour interpréter les phénomènes se déroulant dans notre système verre/couche. Les calculs thermodynamiques notamment, effectués en considérant un système massif, permettent parfaitement d'interpréter la quantité de sodium obtenue expérimentalement dans la couche de silice après le traitement thermique si l'eau est prise en compte dans le modèle. De même, même si l'utilisation d'une matrice de diffusion dans notre système n'a pas été possible pour obtenir la stœchiométrie exacte de tous les échanges multi-diffusifs, l'utilisation de la représentation du profil de diffusion dans l'espace des compositions (habituellement utilisée dans le cas de phénomènes de diffusion couplée entre deux verres massifs) a permis de mettre en évidence que l'homogénéisation verre/couche s'effectue en mettant en jeu des échanges coopératifs entre les formateurs et les modificateurs de réseau.

Grâce aux connaissances acquises au cours de cette thèse, différentes pistes pourraient maintenant être explorées pour essayer de comprendre toujours plus encore les phénomènes diffusifs se déroulant dans des empilements de couches minces industriels déposés sur verre :

- Au cours de nos expériences nous avons uniquement utilisé des couches de silice denses déposées à basse pression par pulvérisation cathodique magnétron. Il serait maintenant intéressant d'étudier l'influence de la densité des couches sur ces phénomènes diffusifs et

notamment si de la diffusion d'ions plus volumineux et chargés comme le calcium et le magnésium peut être observée. Les premiers tests que nous avons réalisés montrent que des problèmes au niveau de la quantification au SIMS peuvent se poser en raison des fortes variations que peut engendrer la densité des couches sur les effets de matrice.

- Afin d'éviter les problématiques liées à la diffusion d'espèces du verre au travers des empilements sur les propriétés des couches actives, une piste serait d'explorer si des couches de silice non dopées aluminium peuvent être utilisées industriellement pour limiter la diffusion des alcalins notamment. Certaines solutions existent à ce jour avec par exemple des cibles de silicium dopées au bore. Une étude similaire à la nôtre pourrait donc être faite pour étudier les phénomènes diffusifs dans ces couches dopées avec un élément dont le rôle et la coordinance dans le réseau silicaté est plus complexe que l'aluminium.
- De la même manière, une solution pour éviter les problématiques liées à la diffusion des espèces serait de changer la composition du substrat de verre pour modifier les potentiels chimiques. Il serait en effet intéressant d'étudier s'il est possible de faire varier suffisamment la composition du verre pour y abaisser le potentiel chimique du sodium notamment. Cela pourrait ainsi limiter la quantité de sodium diffusant dans la silice pour équilibrer les potentiels chimiques de part et d'autre de l'interface. Il est même possible d'imaginer, si le potentiel chimique du sodium dans le verre est suffisamment bas, que la diffusion de cet alcalin se déroule finalement dans le sens opposé (i.e : que les impuretés de sodium présentes dans la couche de silice diffusent vers le substrat de verre).
- Il serait également intéressant de réussir à faire varier la quantité d'eau dans les couches de silice pour étudier son influence sur ces phénomènes de diffusion. Il serait par exemple possible d'ajouter de l'hydrogène dans le plasma Ar/O₂ lors du dépôt des couches pour faire varier cette teneur en eau. Une autre voie à explorer pourrait être de réaliser des recuits sous vide ou sous atmosphère contrôlée pour limiter les échanges à la surface lors des traitements thermiques.
- D'autres couches sont également utilisées dans les empilements industriels pour leurs propriétés « barrières à la diffusion », comme les couches de Si₃N₄ ou Al₂O₃ par exemple. Une étude similaire pourrait donc être effectuée maintenant sur ces couches, également déposées par pulvérisation cathodique magnétron, afin de regarder si des phénomènes comparables s'y déroulent lors des traitements thermiques. Dans la même idée, il serait intéressant d'étudier la diffusion dans une couche de silice recouverte par une couche supplémentaire comme de l'alumine ou du nitrure de silicium.
- Enfin, une caractérisation fine de la structure du réseau silicaté dans ces couches minces de silice (avant et après la diffusion des espèces) apporterait des informations essentielles pour la compréhension des phénomènes. Le développement de techniques permettant d'obtenir le signal de couches nanométriques contenant les mêmes éléments que ceux présents dans le substrat est donc un challenge qui reste à relever à ce jour.

Chapitre 2

Séparation de phases dans des couches minces de silicates

Table des matières

2.1	Etat de l'art.....	- 92 -
2.2	Méthodes expérimentales	- 111 -
2.3	Séparation de phases dans des couches minces de silice	- 133 -
2.4	Nucléation et croissance dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$	- 141 -
2.5	Influence de la composition sur le mécanisme de séparation de phases.....	- 155 -
2.6	Conclusion et perspectives.....	- 164 -

2.1 Etat de l'art

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Après avoir étudié des phénomènes diffusifs se déroulant à la surface d'un verre fonctionnalisé avec des couches minces (dans le but de mieux les comprendre et pouvoir les éviter dans la majorité des cas), nous avons souhaité regarder si des phénomènes comme de la séparation de phases (pouvant également être pilotés par de la diffusion en surface), peuvent être contrôlés pour obtenir des surfaces texturées. Beaucoup de concepts sur les verres et la diffusion décrits dans le premier chapitre de ce manuscrit seront donc également essentiels pour ce second chapitre à venir. Les verres pouvant être considérés comme des liquides à haute température, cet état de l'art débute donc avec des considérations générales sur la séparation de phases liquide-liquide ([partie 2.1.1, page 93](#)) permettant de bien appréhender les différentes notions qui seront utilisées dans la suite ce chapitre. Nous évoquerons ensuite les différentes études rapportées à ce jour dans la littérature sur ces phénomènes de séparation de phases dans les verres massifs ([partie 2.1.2, page 100](#)), qui nous permettront par la suite de faire des parallèles ou des distinctions entre les phénomènes se déroulant dans un matériau massif ou confinés dans des couches minces. Nous montrerons enfin, que la séparation de phases dans des couches minces de verre est un sujet encore très peu étudié actuellement ([partie 2.1.3, page 102](#)). Nous évoquerons cependant dans cette dernière partie un certain nombre d'études existant dans la littérature sur cette thématique pour des couches minces d'alliages métalliques ou de polymères. Ces études, qu'elles soient expérimentales ou numériques, pourront être utiles pour faire des liens avec la séparation de phases dans des couches minces de verre.

2.1.1 Séparation de phases dans les liquides

2.1.1.1 Description thermodynamique de la séparation de phases

Les phénomènes d'immiscibilité dans les liquides peuvent être décrits dans le cas qui nous intéresse par le modèle des solutions régulières (par opposition au modèle des solutions idéales composées de corps purs). Deux liquides A et B sont dits miscibles en toutes proportions à une température déterminée lorsqu'ils se mélangent totalement l'un dans l'autre. D'un point de vue énergétique, la formation d'un tel mélange se caractérise par une enthalpie libre de mélange ΔG_m qui correspond à la différence entre un terme d'origine enthalpique ΔH_m , l'enthalpie de mélange, qui caractérise les interactions entre atomes et molécules, et un terme

entropique $T\Delta S_m$ (où T est la température et ΔS_m est la variation d'entropie) qui caractérise l'augmentation du désordre avec la température. L'enthalpie libre de mélange ΔG_m s'écrit alors :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

La variation d'entropie ΔS_m dépend uniquement des concentrations des constituants A et B et peut s'écrire (avec X_A et X_B les fractions molaires des constituants A et B) :

$$\Delta S_m = R[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

Etant donné que $\Delta S_m > 0$, le terme entropique $-T\Delta S_m$ aura donc une contribution globalement convexe comme on peut le voir sur la **Figure 52**. Cela se conçoit aisément puisque l'entropie sera maximale lorsque l'on mélange les constituants, étant donné que l'on augmente le nombre de configurations possibles.

Dans une solution binaire régulière, le terme d'enthalpie de mélange ΔH_m prendra lui en compte les paramètres caractéristiques de la force d'interaction, Λ , entre les atomes A et B. Il s'écrit alors sous la forme :

$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B$$

$$\text{Avec } \Lambda = -ZN_a \left(E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \right)$$

où Z est la coordinence des atomes dans le mélange, N_a le nombre d'Avogadro, E_{AB} l'énergie des hétéro-interactions entre les entités A et B, E_{AA} et E_{BB} les énergies d'homo-interactions des entités AA et BB. Ainsi, si $\Delta H_m < 0$ le processus de mélange des deux phases est exothermique et favorise donc la miscibilité des constituants. Les atomes d'une espèce préfèrent s'entourer de ceux de l'autre espèce et conduisent à la formation d'une solution stable sur toute l'échelle de concentrations. Si au contraire $\Delta H_m > 0$, le processus de mélange est endothermique et s'oppose donc à la miscibilité des espèces A et B. La solution n'est pas stable et conduit à un mélange dans lequel les atomes de ses constituants favorisent les rapprochements de mêmes espèces. C'est donc le cas où ΔH_m est positif qui favorise le phénomène de séparation de phases. C'est pourquoi on se placera dans cette configuration pour la suite des considérations que nous évoquerons.

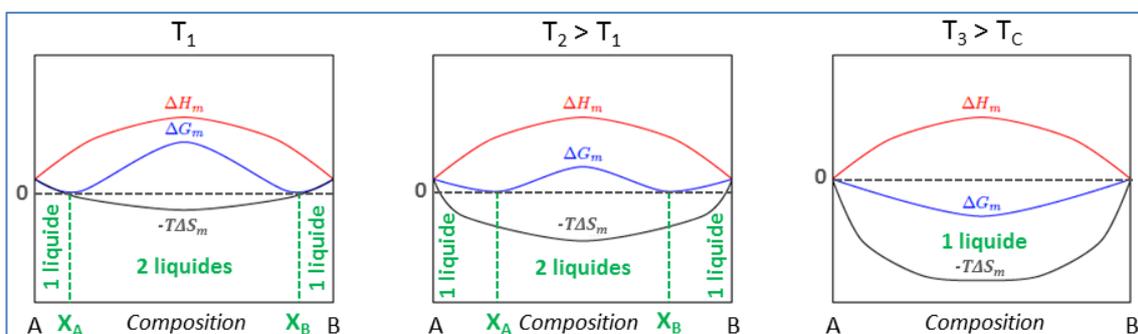


Figure 52 : Variations de ΔG_m en fonction de la variation de l'entropie dépendante de la température, pour des températures basses T_1 et T_2 où l'entropie est minimum, et pour T_3 une température élevée où l'entropie est maximale. Inspiré du chapitre 4 du livre de D. R. Neuville et al. (2013).

La variation d'enthalpie ΔH_m favorisant la démixtion d'une part quand $\Delta H_m > 0$, et la variation d'entropie ΔS_m favorisant le mélange d'autre part, les phénomènes de démixtion sont donc finalement décrits par les variations de la fonction d'enthalpie libre ΔG_m qui s'écrit :

$$\Delta G_m = \Lambda X_A X_B - RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

La température a ainsi un rôle critique sur ces phénomènes. Aux températures élevées (T_3 sur la **Figure 52**), le terme entropique est prépondérant sur le terme enthalpique. L'enthalpie libre est alors négative et ne présente qu'un seul minimum, ce qui traduit le fait que le mélange est miscible et homogène. Aux basses températures en revanche (T_1 et T_2 sur la **Figure 52**), le terme entropique diminuant c'est le terme enthalpique qui devient prépondérant. L'enthalpie libre ΔG_m est alors supérieure à zéro et présente deux minimums. La présence de ces deux minimums traduit donc l'immiscibilité du mélange et l'obtention de deux compositions stables marquées par X_A et X_B sur la **Figure 52**. La température critique T_c dans les phénomènes de séparation de phases est donc définie comme la température où l'enthalpie libre ΔG_m du système passe de un à deux minimums. (D. R. Neuville et al., 2013)

Par rapport à ce modèle des solutions régulières, on peut tout de même noter que les interactions entre les constituants sont souvent plus compliquées dans le cas réel des verres que les simples interactions binaires intégrées dans l'expression de Λ présentée précédemment. La forme de la courbe de l'enthalpie de mélange ΔH_m ne sera donc généralement pas aussi symétrique que dans le cas « idéal » présenté sur la **Figure 52**.

2.1.1.2 Mode de démixtion et morphologie des phases démixées

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le mélange peut présenter de la séparation de phases lorsque la courbe de l'énergie libre ΔG_m en fonction de la composition n'est plus convexe. Le mélange est alors stable pour des compositions $X < X_A$ ou $X > X_B$ visibles sur la **Figure 52**, et instable pour des compositions $X_A < X < X_B$. Il est alors possible de représenter dans un diagramme température-composition la zone de démixtion du mélange en calculant la courbe ΔG_m associée à chaque température (comme représenté schématiquement sur la **Figure 53**).

La courbe de coexistence passant par les points **A_n** et **B_n** sur la **Figure 53** (correspondant aux minimums de la courbe de l'enthalpie libre : $\frac{d\Delta G_m}{dx} = 0$) témoigne donc, en-dessous de cette dernière, de l'instabilité du mélange et de l'obtention de deux liquides non miscibles. La forme de ΔG_m n'étant pas forcément symétrique dans le cas réel des verres, les points **A_n** et **B_n** correspondent aux deux points de la courbe de ΔG_m ayant une tangente commune). La courbe de coexistence, également appelée dôme de démixtion, définit ainsi en fonction de la température, l'étendue de la lacune de miscibilité du mélange. Pour un mélange de composition **M** à la température **T₁** par exemple (**Figure 53**), la proportion relative des phases en présence **A₁** (riche en A) et **B₁** (riche en B) peut être déduite de la règle du levier inverse :

$$\frac{X_M - X_{B_1}}{X_{A_1} - X_M} = \frac{MB_1}{MA_1}$$

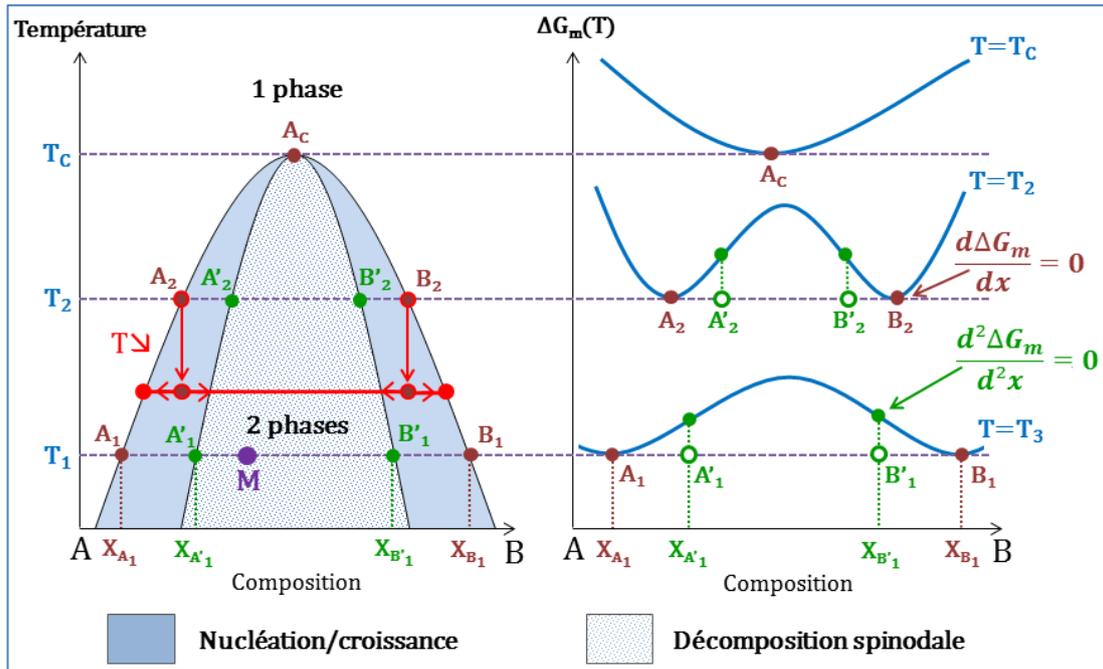


Figure 53 : Schématisation d'un dôme de démixtion dans un diagramme composition-température binaire (gauche) et évolution de l'enthalpie libre associée en fonction de la température (droite). Sont donnés sur les deux graphiques les points A_n et B_n permettant de construire la courbe de coexistence et les points A'_n et B'_n permettant de tracer la courbe spinodale. Inspiré du chapitre 4 du livre de D. R. Neuville et al. (2013) écrit par Sophie Schuller.

A l'intérieur du dôme de démixtion il existe des compositions qui sont stables vis-à-vis de n'importe quelle petite fluctuation et d'autres qui sont instables. C'est Gibbs notamment qui a pu mettre en évidence ce phénomène, associé aux variations de la dérivée seconde de l'enthalpie libre $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x}$ (Gibbs, 1948). La région stable est alors associée aux variations positives ($\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} > 0$) alors que la région instable est associée aux variations négatives ($\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} < 0$). La courbe correspondante dans le diagramme température-composition, passant par les points A'_n et B'_n sur la **Figure 53**, est appelée courbe spinodale et peut donc être tracée en reportant sur le diagramme les compositions $X_{A'_n}$ et $X_{B'_n}$ déterminées sur les courbes d'enthalpie libre associées aux différentes températures lorsque $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} = 0$.

Les fluctuations sont donc stables dans la zone en-dessous de la courbe spinodale. On parle alors de décomposition spinodale pour le mécanisme de séparation de phases. Entre la courbe spinodale et la courbe de coexistence, les fluctuations sont instables et les domaines formés doivent donc atteindre une certaine taille pour devenir stables. Dans cette région la séparation de phases nécessite ainsi la formation de germes. On parle alors de nucléation croissance pour le mécanisme. Ces deux mécanismes sont généralement associés à des morphologies bien distinctes : une microstructure interconnectée (ou bicontinue) pour la décomposition spinodale (**Figure 54 - gauche**) ou des gouttelettes dans une matrice lors de la nucléation/croissance (**Figure 54 - droite**). Il faut cependant noter que ces mécanismes et l'association des morphologies ne correspondent qu'à l'étape d'initiation de la séparation de phases. Comme nous montrerons par la suite en effet, le lien entre la morphologie et le

mécanisme de séparation de phases n'est pas toujours évident après un certain temps de mûrissement. (D. R. Neuville et al., 2013)

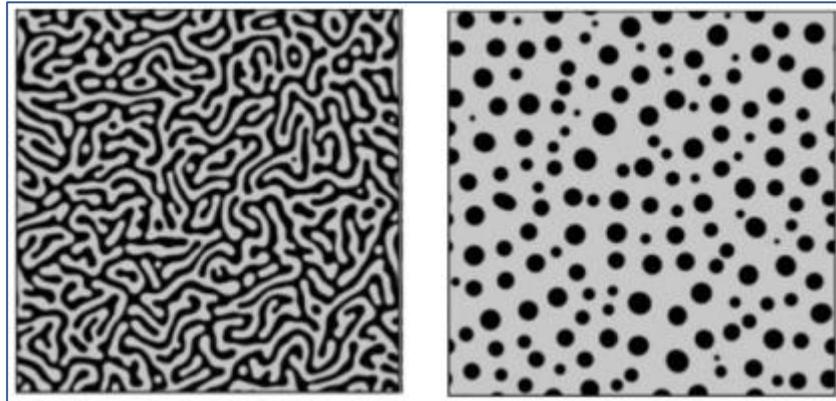


Figure 54 : Morphologies typiques obtenues après séparation de phases dans les liquides avec une microstructure interconnectée à gauche et des gouttelettes dans une matrice à droite. Tiré du rapport de stage de Quentin Hérault (2016).

Enfin, certains échantillons présentent parfois après traitement thermique de très petites structures par rapport à la morphologie principale, comme on peut par exemple le voir sur la **Figure 55** où de petites gouttelettes sont obtenues à l'intérieur de grands domaines. Ce phénomène est appelé séparation de phases secondaire et peut se dérouler par exemple lors du refroidissement des échantillons à la fin du traitement thermique. La composition des domaines formés étant instable à plus basse température vu la forme du dôme de démixtion, ces derniers peuvent se séparer à nouveau si la vitesse de refroidissement n'est pas suffisamment rapide par rapport à la cinétique de démixtion. Ce phénomène, lorsque la température diminue, est également schématisé sur la **Figure 53** avec les flèches rouges partant de la composition des domaines formés à la température T_2 .

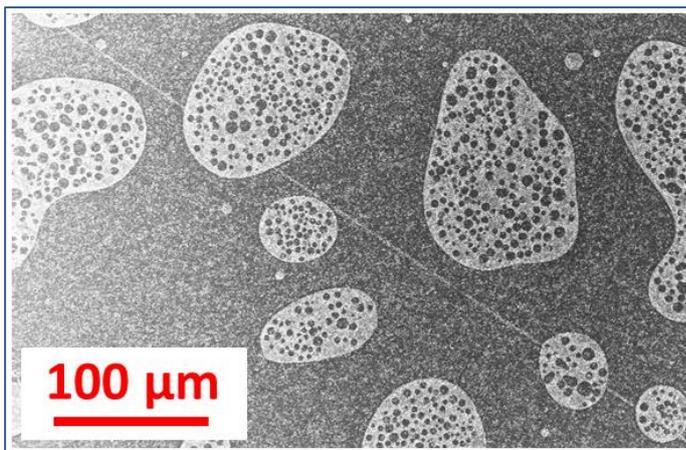


Figure 55 : Séparation de phases dans un borosilicate de baryum massif présentant de la séparation de phases secondaire à l'intérieur des domaines riches en baryum. Image MEB.

2.1.1.3 Mûrissement et lois de croissance

Une fois que la séparation de phases est initiée, un mûrissement des domaines est toujours observé afin de diminuer l'énergie du système due aux interfaces. Lors de cette étape de mûrissement, la concentration des domaines ne varie plus. Un des aspects important de la

théorie de la séparation de phases repose sur la notion de loi d'échelle dynamique qui postule que lors de la croissance des domaines, l'état du système à un instant donné peut être défini par une unique longueur $\ell(t)$ et un état de référence. Cette loi suppose de plus que la longueur caractéristique $\ell(t)$ évolue selon une loi de puissance du temps $\ell(t) \sim t^\alpha$, dont l'exposant α dépend de la physique du problème. Proposée initialement dans le cadre de simulations du modèle d'Ising (Binder & Stauffer, 1974; Marro et al., 1979), cette loi d'échelle a pu être mise en évidence par des expériences de diffraction de lumière sur des solutions non miscibles près du point critique (Chou & Goldberg, 1979; Wong & Knobler, 1981; Guenoun et al., 1987). Cette hypothèse très forte sur la dynamique est extrêmement précieuse puisqu'elle permet de prédire l'évolution de la géométrie d'un système à n'importe quel instant.

Différents régimes de croissance où l'exposant α peut varier sont ainsi décrits dans la littérature. Nous en présenterons succinctement par la suite trois principaux, qui pourront s'appliquer dans le cas de la séparation de phases dans les verres.

- **Croissance diffusive par diffusion moléculaire** : $\ell(t) \sim t^{1/3}$

Lors de la séparation de phases et la création d'interfaces, le coût énergétique de ces dernières est contrôlé par la courbure moyenne. L'énergie est alors minimale si la courbure est nulle et augmente avec celle-ci. Pour cette raison, les interfaces fortement courbées vont évaporer des molécules qui iront se condenser sur les interfaces les moins courbées où elles seront dans un état d'énergie plus faible. Dans le cas géométriquement simple d'une assemblée de gouttes sphériques, cela veut dire que les gouttes les plus petites sont instables et vont alimenter les autres par diffusion moléculaire. On obtient alors pour ce premier régime de croissance une loi de la forme :

$$\ell(t) \sim \left(\frac{\gamma D \Omega}{k_B T} \cdot t \right)^{\frac{1}{3}}$$

avec γ la tension de surface, D le coefficient de diffusion, Ω un volume moléculaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Cette loi d'évolution en $t^{1/3}$ a été démontrée par Lifshitz et Slyozov après avoir étudié l'évolution de la distribution de tailles de gouttes sphériques avec une fraction volumique faible de la phase formant les gouttes (Lifshitz & Slyozov, 1961). Wagner ayant également travaillé simultanément sur ce sujet (Wagner, 1961), on désigne ce régime de croissance sous le terme de Lifshitz-Slyosov-Wagner (LSW). Dans le cas d'une morphologie avec des gouttelettes dans une matrice, cette loi est également connue sous le nom de mûrissement d'Ostwald (Bray, 2010; Cates, 2012). Enfin, cette loi de croissance a également pu être observée pour des géométries bicontinues, notamment dans le cas de séparation de phases dans des verres (Haller, 1965; James, 1975; Dalmas et al., 2007). De la croissance par diffusion moléculaire peut donc être attendue pour les deux types de morphologies bicontinues ou gouttelettes.

- **Croissance hydrodynamique visqueuse** : $\ell(t) \sim t$

Le deuxième régime de croissance est celui d'une croissance purement hydrodynamique. La courbure moyenne des interfaces induit des variations de pression de Laplace qui vont

induire des écoulements. Ce mécanisme est donc pertinent si la géométrie initiale n'est pas une assemblée de sphères où chaque domaine a la même courbure sur toute son interface. Ce régime de croissance est donc particulièrement adapté aux géométries bicontinues. Pour de la croissance hydrodynamique, Siggia (Siggia, 1979) a pu mettre en évidence que l'évolution de la longueur caractéristique $\ell(t)$ suit une loi de la forme :

$$\ell(t) \sim \frac{\gamma}{\eta} t$$

avec γ la tension de surface et η la viscosité. Pour cette morphologie, le mécanisme de croissance est dû à des événements de pincements au sein du bicontinu qui permettent les réarrangements du fluide. Ce mécanisme a notamment été mis en évidence expérimentalement par des analyses en microscopie confocale (Aarts et al., 2005) ou par microtomographie X pour des verres à haute température (D. Bouttes et al., 2016).

- **Croissance par coalescence des gouttes :** $\ell(t) \sim t^{1/3}$

Le troisième régime de croissance enfin, pouvant être observé dans le cas d'une morphologie gouttelettes, consiste cette fois en une croissance par coalescence des gouttes. La dynamique de ce phénomène, dû à la diffusion des gouttes, dépend donc de la viscosité de la matrice η et de distance entre les gouttes. Comme proposé par Siggia (Siggia, 1979) et Cates (Cates, 2012), la croissance par coalescence peut une nouvelle fois être décrite par une loi d'échelle qui s'écrit sous la forme :

$$\ell(t) \sim \left(\frac{k_B T}{\eta} \cdot t \right)^{\frac{1}{3}}$$

On peut constater que ce troisième régime est lui aussi proportionnel à $\sim t^{1/3}$ comme dans le cas d'une croissance par diffusion moléculaire.

Le premier régime décrit peut donc être observé pour les deux morphologies alors que le second et le troisième sont propres à des morphologies bicontinue et gouttelettes respectivement. Des cinétiques de croissance très différentes peuvent ainsi être observées lors de la séparation de phases dans les liquides étant donné les mécanismes mis en jeu peuvent être diffusifs ($\sim t^{1/3}$) ou hydrodynamiques ($\sim t$). Il est à noter que ces différents régimes peuvent s'appliquer au même système à différents moments de la croissance. La transition entre ces régimes étant loin d'être franche, des exposants intermédiaires entre 1/3 et 1 peuvent parfois être observés expérimentalement (Wong & Knobler, 1981) ou lors de simulations numériques (Gonzalez-Segredo et al., 2003). Ces exposants intermédiaires sont alors généralement interprétés comme des régimes transitoires. (David Bouttes, 2014)

Les concepts généraux de la séparation de phases dans les liquides étant maintenant bien posés, nous poursuivrons ce sous-chapitre par une revue des différentes études disponibles dans la littérature abordant plus particulièrement ce phénomène dans le cas des verres de silicates massifs, plus proches du système qui nous intéresse pour la suite de notre étude.

2.1.2 Séparation de phases dans les verres de silicates massifs

La séparation de phases dans les verres liquides ou surfondus, et plus particulièrement les silicates, est évoquée dès les années 1920 par Craig pour des systèmes binaires ou ternaires (Craig, 1927). De nombreux travaux ont ensuite suivi pour des systèmes variés et des explications thermodynamiques sont proposées en explicitant notamment les énergies d'interactions (que nous évoquions précédemment) mises en jeu lors de ce phénomène. Le livre de Mazurin et Porai-Koshits, encore tout à fait d'actualité aujourd'hui, synthétise parfaitement ces différents aspects de la séparation de phases dans les verres avec de nombreux exemples (O. V. Mazurin & Porai-Koshits, 1985). La séparation de phases dans les verres étant un sujet très vaste, nous concentrerons donc notre état de l'art uniquement sur les mécanismes de la démixtion et les morphologies qui peuvent être obtenues après traitement thermique dans des silicates massifs, ces aspects étant particulièrement discutés dans la suite du manuscrit dans le cas des couches minces de verre.

L'étude de la cinétique du mûrissement des structures obtenues après séparation de phases dans des silicates massifs est aujourd'hui bien rapportée dans la littérature. Les différentes études cinétiques réalisées indiquent notamment que la croissance de structures sous forme de gouttelettes (Craievich et al., 1983; Wheaton & Clare, 2007) ou interconnectées (Dalmas et al., 2007) est généralement pilotée dans ces verres par des mécanismes diffusifs où la taille caractéristique évolue $\sim t^{1/3}$. David Bouttes a récemment étudié pendant sa thèse la séparation de phases *in situ* de manière originale dans des borosilicates de baryum massifs par microtomographie X sur synchrotron (David Bouttes, 2014). Le même constat a alors pu être fait que la croissance de gouttelettes riches en baryum dans une matrice riche en silice se fait selon un mécanisme diffusif $\sim t^{1/3}$, comme on peut le constater sur la **Figure 56**.

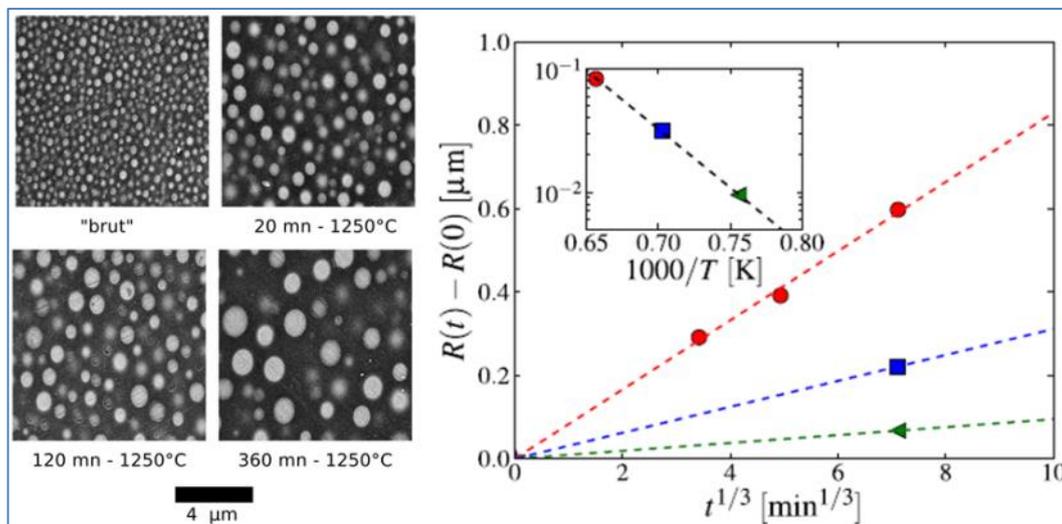


Figure 56 : Images MEB d'un borosilicate de baryum massif présentant des gouttelettes riches en BaO dans une matrice riche en SiO₂ pour différents temps de recuit à 1250°C. Le graphique de droite représente l'évolution du rayon des gouttes en fonction du temps de recuit à la puissance 1/3 pour trois températures : ▲ 1050°C - ■ 1150°C - ● 1250°C. (David Bouttes, 2014)

Pour une microstructure interconnectée (bicontinue) en revanche, David Bouttes a pu mettre en évidence pour la première fois (à notre connaissance), que le mûrissement des phases

dans les verres massifs peut également se faire selon des mécanismes hydrodynamiques. La taille caractéristique des domaines croît alors beaucoup plus rapidement que lors de phénomènes diffusifs, puisqu'une évolution linéaire en fonction du temps de traitement thermique est observée (comme on peut le voir sur la [Figure 57](#)). Grâce à des mesures de viscosité d'une part, et la comparaison des images expérimentales avec des simulations numériques pour déterminer la tension de surface entre les deux phases d'autre part, David Bouttes a notamment pu montrer que la cinétique de croissance des domaines (i.e : le coefficient directeur des droites sur la [Figure 57](#)) correspond bien, comme attendu pour un mécanisme de croissance hydrodynamique visqueuse, au ratio de la tension de surface sur la viscosité $\frac{\gamma}{\eta}$. Ces phénomènes ont pu être observés dans les borosilicates de baryum en particulier car la température critique T_c du dôme de démixtion est très élevée par rapport à la température de transition vitreuse. Il est donc possible d'étudier la séparation de phases dans ce système loin de la T_g où les phénomènes diffusifs sont prépondérants.

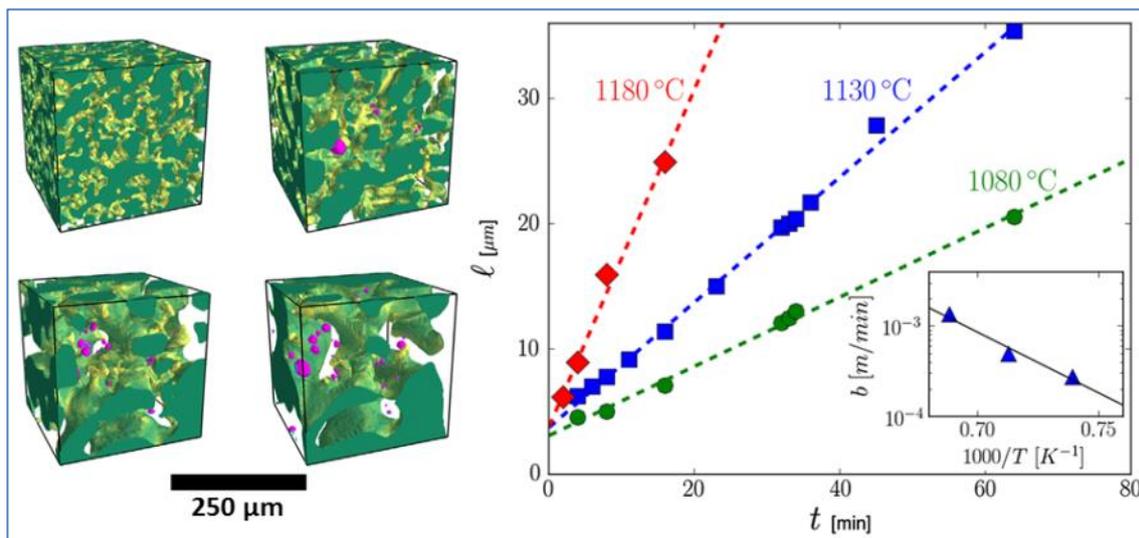


Figure 57 : Images de microtomographie X reconstruites du mûrissement à 1230°C de la phase riche en BaO dans un borosilicate de baryum massif (morphologie bicontinue). Le domaine percolant est représenté en jaune-vert et les objets isolés sont marqués en violet. Le graphique à droite représente l'évolution de la taille caractéristique de la microstructure en fonction du temps de recuit pour différentes températures. (David Bouttes, 2014; David Bouttes et al., 2015)

Enfin, pour la séparation de phases dans les silicates massifs, la morphologie observée était, généralement, facilement associée au mécanisme de séparation de phases avec des gouttelettes dans une matrice pour de la nucléation-croissance et une structure interconnectée pour de la décomposition spinodale. David Bouttes a cependant pu montrer qu'un fort ratio de viscosité entre les deux phases démixées peut conduire à une déstabilisation et à la fragmentation de la structure bicontinue, conduisant finalement à une morphologie gouttelettes par décomposition spinodale ([Figure 58](#)). Dans le cas des borosilicates de baryum, plus de 5 ordres de grandeur de différence sont observés au niveau de la viscosité à 1100°C par exemple entre la phase visqueuse riche en silice et la phase peu visqueuse riche en oxyde de baryum. Cette fragmentation est observée uniquement dans la phase la plus fluide riche en BaO, et David Bouttes a pu estimer les temps caractéristiques de fragmentation et de rétractation d'un ligament de fluide. Après la rupture d'un pont entre deux domaines, on pourra garder en

mémoire qu'un ligament de fluide sera stable et se rétractera si son ratio longueur/diamètre est inférieur à 6. Si la longueur du filament est plus de six fois plus grande que son diamètre en revanche, ce dernier sera alors instable et sera susceptible de se fragmenter en gouttelettes. (David Bouttes, 2014; David Bouttes et al., 2014; D. Bouttes et al., 2016)

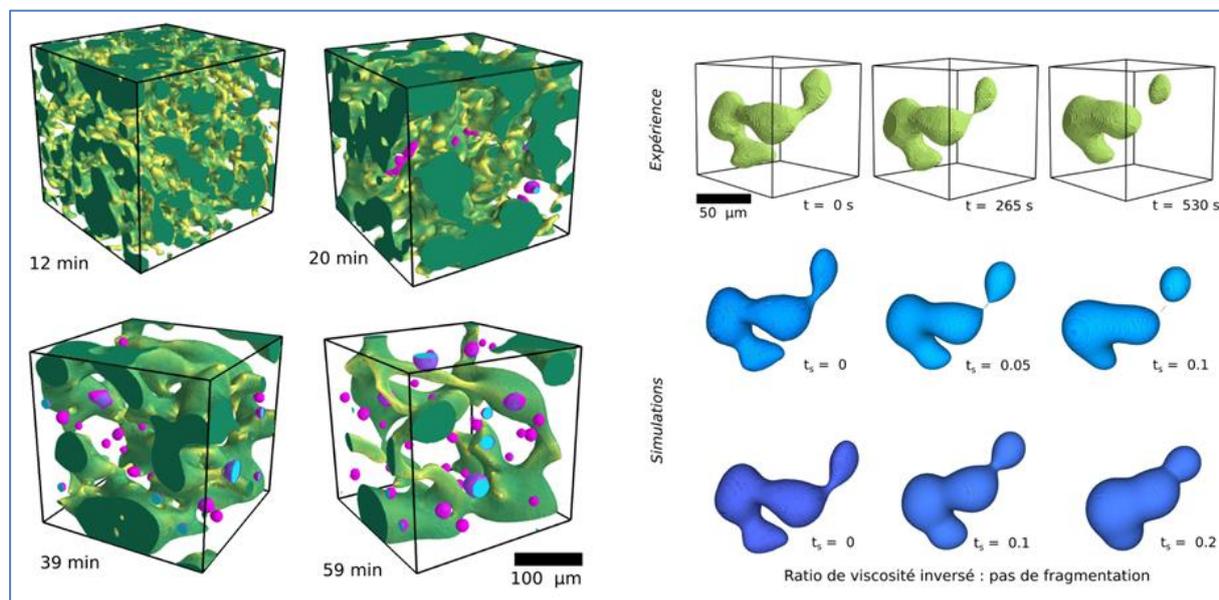


Figure 58 : Gauche - Images de microtomographie X reconstruites du mûrissement à 1130°C de la phase riche en BaO, dans un borosilicate de baryum massif (morphologie bicontinue) montrant de la fragmentation. Le domaine percolant est représenté en jaune-vert et les objets isolés sont marqués en violet.

Droite – Evolution d'un domaine tiré dans un borosilicate de baryum massif. En haut, observée lors d'une expérience de microtomographie X, au milieu et en bas simulée par *Gerris* : au milieu le domaine est moins visqueux que le fluide environnant et en bas le domaine est plus visqueux que le fluide environnant. (David Bouttes, 2014)

Nous pouvons donc en conclure que l'état de l'art actuel dans les verres de silicates massifs indique que la relation entre la morphologie et le mécanisme de séparation de phases n'est pas toujours évidente à établir. Les expériences *in-situ* notamment peuvent être très précieuses pour mettre en évidence des phénomènes tels de la fragmentation ou de la coalescence. On note enfin que dans le cas des borosilicates de baryum massifs que nous souhaitons maintenant étudier sous forme de couches minces, deux régimes de croissance différents peuvent être obtenus : de la croissance diffusivo ou hydrodynamique visqueuse. Les études réalisées par David Bouttes entre autres, permettront sans aucun doute de pouvoir comparer les phénomènes se déroulant dans les couches minces avec ceux dans un verre massif.

2.1.3 Séparation de phases et géométrie couches minces

Lors de la revue de la littérature, nous avons pu constater que la séparation de phases dans des géométries confinées, comme des couches minces, est largement étudiée depuis plusieurs décennies pour des systèmes comme les polymères (H. Wang & Composto, 2003; Liao et al., 2006; L. Xue et al., 2012) et les alliages métalliques (Koyama et al., 1995; Mebed & Howe, 2006; Nag et al., 2009). Nous avons cependant constaté que très peu d'études discutent de ces

phénomènes dans des couches minces de silicates, alors même que ces couches vitreuses sont utilisées dans beaucoup de domaines en raison de leurs propriétés variées. Nous débuterons donc cette partie par une synthèse des différentes techniques de dépôt utilisées à ce jour pour l'élaboration de ces couches amorphes, avant d'aborder les quelques études que nous avons pu trouver concernant la séparation de phases dans des couches minces de silicates. Les énergies de surface semblant jouer un rôle important sur la séparation de phases dans les couches minces de verre, nous terminerons donc cet état de l'art en présentant des études numériques et expérimentales dans des systèmes différents des silicates, mais permettant d'appréhender l'influence potentielle du confinement sur les phénomènes de démixtion dans les films minces.

2.1.3.1 Dépôts de couches minces de verre à base de silicates

Le dépôt de couches minces de verre faisant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur est maintenant largement rapporté dans la littérature. Ces couches amorphes sont étudiées par exemple pour leurs applications potentielles dans des dispositifs électroniques, comme couches actives (Kilic et al., 2012), protectrices (Camlibel et al., 1983; Della Mea et al., 1994; Bhatt & Chandra, 2009), ou encore sacrificielles en tant que source de diffusion de bore pour réaliser des jonctions (Tiwari et al., 2013). D'autres auteurs ont utilisé de telles couches pour leurs propriétés optiques, que ce soit pour la réalisation de guide de lumière (Jerominek et al., 1987; Youden et al., 1993; Mailis et al., 1999) ou de couches antireflets (Eisenstein et al., 1986). La grande variété de compositions verrières accessible, et donc de propriétés, permet également de réaliser avec ces couches minces de verre, des soudures étanches (Brooks et al., 1972), des électrolytes solides pour des batteries (Kanehori et al., 1983; Ohtsuka et al., 1990), des biocapteurs (Wise & Weissman, 1971) ou des revêtements bioactifs (Liste, González, et al., 2004; Liste, Serra, et al., 2004) pour des applications médicales. Plus récemment enfin, des empilements auto-cicatrisants ont pu être développés pour des applications à haute température grâce notamment à une alternance de couches minces de verre avec des couches de V_2O_5 - B_2O_3 (Castanie et al., 2016) réagissant avec l'air lors de la formation de rayures.

Différentes techniques sont utilisées dans les études citées précédemment pour l'élaboration de ces couches minces de verre, allant de méthodes sol-gel, à des dépôts chimiques en phases vapeur (CVD), ou encore des dépôts sous vide comme de l'ablation laser ou de la pulvérisation cathodique. Parmi toutes ces techniques, la pulvérisation cathodique semble idéale pour réaliser des dépôts faisant au moins quelques centimètres carrés avec des épaisseurs homogènes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et est déjà bien maîtrisée chez Saint-Gobain. Le dépôt de couches minces de verre par pulvérisation cathodique nécessite néanmoins de travailler en mode radiofréquence étant donné que la cible utilisée est isolante. Ce mode de dépôt, plus lent qu'en mode courant continu (utilisé pour les cibles conductrices), pourra par conséquent être limitant pour atteindre des épaisseurs de couches importantes. Deux types de cibles différents sont utilisés par les auteurs pour réaliser leurs échantillons, des cibles frittées à partir de poudres de verre (Eisenstein et al., 1986; Bhatt & Chandra, 2009; Tiwari et al., 2013), ou des cibles directement usinées dans un verre massif (Brooks et al., 1972; Kilic et al., 2012). Ces deux types de cibles céramiques ont des avantages et des inconvénients qui seront discutés plus en détails dans la partie expérimentale de ce chapitre ([partie 2.2.2](#)).

2.1.3.2 Séparation de phases dans des couches minces de silicates

Bien que de nombreuses études sur les couches minces de verre existent dans la littérature, comme nous avons pu le montrer précédemment, nous avons néanmoins pu constater que relativement peu d'auteurs se sont intéressés à des phénomènes de séparation de phases pouvant avoir lieu dans ces couches. La première étude que nous avons pu trouver date de 1968 où Seward et al (Seward et al., 1968) se sont intéressés à l'apparition de deux phases distinctes dans une couche mince de BaO-SiO₂ de 100 nm d'épaisseur lors de son irradiation par le faisceau d'électrons au sein d'un microscope électronique en transmission (MET). Ces derniers ont notamment pu constater que leurs couches, déposées par évaporation, étaient totalement amorphes et homogènes lors de leur introduction dans le MET. Après irradiation en revanche, Seward et al ont pu constater clairement l'influence de la composition de la couche sur la formation de gouttelettes riches en baryum ou de microstructures interconnectées, comme on peut l'observer sur les images TEM de la [Figure 59](#).

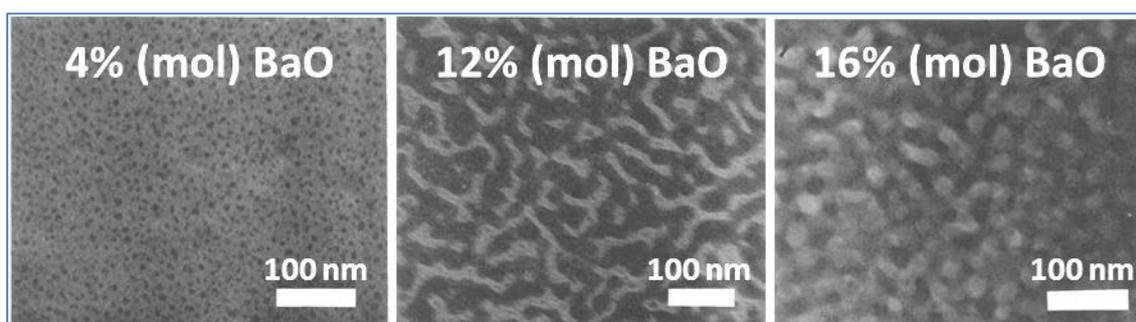


Figure 59 : Images TEM de couches minces de verre de composition SiO₂-BaO de 100nm d'épaisseur après irradiation in-situ avec le faisceau d'électrons à 75 keV (4% et 16% BaO) ou 100 keV (12% BaO). (Seward et al., 1968)

Plus récemment Utsuno et al ont pu effectuer des observations similaires dans des couches minces de composition Na₂O-SiO₂ déposées par pulvérisation cathodique (Utsuno et al., 2004). Après traitement thermique à 620°C cette fois, ces derniers ont pu constater que les deux types de morphologies (binodale ou bicontinue) pouvaient également être observées pour ce binaire Na₂O-SiO₂. Après avoir comparé les morphologies obtenues dans les couches minces avec celles de verres massifs de compositions similaires, Utsuno et al ont cependant pu constater que la concentration en sodium dans les couches était toujours inférieure à celle dans la cible utilisée lors du dépôt. Par rapport aux couches de Seward et al contenant du baryum, l'étude de la séparation de phases dans des systèmes contenant des éléments légers comme le sodium nécessite toujours, après le traitement thermique, de révéler la séparation de phases par une étape d'attaque acide sélective.

En se basant sur l'idée d'utiliser la morphologie interconnectée obtenue après séparation de phases et attaque acide, Aytug et al (*Oak Ridge Laboratory, USA*) ont publié un certain nombre d'articles depuis quelques années sur les propriétés antireflets ou hydrophobes de couches minces de Na₂O-B₂O₃-SiO₂ démixées (Aytug et al., 2015; Jellison et al., 2015). Ces auteurs ont également montrés que ces couches texturées peuvent même présenter un caractère superhydrophobe, ou des propriétés antibactériennes et anti-« traces de doigts » lorsqu'elles sont fonctionnalisées avec des groupements fluorés par exemple (Aytug & Simpson, 2013; Aytug et al., 2013; Aytug et al., 2014). Ces articles publiés par Aytug et al étudient principalement

l'évolution des différentes propriétés des couches (optique, mouillabilité, etc) en fonction des différents paramètres pouvant influencer la morphologie obtenue (température et durée des traitements thermiques, attaque acide, etc.). C'est pourquoi on peut y trouver des images MEB montrant l'évolution de la taille caractéristique de la structure interconnectée dans ces couches minces de verre déposées par pulvérisation cathodique, en fonction de la durée du recuit par exemple (**Figure 60**). On peut néanmoins constater qu'aucune étude précise concernant la cinétique de croissance de ces structures interconnectées et les mécanismes mis en jeu lors de la séparation de phases dans ces couches minces n'a été détaillée dans ces différentes publications.

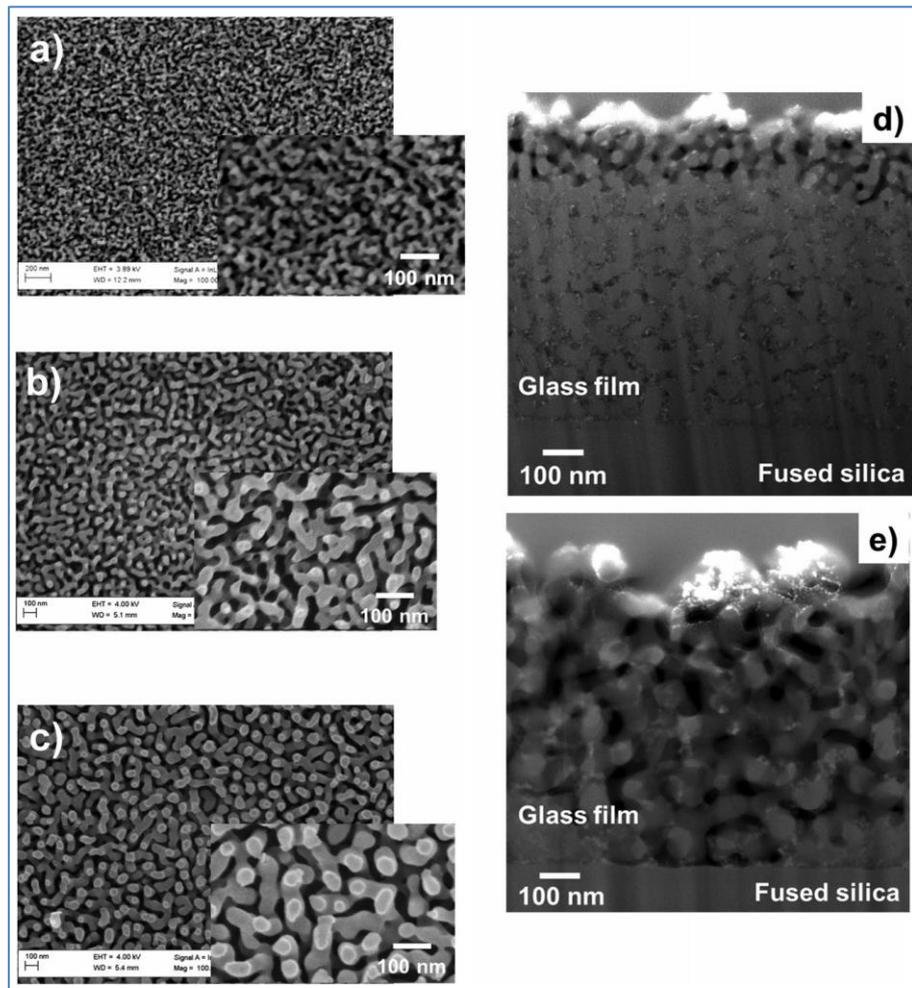


Figure 60 : Images MEB de couches minces de composition $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ après traitement thermique à 710°C (a) 5 min, (b) 30 min et (c) 120 min et attaque acide. Les images (d) et (f) sont des vues en tranche des échantillons (a) et (c) respectivement. (Aytug et al., 2015)

Pour réussir à trouver une étude de ce type, il faut se tourner vers des couches de silicates similaires, mais déposées cette fois par voie liquide. Différents auteurs ont en effet pu observer de la séparation de phases dans des couches élaborées par des méthodes sol-gel (Mukherjee & Lowdermilk, 1982; Nakanishi & Soga, 1992), par Aerosol Flame Deposition (Chung et al., 2000), ou par spray (Hwang et al., 2013) par exemple. L'article de Hwang et al est d'ailleurs particulièrement intéressant puisqu'il porte sur l'évolution de la taille caractéristique de la structure interconnectée en fonction de la température et de la durée du recuit dans le système $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Les films faisant plus de $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, cela peut sembler assez

éloigné du cas de Aytug et al et de leurs couches minces comprises entre 500 nm et 1000 nm. On peut cependant constater sur la **Figure 61**, que Hwang et al ont obtenu dans leurs échantillons des tailles typiques entre 50 et 500 nm pour le diamètre des ponts, ce qui est très proche des structures mises en évidence par Aytug et al pour une gamme de températures similaire. Grâce à leurs expériences, Hwang et al ont ainsi pu mettre en évidence la présence de deux régimes de croissance différents lors de la séparation de phases dans ces films de borosilicates de sodium. Un premier où la taille caractéristique évolue proportionnellement à $t^{0.2}$ attribué à des phénomènes diffusifs, puis un second après environ 9h de traitement thermique proportionnel cette fois à $t^{0.5}$ attribué à un régime d'écoulements visqueux.

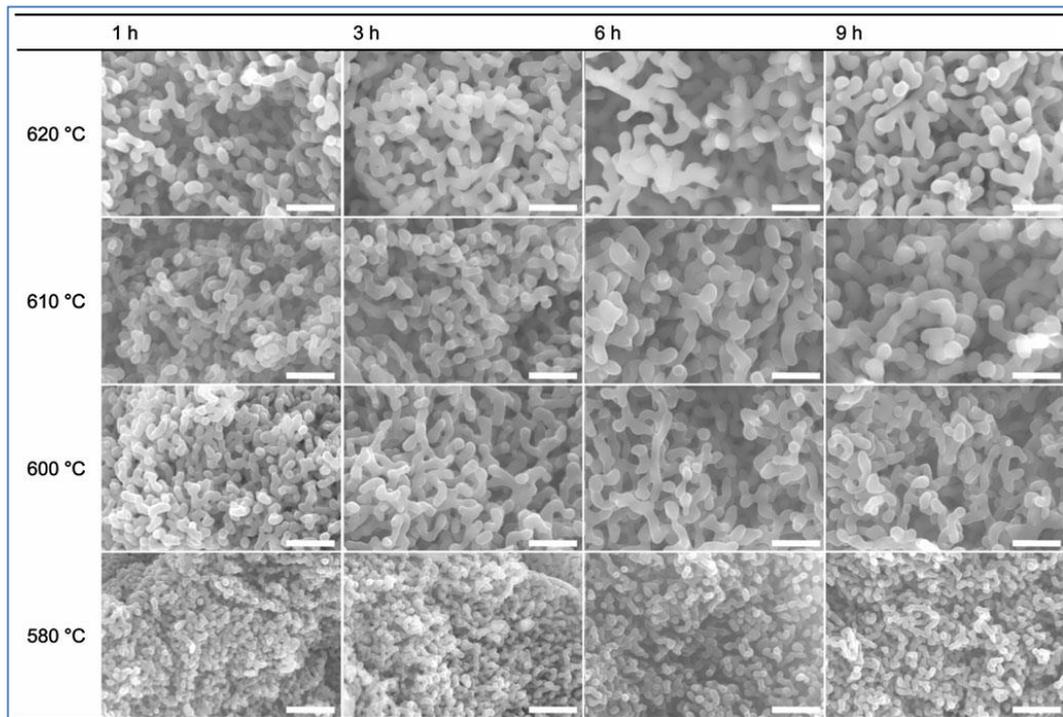


Figure 61 : images MEB après attaque acide de films de 30 μm d'épaisseur de composition $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ déposés par spray, montrant l'évolution de la structure en fonction du temps de recuit et de la température. La barre d'échelle correspond à 500 nm sur toutes les images. (Hwang et al., 2013)

Par rapport aux différentes études expérimentales et numériques traitant de la séparation de phases dans des systèmes de polymères ou d'alliages métalliques que nous avons évoquées précédemment, on peut constater que les épaisseurs des couches sont relativement importantes dans le cas des études spécifiques aux couches de silicates présentées jusqu'à présent, et que les auteurs n'ont pas discuté l'impact potentiel des énergies de surface sur les phénomènes de séparation de phases dans leurs systèmes.

Deux études pour des couches minces de silicates datant de ces dernières années nous semblent pertinentes pour aborder cette question. Liu et al ont en effet étudié la séparation de phases dans des couches ultra-minces de compositions $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ déposées par ALD (Atomic Layer Deposition) en faisant varier l'épaisseur de 4 nm à 20 nm (Liu et al., 2009; Liu et al., 2010). Ces derniers ont notamment pu montrer que pour des épaisseurs allant jusqu'à 8 nm, la couche s'organise après traitement thermique en strates successives d'une phase riche en silice et d'une

phase riche en hafnium. L'ordre des strates et leurs épaisseurs dépendent notamment de l'épaisseur totale de la couche. Pour les épaisseurs plus importantes en revanche les auteurs ont pu constater la formation de cristallites de HfO_2 au cœur de la couche apparaissant après la décomposition spinodale et perturbant donc le phénomène de séparation de phases. Roussel et al pour leur part ont étudié la formation de clusters de silicium par séparation de phases dans des empilements de couches minces successives SiO_2 et SiO_x faisant entre 4 et 10 nm d'épaisseur (Roussel et al., 2011; Roussel et al., 2013). Ils ont notamment pu mettre en évidence par des expériences de tomographie par sonde atomique (ATP – Atom Probe Tomography) que la microstructure des clusters de silicium est grandement impactée par l'épaisseur des couches. A l'aide de simulations numériques, Roussel et al ont alors pu montrer que les morphologies interconnectées ou en clusters isolés étaient en réalité obtenues par un même mécanisme de décomposition spinodale, conduisant à la formation de sphères de Si isolées lorsque la taille de la structure interconnectée atteint l'épaisseur de la couche (**Figure 62**).

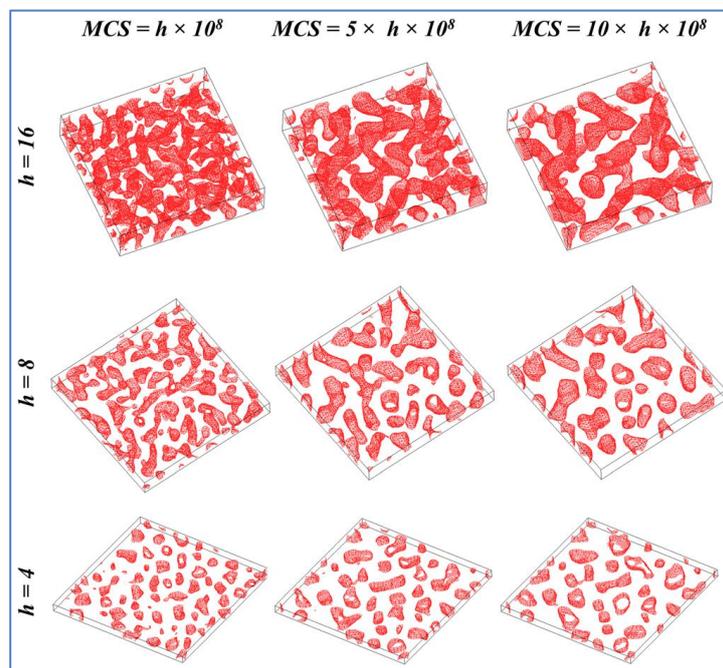


Figure 62 : Simulations numériques du phénomène de séparation de phases dans des couches SiO_x conduisant à la formation d'une phase riche en silicium, en fonction de l'épaisseur h de la couche et du temps de recuit de gauche à droite. (Roussel et al., 2013)

Par rapport à de la décomposition spinodale classique, Liu et al et Roussel et al ont donc clairement pu mettre en évidence que les énergies de surface peuvent avoir une influence non négligeable sur les phénomènes de séparation de phases dans des couches minces de silicates, avec des épaisseurs comprises entre 5 et 20 nm. Nous avons donc souhaité estimer la gamme d'épaisseur où ces énergies de surface joueront certainement un rôle important sur les phénomènes de séparation de phases dans le cas des couches minces de SiO_2 -BaO- B_2O_3 que nous souhaitons étudier. Nous avons pour cela calculé dans un premier temps l'enthalpie libre du système pour la composition « Vg » étudiée par David Bouttes (David Bouttes, 2014) : $\text{SiO}_2/66\%$ – BaO/14 % – $\text{B}_2\text{O}_3/20\%$ (en pourcentages massiques). Deux configurations ont été utilisées pour les calculs à 1000°C : une première où la séparation de phase est autorisée et une seconde où l'on force le système à rester homogène. On trouve alors des valeurs d'enthalpies libres de

-33,5 kJ et -35,4 kJ pour 100g de verre respectivement. En calculant la différence entre les deux enthalpies libres on obtient alors l'enthalpie de mélange ΔG_m . En considérant une densité moyenne de 3 pour un borosilicate de baryum massif (Hamilton et al., 1958), on trouve alors que :

$$\Delta G_m = 5,7 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$$

L'enthalpie de mélange étant positive cela confirme bien que de la séparation de phases est attendue pour cette composition de verre. Nous avons ensuite trouvé dans la littérature, pour une composition proche, que la tension de surface γ d'un borosilicate de baryum peut être estimée à environ $0,3 \text{ J/m}^2$ (Shermer, 1956). Il est donc maintenant possible de donner un ordre de grandeur de l'épaisseur e de la couche mince de verre pour lequel l'enthalpie de mélange et la tension de surface seront comparables :

$$\Delta G_m \times e \approx \gamma$$

$$e \approx \frac{0,3 \text{ J/m}^2}{5,7 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3} \approx 10 \text{ nm}$$

On trouve donc finalement que pour une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'énergie de surface est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de mélange provoquant la séparation de phases. Ce calcul nous confirme donc que pour des couches de verre de quelques dizaines de nanomètres (comme celles que nous souhaitons étudier), les énergies de surfaces ne seront certainement pas négligeables lors des phénomènes de séparation de phases. Des comportements différents de ceux observés dans les verres massifs peuvent donc être attendus.

2.1.3.3 Séparation de phases orientée par la surface, théorie de la SDS

Lors de la séparation de phases dans des films minces, différents auteurs ont pu montrer que la présence des interfaces peut avoir un effet important sur les mécanismes et la cinétique du phénomène de démixtion. En effet, pour un mélange binaire AB, la séparation de phases dans un milieu massif ne fait intervenir qu'une seule tension de surface γ_{AB} entre les deux phases, l'une riche en A et l'autre riche en B. Dans un milieu en contact avec une (ou deux) surface(s) en revanche, comme dans le cas de couches minces, deux nouvelles tensions de surface γ_{SA} et γ_{SB} apparaissent entre la surface et les deux différentes phases respectivement. γ_{SA} et γ_{SB} étant différentes dans la plupart des cas, cela conduit donc à une attirance préférentielle d'une des deux phases par la surface. Une compétition entre les phénomènes de démixtion et de mouillage de la surface a donc lieu pour ces géométries confinées. On nomme cet effet *Surface-Directed Spinodal Decomposition* (SDSD) ou *Surface-Directed Phase Separation* (Puri, 2005).

Les premières observations expérimentales de ce phénomène ont été réalisées par Jones et al dans des mélanges de polymères et ont permis de mettre en évidence que les phases s'organisaient en couches successives après démixtion (Jones et al., 1991). Ces auteurs ont notamment révélés que l'épaisseur des couches et leur organisation en strates suivaient la forme d'une onde normale à la surface dont la période dépend de l'épaisseur totale. Krausch et al ainsi que Bruder et Brenn ont ensuite montré dans des systèmes de polymères similaires (Bruder & Brenn, 1992; Krausch et al., 1993) que l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du

temps, et notamment la couche en extrême surface, suivait une loi en $t^{1/3}$ similaire à celle de la croissance diffusivo du modèle Lifshitz-Slyosov-Wagner (LSW). Dans le même temps Cumming et al ont étudié des mélanges de fluides au niveau d'interfaces et ont pu constater, eux, que la croissance des domaines était systématiquement plus rapide au niveau de la surface que les régimes de croissance hydrodynamique ($\sim t$) ou diffusif ($\sim t^{1/3}$) observés loin de l'interface (Wiltzius & Cumming, 1991; Cumming et al., 1992; Shi et al., 1993). Cumming et al ont alors interprété ce phénomène comme une étape primitive du mouillage de la surface, où les gouttelettes se transforment progressivement en une couche continue. Ces interprétations ont depuis été confirmées par des simulations par dynamiques moléculaires (Ma et al., 1993).

Ces phénomènes de SDSD sont encore largement étudiés ces dernières années et de nombreuses études (numériques notamment) peuvent être trouvées dans la littérature. La revue de Puri par exemple en rassemble une grande partie (Puri, 2005). Grâce à la contribution de ces différents auteurs, la séparation de phases dans ces systèmes confinés peut aujourd'hui être résumée en trois étapes, bien décrites dans l'article de Hore et al (Hore & Laradji, 2010). Dans un premier temps de la décomposition spinodale conduit à l'obtention d'une structure bicontinue, accompagnée simultanément par la formation de couches d'une des deux phases préférentiellement au niveau des interfaces. Lors de la seconde étape, la séparation de phases est caractérisée par des ruptures de la structure bicontinue et la formation de tubes reliant les deux couches situées aux interfaces. Pendant cette deuxième phase, les domaines avec des diamètres inférieurs à l'épaisseur du film disparaissent au profit des plus gros. Au cours de la troisième étape enfin, la croissance des cylindres est alimentée par les couches aux interfaces qui diminuent donc progressivement jusqu'à disparaître à la fin du processus. Ces différentes étapes sont représentées sur la **Figure 63** grâce à des simulations numériques réalisées par Carmack et al. A la fin du phénomène de SDSD, des objets isolés de la même épaisseur que celle de la couche sont donc obtenus alors même que de la décomposition spinodale au départ a formé une microstructure bicontinue. La dernière étape achevée, la croissance des domaines s'effectue ensuite selon les mécanismes de mûrissement détaillés dans la **section 2.1.1.3**.

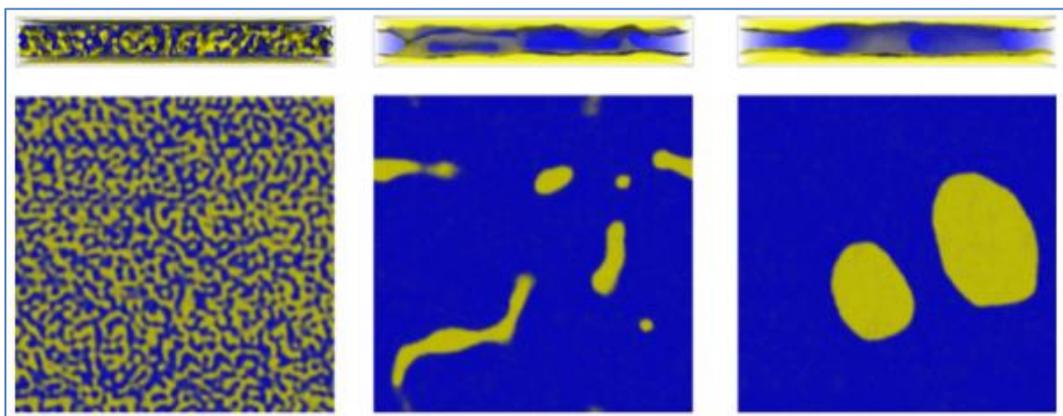


Figure 63 : Simulation Cahn-Hilliard de la démixtion d'un film mince selon un mécanisme de SDSD modélisant l'évolution du phénomène en fonction du temps de gauche à droite. Une vue en tranche en donnée en haut et une coupe horizontale au cœur du film est représentée en bas pour chaque temps de simulation. La phase mouillant préférentiellement les interfaces est représentée en jaune et légèrement transparente sur les vues en tranches pour des questions de visibilité. (Carmack & Millett, 2015)

BILAN

Cet état de l'art permet de se rendre compte que très peu d'articles existent à ce jour dans la littérature sur la séparation de phases dans des couches minces de silicates. Différentes études, comme celles de Aytug et al ces dernières années, traitent de ces questions dans des couches minces de borosilicates de sodium faisant entre 500 et 1000 nm d'épaisseur. On retrouve néanmoins principalement dans ces travaux, des aspects reliant la microstructure après démixtion avec les propriétés (optique ou de mouillabilité par exemple) de ces surfaces texturées. Les mécanismes et la cinétique de la séparation de phases dans ces couches de silicates confinées ne sont en revanche que peu abordés dans la littérature.

Ces phénomènes de démixtion ont par contre été largement étudiés ces dernières décennies dans les silicates massifs. Les mécanismes et la cinétique de la séparation de phases dans ces verres sont donc relativement bien décrits dans la littérature. Les travaux récents de David Bouttes dans des borosilicates de baryum massifs par tomographie X *in-situ* sur synchrotron ont permis par exemple de mettre en évidence des phénomènes originaux comme de la croissance hydrodynamique ou des mécanismes de fragmentation par rapport aux phénomènes diffusifs classiquement observés dans les silicates. Il sera donc intéressant de pouvoir se baser sur ces connaissances acquises dans les verres massifs pour interpréter et comparer les phénomènes se déroulant dans des couches de quelques dizaines de nanomètres.

Pour nous aider dans la compréhension des phénomènes que nous observerons dans ces couches de verre, nous pourrions également nous appuyer sur les travaux numériques et expérimentaux traitant de la séparation de phases dans des couches minces de polymères, de fluides ou d'alliages métalliques. Ces études ont notamment révélé que des énergies de surface peuvent entrer en compétition avec les énergies de mélange (décrites classiquement par la thermodynamique) lorsque les épaisseurs des couches deviennent faibles. Les phénomènes de séparation de phases sont alors différents dans ce cas par rapport à ceux se déroulant dans des milieux similaires massifs. La SDSD (Surface-Directed Spinodal Decomposition) par exemple est une belle illustration de ces phénomènes compétitifs entre la tension de surface et l'enthalpie de mélange pouvant avoir lieu dans des couches minces, et peut conduire à l'obtention d'objets isolés alors même qu'une structure interconnectée était obtenue au début de la démixtion.

2.2 Méthodes expérimentales

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Ce sous-chapitre rassemble les différentes méthodes expérimentales que nous avons développées et utilisées au cours de la thèse pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de verre. Nous commencerons donc par présenter les deux systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ avec lesquels nous avons travaillé ([partie 2.2.1, page 111](#)), avant de décrire le protocole nous ayant permis d'élaborer des cibles de verre pour réaliser des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron ([partie 2.2.2, page 114](#)). Une part importante de ce sous-chapitre sera ensuite consacrée à la réalisation des dépôts, leur optimisation (allant de l'amélioration de l'homogénéité de la composition au sein de la couche, à l'augmentation de la zone homogène en épaisseur au centre des dépôts) ainsi que leur caractérisation ([partie 2.2.3, page 118](#)). Nous montrerons après cela, que de la séparation de phases peut être obtenue après traitements thermiques et visualisée directement au MEB dans le cas des couches $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, alors qu'une attaque acide sélective est nécessaire dans le cas des couches $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ pour observer le phénomène ([partie 2.2.4, page 126](#)). Enfin, nous présenterons pour terminer les grandes lignes du script (écrit en langage Python) nous ayant permis de suivre l'évolution de la morphologie de certains échantillons par traitement d'images ([partie 2.2.5, page 129](#)).

2.2.1 Systèmes ternaires étudiés

Pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates, deux voies différentes ont été envisagées grâce à des systèmes bien distincts. L'idée principale pour ces deux voies était de se baser sur des procédés déjà maîtrisés et utilisés industriellement par Saint-Gobain à savoir, l'élaboration des verres d'une part et le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron d'autre part.

2.2.1.1 Séparation de phases dans des couches $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$

Cette idée se base notamment sur les travaux d'Utsuno et al. (2004) qui ont étudiés la séparation de phases dans des couches minces de verre de composition $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ après attaque acide pour des compositions très riches en silice (> à 80 % en masse). Par rapport aux travaux d'Utsuno, l'originalité de la méthode que nous envisageons serait de rejoindre une composition instable dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, provoquant donc de la séparation de phases, uniquement grâce à la diffusion des alcalins du verre dans une couche de silice. Cette voie (schématisée sur la

Figure 64) aurait donc l'avantage d'utiliser directement un système industriel réel en déposant des couches minces de silice sur un verre plat silico-sodocalcique. La séparation de phases est alors obtenue simplement lors des traitements thermiques appliqués sur les verres fonctionnalisés avec des couches minces, et donc sans ajouter d'étapes supplémentaires par rapport aux procédés actuels.

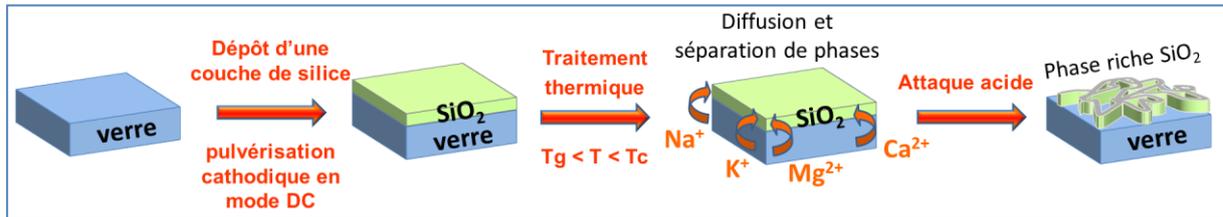


Figure 64 : Schéma de la première voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates en travaillant dans le système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃.

Comme nous avons pu le détailler dans le premier chapitre de ce manuscrit, de la diffusion d'espèces (notamment des alcalins) peut être observée du verre vers les couches de silice lors de traitements thermiques relativement courts à 650°C par exemple. Ces couches étant généralement dopées avec de l'alumine, nous nous sommes consacrés à l'étude du système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ qui, comme le montre le diagramme de phase de la **Figure 65**, peut conduire à de la séparation de phases. Deux zones de démixtion différentes peuvent être atteintes en fonction de la composition, une plutôt dans le binaire SiO₂-Al₂O₃ provoquant la formation d'une phase riche en silice et une phase riche en alumine, ou bien une proche du binaire SiO₂-Na₂O impliquant une phase riche en silice à nouveau et une phase riche en sodium.

Les lignes d'interconnexion de la séparation de phases (« tie-lines ») représentent les lignes de compositions pour lesquelles les phases stables après démixtion sont identiques. Seule la fraction volumique entre les phases démixées change donc entre deux compositions situées sur une même « tie-line ». Leur orientation étant toujours parallèle aux axes SiO₂-Al₂O₃ ou SiO₂-Na₂O dans ce système (comme on peut le voir sur la **Figure 65**), le troisième oxydes du ternaire (Al₂O₃ ou Na₂O) est retrouvé systématiquement de manière quasiment équimolaire dans chacune des phases démixées.

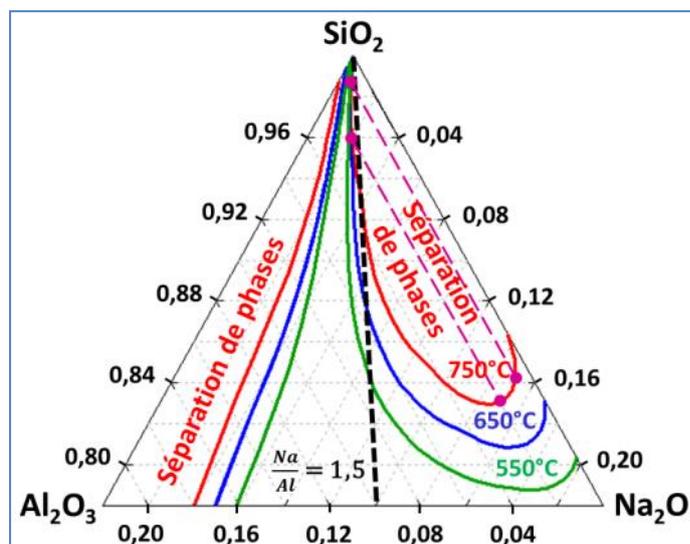


Figure 65 : Diagramme de phase du système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ en poids d'oxydes. Agrandissement du côté riche en silice. Les isothermes des limites des lacunes de miscibilité, calculés avec le logiciel Factsage® dans le système massif, sont données en traits colorés pour trois températures. Sont également représentées à titre d'exemple deux lignes d'interconnexion de la séparation de phases « tie-line » (•---•) pour montrer leur orientation parallèle au bord du diagramme de phase. La droite représentant les compositions avec un ratio atomique Na/Al=1,5 est également ajouté sur le graphique (---).

Enfin, on peut noter que les deux lacunes de miscibilité visibles dans ce système (**Figure 65**) se réduisent bien au fur et à mesure que la température augmente. Dans le cas de couches minces de silice déposées sur verre, la gamme de température envisageable pour obtenir de la séparation de phases sera cependant relativement restreinte. En effet, la température du traitement thermique devra être supérieure à 500°C pour permettre la diffusion des alcalins du verre vers la silice dans des temps raisonnables, mais inférieure à 700°C/750°C pour conserver l'intégrité du substrat de verre silico-sodocalcique (dont la Tg est d'environ 550°C).

Vu le dopage en alumine des couches de silice industrielles (généralement aux alentours de 4% en poids d'oxydes) et le ratio atomique Na/Al proche de 1,5 (droite en pointillés représentée sur la **Figure 65**) obtenu après traitement thermique comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre de ce manuscrit, on peut donc s'attendre à obtenir plutôt de la séparation de phases dans le domaine du côté SiO₂-Na₂O.

Pour des verres massifs, différentes études ont pu montrer que de la séparation de phases est obtenue dans le binaire SiO₂-Na₂O, avec généralement des morphologies interconnectées (O. V. Mazurin et al., 1970; Fujita et al., 2003; Hodroj et al., 2013). Pour le côté SiO₂-Al₂O₃ en revanche, les études montrent qu'une grande compétition existe, aux températures que nous souhaitons étudier, entre de la séparation de phases et de la cristallisation, notamment de mullite (MacDowell & Beall, 1969; Risbud & Pask, 1977; Galakhov et al., 1982).

Concernant cette première voie qui sera testée pour obtenir de la séparation de phases à partir de dépôts de couches minces de silice sur verre, très peu de détails expérimentaux seront donnés dans ce chapitre étant donné que les échantillons qui seront étudiés sont les mêmes que ceux qui ont été décrits dans le chapitre précédent. On détaillera donc uniquement par la suite les traitements appliqués aux échantillons et les techniques utilisées pour permettre la visualisation de la séparation de phases. En effet, le contraste chimique étant très faible entre les deux phases démixées du côté SiO₂-Na₂O, il sera nécessaire de passer par une étape de gravure sélective grâce à une attaque acide pour révéler la présence ou non d'une séparation de phases dans les couches de silice.

2.2.1.2 Séparation de phases dans des couches SiO₂-BaO-B₂O₃

La seconde voie que nous avons envisagée pour cette étude consiste à déposer directement des couches minces de verre (par pulvérisation cathodique magnétron) dont la composition peut donner lieu à de la séparation de phases, comme schématisé sur la **Figure 66**.

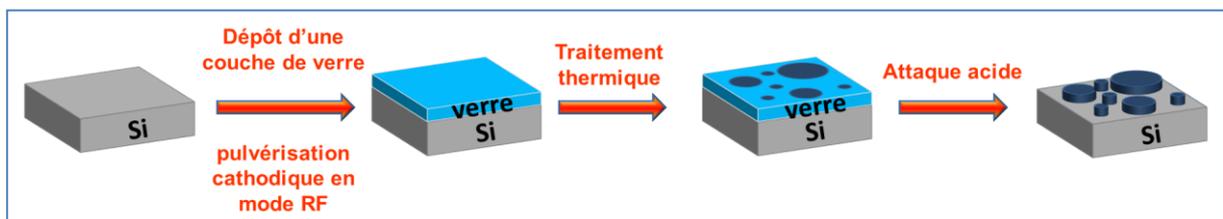


Figure 66 : Schéma de la seconde voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates en travaillant dans le système ternaire SiO₂-BaO-B₂O₃.

Le système SiO₂-BaO-B₂O₃ a été choisi comme un système modèle, car il nous permettra de comparer les phénomènes se déroulant dans les verres massifs ou sous forme de couches

minces. En effet, lors de sa thèse, David Bouttes (David Bouttes, 2014) a utilisé des borosilicates de baryum massifs pour étudier les mécanismes de démixtion en 3D par microtomographie X sur synchrotron. Ce choix du ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ avait été fait en raison de la grande lacune de miscibilité dans le système (comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la [Figure 67](#)), mais également en raison du très bon contraste chimique existant entre la phase riche en SiO_2 et la phase riche en BaO (très riche en électrons grâce au baryum) permettant de suivre la séparation de phases in-situ en imagerie d'absorption des rayons X. La visualisation de la séparation de phases dans le cas de couches minces $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ sera donc également aisée en Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour cette même raison de contraste chimique. Il ne sera donc pas nécessaire de prévoir une gravure sélective (contrairement à la première voie envisagée) pour suivre ce phénomène. On peut néanmoins envisager de tels traitements comme une voie possible pour texturer la surface à l'échelle nanométrique.

Deux raisons nous ont poussées à déposer ces couches de verre sur substrat de silicium dans un premier temps plutôt que sur verre. La première vient du fait que les températures nécessaires pour provoquer la séparation de phases dans le système ternaire massif sont relativement élevées par rapport à la T_g d'un substrat de verre plat de type silico-sodocalcique (environ 550°C), comme on peut le voir sur le diagramme de phase de la [Figure 67](#). Appliquer des traitements thermiques plusieurs centaines de degrés au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat est donc inenvisageable dans ce cas. De plus, comme nous avons pu le montrer tout au long du premier chapitre de ce manuscrit, de la diffusion d'espèces entre le substrat de verre et la couche mince pourrait avoir lieu lors des traitements thermiques, ce qui pourrait modifier sensiblement la composition de la couche mince de verre. La séparation de phases dépendant fortement de la composition il était donc important d'éviter toute interférence avec le substrat pour ne pas perturber le phénomène que nous souhaitons étudier.

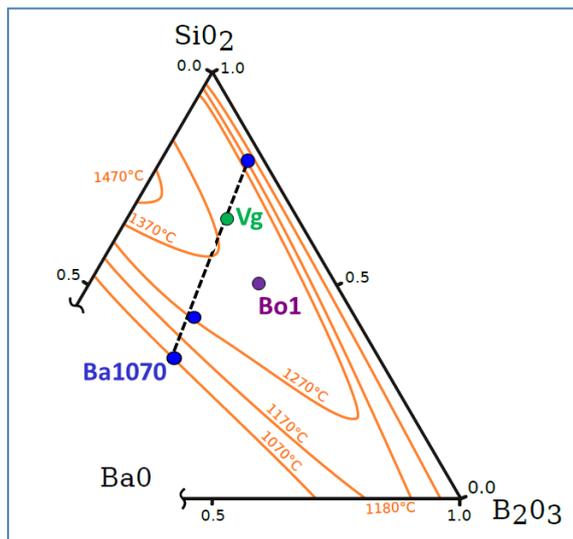


Figure 67 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Les concentrations des oxydes sont données en pourcentages massiques. Les isothermes des limites de la lacune de miscibilité dans le système massif sont données en traits orange pour différentes températures. Les trois compositions étudiées par la suite sont également représentées. Diagramme de phase tiré de la thèse de David Bouttes (David Bouttes, 2014).

2.2.2 Elaboration des cibles de verre pour dépôts PVD

Afin de pouvoir déposer les couches minces de verre par pulvérisation cathodique magnétron, il est nécessaire d'élaborer au préalable des verres massifs qui seront mis en forme pour obtenir des cibles céramiques. Tous les verres ont été élaborés par Erick Lamotte au sein

du département Elaboration des Verres à Saint-Gobain Recherche. Les matières premières, silice, acide borique et carbonate de baryum sont fondues à 1600°C dans un creuset en platine de 70 mm de diamètre pour produire environ 800cm³ de verre. L'oxyde de bore est systématiquement surdosé de 5% de son poids pour compenser l'évaporation de bore lors de la fusion. Chaque verre est ensuite recuit à 650°C pour relaxer ses contraintes.

Nous présenterons dans ce chapitre des résultats obtenus à partir de trois compositions différentes de cibles nommées Vg, Ba1070°C et Bo1. Les compositions de ces verres sont indiquées dans le **Tableau 11** et représentées sur le diagramme de phase de la **Figure 67**. Les deux premières compositions (Vg et Ba1070°C) ont été choisies parmi toutes celles étudiées pendant la thèse de David Bouttes (David Bouttes, 2014), car elles permettent d'obtenir des morphologies inversées dans le cas des verres massifs, à savoir des gouttelettes riches en baryum dans une matrice riche en silice pour la composition Vg (**Figure 68-A**), ou bien des gouttelettes riches en silice dans une matrice riche en baryum pour la composition Ba1070°C (**Figure 68-B**). Le premier verre a été nommé « Vg » pour « Verre gouttelettes ». La seconde composition, elle, est très proche de la phase d'équilibre riche en baryum à 1070°C d'où l'appellation « Ba1070°C ».

Tableau 11 : Compositions massiques des verres utilisés comme cibles pour les dépôts par pulvérisation cathodique. Les compositions ciblées et dosées en chimie par voie humide sont reportées, ainsi que les T_g et T_{liq} estimées selon le modèle de Priven-2000 (Priven, 2004).

Verres	Compositions visées (% poids d'oxydes)			Compositions mesurées (% poids d'oxydes)			T _g (°C)	T _{liq} (°C)
	SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃		
Vg	65,0	14,0	21,0	66,5	14,4	19,4	625	1200
Bo1	45,0	15,0	40,0	48,2	16,0	36,2	530	950
Ba1070°C	32,8	41,1	26,1	34,7	42,1	23,6	640	1000

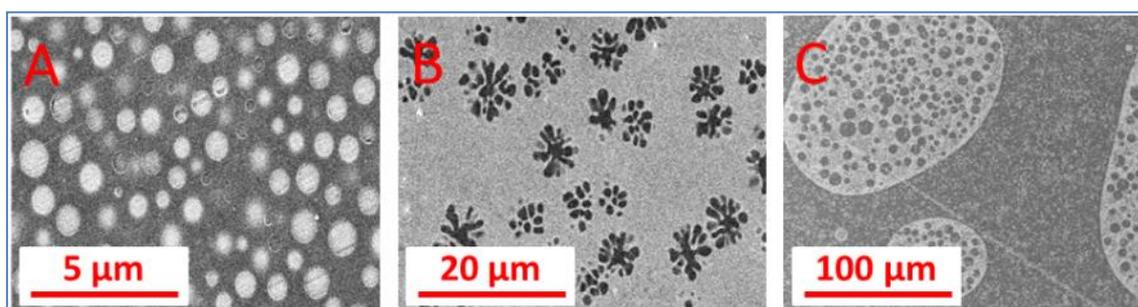


Figure 68 : Images MEB des verres massifs utilisés pour la fabrication des cibles. La phase claire sur les images est la phase riche en baryum et la phase sombre correspond à celle riche en silice. A- composition Vg, B- composition Ba1070°C, C- composition Bo1.

La composition Bo1 a été choisie en dehors de la ligne d'interconnexion de la séparation de phases (« tie-line ») étudiée par David Bouttes afin d'obtenir un verre plus riche en bore. Ce

verre étant le premier que nous avons élaboré avec plus de bore, nous l'avons donc nommé « Bo1 ». La composition des phases après démixtion dans le cas de ce verre Bo1 ne sera en revanche pas la même que pour les compositions Vg et Ba1070°C situées sur la même « tie-line ». On peut enfin observer sur la **Figure 68-C** que la taille des domaines démixés dans le cas du verre Bo1, immédiatement après l'élaboration, est bien plus importante que pour les deux autres compositions. De plus, une forte séparation de phases secondaire est observée pour cette composition. Ces trois verres étant déjà démixés à une échelle micrométrique après leur élaboration, ils apparaissent donc blanc opaque, comme on peut le voir sur la **Figure 69-A**, étant donné que les domaines diffusent la lumière.

Deux solutions peuvent être envisagées pour obtenir des cibles céramiques à partir du verre massif. Une première solution consiste à réduire le verre en poudre et à le fritter lors d'un recuit pour obtenir la cible. Différents auteurs utilisent cette procédure pour déposer des couches minces de verre (Eisenstein et al., 1986; Bhatt & Chandra, 2009; Tiwari et al., 2013), mais cela nécessite de réussir à ajuster un certain nombre de paramètres jusqu'à l'obtention d'une cible aux dimensions souhaitées (granulométrie, liant, température du frittage, variation du volume lors du traitement thermique, etc...). La seconde solution décrite dans la littérature (Brooks et al., 1972; Kilic et al., 2012), consiste à usiner directement la cible dans le verre massif. Ce procédé n'est en revanche envisageable que si les contraintes résiduelles présentes dans le verre sont suffisamment faibles pour que ce matériau fragile ne casse pas lors de l'usinage. Le type de cible utilisé (verre massif ou fritté) aura cependant un impact direct sur les propriétés des couches de verre (densité, composition, etc...). Il sera donc important de travailler avec un seul type de cible pour conserver des paramètres similaires entre les dépôts.

Les contraintes étant visiblement bien relaxées dans les trois verres (carottes de 70 mm de diamètre – **Figure 69-A**), nous avons donc privilégié la méthode d'usinage direct pour la mise en forme des cibles. Afin d'améliorer le contact thermique et électrique des cibles avec la cathode, nous avons également souhaité coller à l'indium (dont la température de fusion est de 160°C environ) tous les disques de verre sur des plaques de cuivre de 1 mm d'épaisseur. La dimension des cibles dans le bâti de dépôt MISSTIC disponible au laboratoire étant de 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur au maximum, une première étape consiste donc à carotter dans le verre initial un cylindre de 50 mm de diamètre et d'y découper des disques de plusieurs mm d'épaisseur (**Figure 69-B**). Ces disques sont ensuite polis jusqu'à atteindre une épaisseur de 2 mm avec deux faces parfaitement parallèles (**Figure 69-C**) pour que la cible fasse 3 mm d'épaisseur au final avec la plaque de cuivre.



Figure 69 : Photos des différentes étapes de la préparation des cibles de verre de 50mm de diamètre : A- carottes de verre Ø : 70mm après élaboration B- découpe de tranches de Ø : 50mm C- Polissage 2 faces jusqu'à épaisseur 2mm et collage à l'indium sur une plaque de cuivre épaisseur 1 mm (gauche).

Un essai pour démontrer la faisabilité du polissage des disques de verre jusqu'à 2 mm pour réaliser une cible a été effectué au laboratoire dans un premier temps. Cette opération nécessite néanmoins plusieurs heures de travail avec le matériel disponible à Saint-Gobain Recherche. Une fois la preuve de concept validée avec le prototype, cette étape délicate a ensuite été réalisée par l'entreprise OPA OPTICAD pour les différentes cibles utilisées au cours de la thèse.

Comme nous allons le montrer dans la [partie 2.2.3](#) à venir, différentes raisons nous ont poussées à vouloir déposer des couches minces de verre sur des surfaces plus grandes que 50 mm de diamètre. Pour ce faire, nous avons eu besoin d'élaborer une cible de 100 mm de diamètre compatible avec le bâti de dépôt MOSAIC du département Couches Minces à Saint-Gobain Recherche. Réaliser une cible de cette dimension n'a néanmoins pas été aisé. En effet, les creusets en platine disponibles à Saint-Gobain Recherche pour la fusion des matières premières sont limités à 70 mm de diamètre au maximum. Les carottes ainsi obtenues ne permettent donc pas d'usiner directement une cible de 100 mm de diamètre.

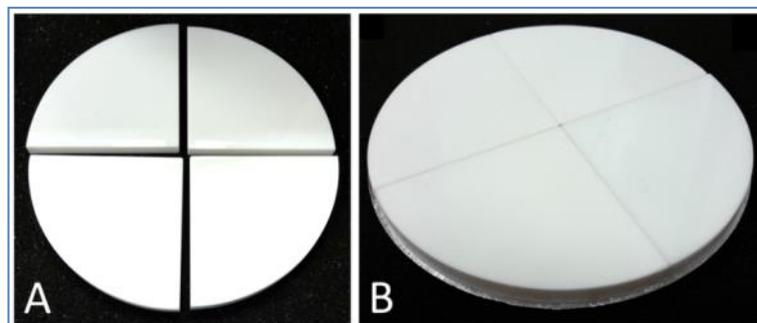


Figure 70 : Cible de verre de 100 mm de diamètre : A- fabriquée à partir de quatre $\frac{1}{4}$ de disques d'épaisseur 5,5mm, B- collés sur une plaque de cuivre de 1mm d'épaisseur.

Nous avons alors dans un premier temps essayé de couler des plaques de verre à plus de 1700°C (afin d'obtenir une viscosité suffisamment basse pour permettre de couler le verre). Le choc thermique lors de la coulée sur une table à température ambiante étant cependant tellement important pour ces verres, les contraintes internes formées lors de cette étape sont beaucoup plus importantes que lors du passage du creuset encore chaud directement dans le four de recuit à 650°C. Malgré de nombreux tests pour optimiser au mieux les paramètres du recuit afin d'essayer de relaxer ces contraintes, il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir une plaque de verre pouvant être usinée directement en une cible de 100 mm de diamètre sans casser. Afin d'éviter de devoir changer de type de cible pour une cible frittée après avoir déjà obtenus de nombreux résultats avec les cibles de verre de petites dimensions, nous avons finalement réussi à fabriquer une cible aux dimensions voulues en découpant des quarts de disques dans des carottes de 70 mm de diamètre. Les étapes sont donc finalement relativement similaires à celles présentées précédemment pour les cibles de 50 mm de diamètre. Des quarts de disque de 50 mm de rayon ([Figure 70-A](#)) sont donc découpés par la société OPA OPTICAD dans des carottes de verre de 70 mm de diamètre similaires à celles présentées sur la [Figure 69-A](#). Le polissage, toujours deux faces parallèles, se fait cette fois jusqu'à une épaisseur de 5,5 mm. La cible complète est ensuite reconstituée en collant à l'indium les quatre morceaux sur une plaque de cuivre de 1 mm d'épaisseur ([Figure 70-B](#)) afin d'obtenir

au final une épaisseur totale de 6,5 mm correspondant aux dimensions standards dans le bâti de dépôt MOSAIC.

2.2.3 Dépôts de couches minces de verre par pulvérisation cathodique

Tous les dépôts de couches minces de verre ont donc été effectués par pulvérisation cathodique magnétron dont le principe général a été détaillé dans la [partie 1.2.2](#). Contrairement aux dépôts de couches de silice qui sont effectués en mode DC grâce à l'utilisation de cibles de Si métalliques, les dépôts de couches de verres sont réalisés à partir de cibles céramiques isolantes. Cela nécessite donc de travailler en mode RF (Radiofréquence). Le principe est similaire aux dépôts en mode DC décrit dans la [partie 1.2.2](#), mais un champ alternatif remplace le champ électrique continu. Ce champ électrique alternatif permet donc d'attirer tour à tour des ions pulvérisants puis des électrons qui vont neutraliser les charges créées lors des séquences de pulvérisation. L'utilisation du mode RF permet donc d'éliminer les charges qui ne peuvent pas s'évacuer naturellement étant donné que la cible est non conductrice. Avec une cible isolante, si le mode RF n'est pas utilisé, l'accumulation progressive des charges conduit à une répulsion des atomes pulvérisants quand la surface est trop chargée, ce qui par conséquent stoppe le dépôt.

2.2.3.1 Stabilité des couches selon le plasma lors du dépôt

La composition des cibles céramiques étant identique à la composition des couches que nous souhaitons déposer, les dépôts peuvent donc théoriquement se faire uniquement sous un plasma d'argon, contrairement aux dépôts sous atmosphère réactive avec de l'oxygène pour déposer des couches de silice à partir d'une cible métallique de silicium par exemple. Les premiers dépôts ont donc été réalisés uniquement sous Ar avec la cible de composition Vg. Néanmoins, nous avons pu observer que de nombreux défauts apparaissaient progressivement à la surface de ces échantillons au cours des semaines de stockage à l'air. Comme on peut le voir sur la [Figure 71](#), ce problème de stabilité dans le temps a lieu pour les couches brutes de dépôt mais également pour celles ayant subies des traitements thermiques après dépôt. On peut cependant expliquer cette instabilité par le fait que lors des dépôts sous Ar, une partie de l'oxygène des oxydes de la cible peut être perdu par ionisation dans le plasma. Les oxydes dans la couche de verre sont alors sous-stœchiométriques, ce qui peut se traduire par une évolution non désirée des échantillons en contact de l'air contenu dans l'atmosphère.

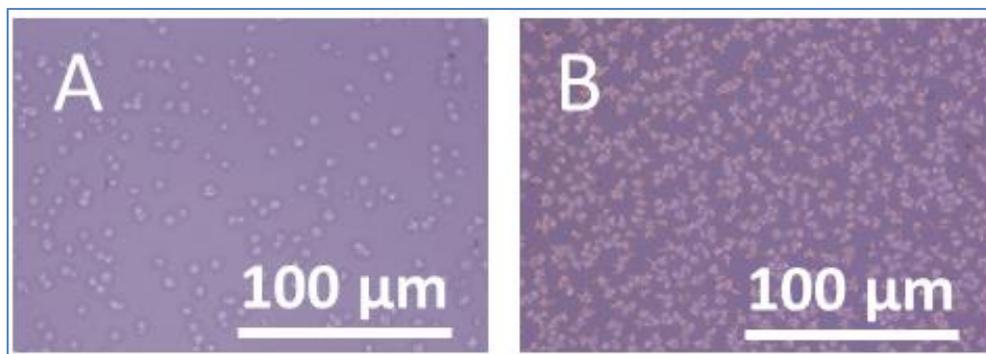


Figure 71 : Images en microscopie optique d'une couche mince de verre Vg déposée uniquement sous plasma d'argon après stockage des échantillons plusieurs semaines. Des défauts peuvent être observés que ce soit avant recuit (A) ou après recuit par exemple 2h à 950°C (B).

Afin de pallier ce problème, de l'oxygène a été ajouté dans le plasma d'argon pour essayer de maintenir la stœchiométrie des trois oxydes lors des dépôts. Deux ratios volumiques différents ont été testés, un ratio $\text{Ar}/\text{O}_2 = 3/1$ et un ratio $\text{Ar}/\text{O}_2 = 1/1$. Nous avons pu constater que les couches de verre déposées avec de l'oxygène ne présentent plus ces défauts (visibles sur la **Figure 71**), pour les deux ratios Ar/O_2 testés et ce même après plusieurs semaines de stockage. La vitesse de dépôt diminuant avec l'augmentation d'oxygène dans le plasma (cet élément étant bien plus léger que l'Ar, la pulvérisation est donc moins efficace quand la quantité d'oxygène augmente), un ratio $\text{Ar}/\text{O}_2 = 3/1$ a donc été privilégié pour la majorité des dépôts et donc des résultats qui seront présentés par la suite.

2.2.3.2 Homogénéité de la composition des dépôts dans l'épaisseur

Si le matériau composant la cible est constitué d'un seul type d'atomes, la vitesse du dépôt dépend alors des paramètres du magnétron (puissance, tension, pression du gaz, etc), mais également du taux de pulvérisation propre au matériau considéré. Ce taux de pulvérisation correspond en fait au nombre d'atomes éjecté par ion incident (Ar^+ par exemple) et dépend de la masse des atomes, de leur énergie de liaison à la surface de la cible (et également des propriétés de l'ion incident : masse, énergie, et angle d'incidence). Ainsi, à titre d'exemple, un ion Ar^+ à 1 keV arrivant selon une incidence normale sur une cible pure de bore, de silicium ou d'aluminium, arrachera respectivement : environ 1 atome de B, seulement 0,7 atomes de Si ou bien encore 1,5 atomes d'Al (Cuomo et al., 1989).

À présent, si la cible est constituée d'un mélange d'atomes dans une stœchiométrie déterminée, on comprend donc que la probabilité pour chaque atome d'être pulvérisé n'est pas la même. Dans une première phase de pulvérisation, l'élément avec le taux de pulvérisation le plus élevé sera donc éjecté en plus grande quantité de la surface de la cible que les éléments avec des taux de pulvérisation plus faibles. En conséquence, la surface couverte par cet élément va diminuer. La probabilité de pulvériser cet atome va ainsi mécaniquement baisser, au profit des autres atomes. Ainsi, le ratio des taux de pulvérisation va être compensé automatiquement par le ratio des surfaces exposées. La pulvérisation cathodique permet donc le dépôt de films en conservant la stœchiométrie de la cible. Néanmoins il est nécessaire pour conserver cette stœchiométrie de pulvériser la surface pendant un temps suffisamment long, afin que les aires respectives des différents matériaux trouvent leur équilibre. (Cohin, 2014)

Le temps de pré-pulvérisation sera donc un paramètre clé pour pouvoir déposer des couches de verre avec la stœchiométrie la plus proche possible de celle de la cible, mais également pour assurer l'homogénéité des dépôts dans l'épaisseur de la couche. Lors des dépôts sur le bâti MISSTIC, des pré-pulvérisations relativement longues d'au moins 15 minutes ont donc systématiquement été appliquées avant de démarrer le dépôt des couches. Classiquement les temps de pré-pulvérisation pour les cibles communes sont plutôt de l'ordre de la minute voir de quelques minutes au maximum. Ne connaissant pas le comportement de ces cibles de verre, moins standards, l'idée d'augmenter le temps de pré-pulvérisation à au moins 15 minutes semblait donc pouvoir garantir d'avoir atteint l'équilibre. Cependant, comme on peut le voir sur le profil SIMS de la **Figure 72**, la concentration des différents éléments (Si, B et Ba) varie encore fortement entre le début et la fin du dépôt malgré une pré-pulvérisation de 15 minutes. La surface des échantillons est dans ce cas nettement plus riche en silicium et bore notamment par rapport à l'interface avec le substrat. Il est à noter cependant que dans la zone proche de

l'interface avec le substrat toutes les concentrations augmentent en allant du substrat vers la surface de l'échantillon. Cela n'a sans doute pas de sens physique concernant la composition de l'échantillon et correspond certainement à une dérive lors de l'acquisition : due à un problème d'intensité du faisceau, ou à une compensation de charges inefficace par exemple.

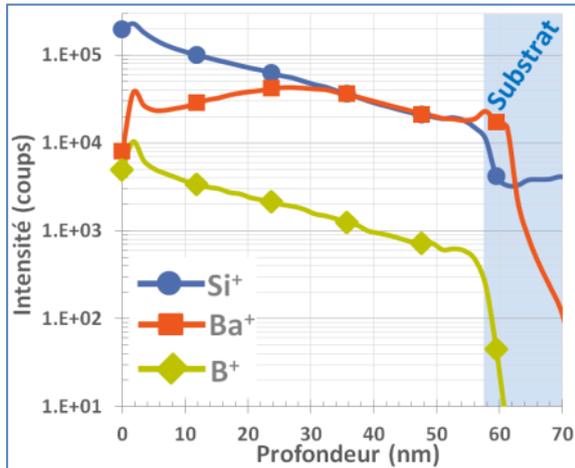


Figure 72 : Profil SIMS d'une couche de verre Vg de 60 nm d'épaisseur déposée sur wafer de Si dans le bâti MISSTIC à 40W (cible Ø : 50 mm) après une pré-pulvérisation de 15 minutes. Plasma Ar= 40sccm (cm³/min), à une pression de 2 µbar dans la chambre.

Un paramètre qui peut être suivi pour savoir si l'équilibre est atteint lors de la pré-pulvérisation est le potentiel à la surface de la cible qui dépend directement de la composition de surface. Une fois le potentiel stabilisé, on peut donc s'attendre à ce que le dépôt soit plus homogène que pour la couche présentée sur la **Figure 72**. L'alimentation RF du bâti de dépôt MISSTIC au laboratoire ne permettant pas de suivre ce paramètre, on trouve donc ici une première motivation nous ayant poussés à élaborer une cible de plus grande dimension utilisable dans le bâti de dépôt MOSAIC permettant, lui, de suivre en direct l'évolution du potentiel de la cible. Cette expérience a donc pu être réalisée dans les derniers mois de la thèse et on peut effectivement observer sur la **Figure 73**, que le potentiel de la cible évolue fortement lors des premières minutes de pré-pulvérisation. Pour la cible Vg de 100 mm de diamètre et une puissance de 300W, il est donc nécessaire d'attendre plus de 25 minutes pour que la tension commence à se stabiliser avant de pouvoir débiter le dépôt.

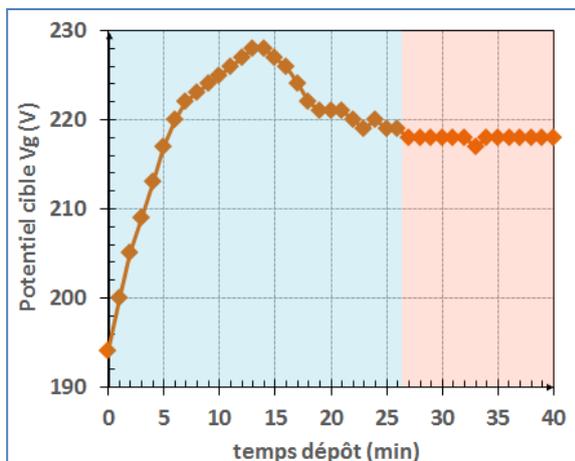


Figure 73 : Evolution du potentiel de la cible de verre Vg (Ø : 100mm) lors du dépôt à 300W en mode RF sur le bâti MOSAIC. Plasma Ar= 30sccm - O₂= 10 sccm, à une pression de 4 µbar dans la chambre.

Tous les dépôts réalisés sur le bâti MOSAIC avec la cible Vg de 100 mm de diamètre ont donc été effectués après des temps de pré-pulvérisation pouvant varier de 30 à 50 minutes en fonction des paramètres de dépôt (mélange Ar/O₂, puissance, etc...). Dans la pratique, le dépôt

est donc démarré après que le potentiel de la cible se soit stabilisé au moins 5 minutes. Cette procédure a effectivement permis d'améliorer nettement l'homogénéité des dépôts dans l'épaisseur, comme on peut le voir sur le profil SIMS de la **Figure 74**, puisque les concentrations des trois oxydes sont maintenant stables dans toute l'épaisseur de la couche contrairement au profil SIMS de la **Figure 72**.

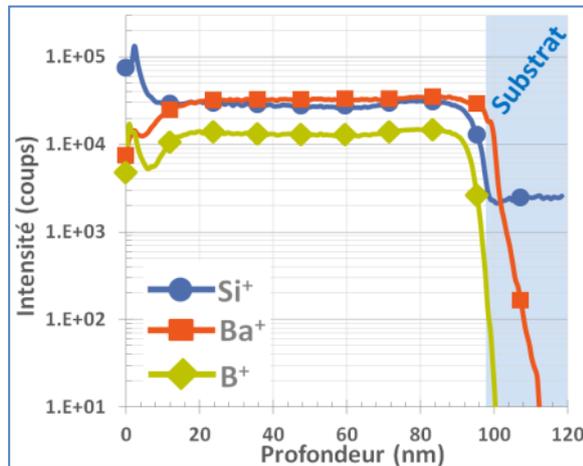


Figure 74 : Profil SIMS d'une couche de verre Vg de 100 nm d'épaisseur déposée sur wafer de Si dans le bâti MOSAIC à 300W (cible Ø : 100 mm) après 35 minutes de pré-pulvérisation. Plasma Ar= 30sccm - O₂=10sccm, à une pression de 4 µbar dans la chambre.

Cette étude n'ayant pas pu être effectuée dès le début de la thèse, on gardera en mémoire que certaines couches déposées dans le bâti MISSTIC ne sont peut-être pas parfaitement homogènes dans toute l'épaisseur avant le traitement thermique. Depuis ce constat, des pré-pulvérisations plus longues sont désormais appliquées lors des dépôts sur ce bâti avec les cibles de 50 mm de diamètre, même si le potentiel ne peut pas directement être suivi.

2.2.3.3 Amélioration de la zone homogène en épaisseur au centre des dépôts

Le gradient de couleur observable sur les échantillons réalisés avec le bâti MISSTIC indique que l'épaisseur varie de manière radiale dans le cas des substrats de 50 mm de diamètre. Des profils de l'épaisseur des couches suivant le diamètre des échantillons ont donc été effectués en réalisant une marche à l'aide d'un trait de feutre placé avant le dépôt puis retiré à l'alcool. Les mesures sont effectuées au profilomètre ou à l'AFM pour les épaisseurs les plus fines. Un profil de l'épaisseur d'une couche Vg déposée sur un wafer de Si de 50 mm de diamètre dans le bâti MISSTIC est ainsi donné en orange sur la **Figure 75**. Comme on peut le voir sur ce profil, la variation d'épaisseur entre le centre et le bord de l'échantillon est relativement importante. L'écart mesuré entre le centre de l'échantillon et la périphérie située à 25 mm environ est en effet de plus de 30%. La zone homogène au centre de l'échantillon (avec une variation d'épaisseur inférieure à 5%) est d'ailleurs très limitée et représente un cercle dont le diamètre n'excède pas 15 mm. Pour y remédier et élargir la surface de dépôt homogène, il suffit de diminuer le libre parcours moyen des espèces dans le plasma en augmentant la pression de travail, ou bien en éloignant le substrat de la cible.

Aucune des deux solutions n'a néanmoins pu être retenue avec le bâti MISSTIC. En effet, la première conduit à des films moins denses donc différents des précédents. La seconde quant à elle est relativement limitée dans le bâti MISSTIC car le bras porte échantillon ne peut être reculé de la cible que de quelques millimètres, ce qui n'est pas suffisant par rapport à la dizaine de centimètres existant déjà entre le substrat et la cible. Toutes les études faites sur des

échantillons déposés sur le bâti MISSTIC ont donc nécessité de prendre soin de travailler uniquement avec les zones centrales des échantillons pour assurer au mieux la reproductibilité des résultats au niveau de l'épaisseur des couches.

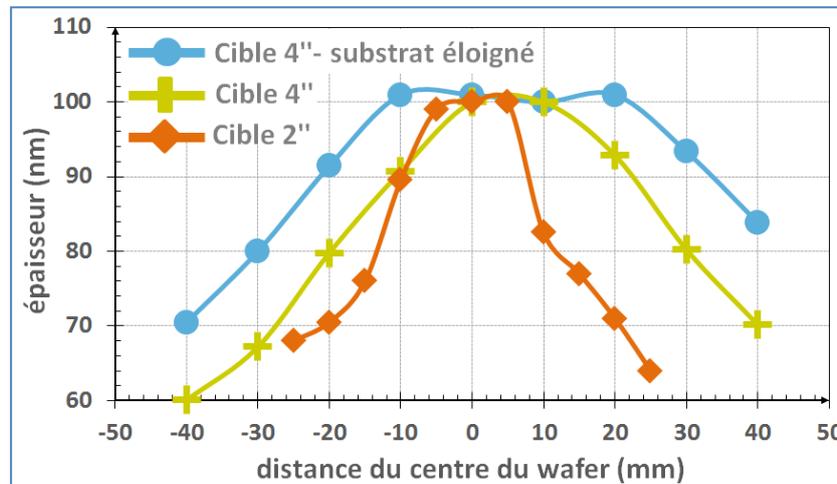


Figure 75 : profils en épaisseur des couches de verre Vg en fonction du diamètre de la cible utilisée. Mesures effectuées au profilomètre pour une couche déposée sur le bâti MISSTIC (cible 2" – 70W – Ar=30 sccm – O₂=10 sccm – P = 2 µbar), et deux couches déposées sur le bâti MOSAIC (cible 4" – 300W – Ar=30 sccm – O₂=10 sccm – P = 4 µbar) en position de dépôt standard ou avec le substrat éloigné de la cible de 40 mm supplémentaires.

On trouve donc ici la seconde raison qui nous a poussés à élaborer une cible de plus grande taille compatible avec le bâti MOSAIC. L'augmentation de la taille de la cible à 100 mm de diamètre doit donc permettre d'élargir cette zone homogène exploitable au centre des échantillons, ce qui est bien confirmé par le profil d'épaisseur d'un échantillon déposé avec cette cible, visible sur la **Figure 75** (courbe verte). On peut en effet y remarquer que la zone centrale (variations inférieures à 5%) passe de 15 mm (bâti MISSTIC – cible Ø : 50 mm) à presque 25 mm (bâti MOSAIC – cible Ø : 100 mm – hauteur du substrat en position standard dans le bâti). Comme discuté précédemment, une solution pour élargir encore cette zone centrale consiste à éloigner le substrat de la cible lors du dépôt. Cette solution fonctionne effectivement, comme le confirme la **Figure 75** (courbe bleue), puisqu'une zone homogène de plus de 40 mm de diamètre est obtenue en reculant l'échantillon de 4 cm par rapport à la position standard dans le bâti MOSAIC. Cette solution néanmoins, nécessite de faire des compromis étant donné que la vitesse de dépôt diminue fortement en éloignant le substrat de la cible. Dans notre cas, une diminution de la vitesse d'environ 30% est observée en reculant le substrat de 5 cm seulement.

2.2.3.4 Paramètres des dépôts de couches minces de verre

Comme nous avons pu le voir dans les parties précédentes, différents paramètres ont été optimisés au cours de la thèse pour améliorer la reproductibilité, l'homogénéité de la composition dans l'épaisseur ou bien encore l'homogénéité de l'épaisseur des échantillons. Les principales conditions utilisées pour les dépôts de ces couches minces de verre ont été rassemblées dans le **Tableau 12**. Les vitesses de dépôts obtenues sur le bâti MISSTIC ne sont en revanche pas données en détails pour chaque condition (cible, puissance, ratio Ar/O₂) afin de ne pas alourdir le tableau avec un jeu de données important. La pression de dépôt dans le bâti MOSAIC est légèrement plus élevée que dans le bâti MISSTIC (4 µbar au lieu de 2 µbar), mais il

n'a pas été possible d'atteindre une pression aussi basse dans le bâti MOSAIC sans que le plasma ne soit instable lors des dépôts.

Tableau 12 : Récapitulatif des conditions de dépôts des couches de verre en mode RF en fonction du bâti de pulvérisation utilisé à Saint-Gobain Recherche.

Bâti	MISSTIC		MOSAIC	
Configuration	pulvérisation		pulvérisation	
Substrats	Wafer Si Ø 50,8 mm		Wafer Si Ø 101,6 mm	
Cibles	Verre Vg Verre Ba1070°C Verre Bo1		Verre Vg	
Diamètre des cibles	Ø 50,8 mm		Ø 101,6 mm	
Épaisseur des cibles (plaque de Cu de 1mm comprise)	3 mm		6,5 mm	
Puissance du plasma	70 W	100 W	300 W	
Pression dépôt	2 µbar		4 µbar	
Flux Ar (sccm)	30	20	30	20
Flux O₂ (sccm)	10	20	10	20
Vitesse de dépôt (nm/min)	0,5 nm/min à 3 nm/min		2,5 nm/min Distance cible-substrat standard	1,9 nm/min Distance cible-substrat standard
			1,7 nm/min Distance cible-substrat + 5cm	1,2 nm/min Distance cible-substrat + 5cm
Temps de pré-pulvérisation	15 minutes Puis 45 minutes pour améliorer l'homogénéité		Entre 30 et 45 minutes selon le potentiel de la cible	

2.2.3.5 Quantification de la composition des couches de verre

Réussir à quantifier la stœchiométrie de couches minces de verre de quelques dizaines de nanomètres déposées sur un substrat massif a été un challenge expérimental au cours de cette thèse. Pour permettre des mesures par microsonde électronique (dont le volume analysé avoisine le µm³) sur ces couches très fines, la première étape a été de déposer les couches sur un substrat ne contenant pas les mêmes éléments que ceux que nous souhaitons analyser (Si, Ba, B et O). Des échantillons dédiés à la quantification des couches ont donc exceptionnellement été

déposés sur des wafers de germanium. Cette quantification a nécessité plusieurs tests qui ont été réalisés successivement au cours de ces trois années jusqu'à obtenir, aujourd'hui, des résultats fiables. Une discussion concernant ces différents tests sera donc faite brièvement dans cette partie. Les détails concernant les échantillons analysés lors de ces mesures, les étalons utilisés et les résultats de la quantification sont donnés dans le **Tableau 13**. Le **Tableau 14** quant à lui récapitule les compositions des différents verres utilisés comme étalons, nécessaires pour la calibration à la microsonde.

Notre idée première lors de ces analyses était de pouvoir remonter à la composition des couches concernant Si, B, et Ba, mais également à la stœchiométrie exacte des oxydes en mesurant la quantité d'oxygène. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment (**partie 2.2.3.1**), le ratio Ar/O₂ imposé lors du dépôt a un impact important sur la stabilité des couches. Il nous semblait donc intéressant d'étudier si la quantité d'oxygène dans le plasma permettait de contrôler directement la stœchiométrie des trois oxydes dans la couche, ou si ces derniers sont effectivement sous-stœchiométriques en dessous d'une certaine pression partielle d'oxygène. Lors du test n°1 (**Tableau 13**), le dosage de l'oxygène a été réalisé sur la raie O-K α en utilisant le cristal Fe₂O₃ comme étalon. Cependant, en raison d'interférences entre la raie O-K α et différentes raies du Ge ou du Ba, le dosage de l'oxygène est systématiquement surévalué et a donc été abandonné. Pour les différents tests dans le **Tableau 13**, la composition de la couche est donc donnée en poids d'oxydes en considérant que l'oxygène, non dosé, y est présent selon la stœchiométrie des trois oxydes SiO₂, BaO et B₂O₃.

Tableau 13 : Quantification des couches minces de verres Vg et Ba1070°C par microsonde électronique (EPMA).

Test n°	Couches minces analysées	Etalons utilisés selon l'élément analysé				Quantification (% poids d'oxydes)		
		Si	Ba	B	O	SiO ₂	BaO	B ₂ O ₃
1	Vg - 80nm - Ar/O ₂ : 3/1	V72553c	BaSO ₄	V1336	Fe ₂ O ₃	82,6	7,4	10,0
2	Vg - 80nm - Ar/O ₂ : 3/1	V72553c	BaSO ₄	V1336	/	76,5	7,1	16,4
3	Vg - 120nm - Ar/O ₂ : 3/1	Verre massif Ba1070°C			/	64,1	11,0	24,9
4	Vg - 95nm - Ar/O ₂ : 1/1	Verre massif Ba1070°C			/	69,0	8,0	23,0
5	Ba1070 - 120nm - Ar/O ₂ : 1/1	Verre massif Ba1070°C			/	50,2	18,9	30,9

La première mesure sur une couche de verre Vg (Test n°1 - **Tableau 13**) a été effectuée sur la microsonde SX50 (marque Cameca) disponible à Saint-Gobain Recherche en analysant une barrette de 2 μ m x 40 μ m à une énergie de 15 keV et un courant de 150 nA. Les raies utilisées pour les trois oxydes sont Si-K α , Ba-L α et B-K α . La composition de la cible de verre Vg étant (% en poids d'oxydes) : SiO₂ - 66,5% / BaO - 14,4% / B₂O₃ - 19,4%, on peut constater avec les résultats de ce premier test que la couche semble contenir deux fois moins de bore et baryum

que la cible. Entretemps, Saint-Gobain Recherche s'est doté d'un nouvel équipement : une microsonde *SXFive* (également de la marque Cameca). Le même échantillon a donc été analysé dans des conditions similaires à celles décrites précédemment, mais sur le nouvel équipement. Les résultats de cette mesure correspondent à ceux du test n°2 dans le **Tableau 13**. On peut y observer que l'estimation de la quantité de bore notamment, est bien plus importante qu'avec la microsonde *SX50*. Les écarts observés entre la composition de la cible et celle des couches peuvent donc provenir du dépôt lui-même mais également de problèmes liés aux mesures.

Tableau 14 : Compositions des verres (oxydes majoritaires uniquement) utilisés comme étalons en microsonde électronique, dosées en chimie par voie humide (% poids d'oxydes).

étalon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	BaO
Verre V72553c	70,4	1,2	13,6	9,4	4,0	0,5	/	/
Verre V1336	79,4	1,9	6,1	/	/	/	12,6	/
Verre Ba 1070°C	34,7	/	/	/	/	/	23,6	42,1

Concernant la calibration à l'aide des étalons, il est généralement préférable d'avoir un étalon dont la matrice est proche de l'échantillon analysé. On peut remarquer que cela n'est donc pas le cas pour le dosage du baryum dans nos couches de verre en utilisant un cristal de BaSO₄. De plus une quantification plus précise est en général obtenue en utilisant des étalons plus riches en l'élément dosé que l'échantillon analysé. Cela n'est donc pas le cas pour le bore comme on peut le voir dans le **Tableau 14** puisque le verre V1336 ne contient que 12 % massique de B₂O₃, soit presque deux fois moins que dans la cible Vg. Cette différence significative entre l'étalon et l'échantillon peut donc potentiellement entraîner des écarts importants sur la quantification du bore. Pour le silicium en revanche, ces deux points semblent plutôt optimisés en utilisant le verre V72553c comme étalon. Afin de limiter ces effets lors de la calibration, il nous a semblé judicieux d'utiliser un autre étalon notamment pour le bore et le baryum. Les candidats potentiels, ayant la matrice la plus proche de celle des couches que nous réalisons et des concentrations en éléments similaires, sont en fait les différents verres massifs eux-mêmes utilisés pour les cibles PVD. Cependant, ces derniers sont tous démixés avec des domaines de plusieurs dizaines de micromètres. Afin de minimiser l'impact de ces hétérogénéités, la zone analysée devra donc être très nettement supérieure à la taille des domaines démixés. Nous avons donc choisi comme nouvel étalon le verre massif Ba1070°C (dont la composition est rappelée dans le **Tableau 14**), étant donné que ce verre présente des structures de tailles réduites par rapport aux autres compositions disponibles (images MEB de ce verre visibles sur la **Figure 76**). La zone analysée correspond au rectangle de 120 µm x 80 µm représenté sur la **Figure 76**.

Bien que l'étalon V72553c montre de bons résultats pour le silicium, nous avons décidé d'utiliser un étalon unique, Ba1070°C, pour doser simultanément Si, B et Ba. Les résultats de la quantification pour un échantillon similaire à celui des premiers tests sont donc donnés, toujours dans les mêmes conditions (sauf la taille de la zone analysée) dans le **Tableau 13** - Test n°3. On peut voir qu'avec ce nouvel étalon, l'estimation se rapproche des valeurs obtenues pour

le verre massif par rapport au deux premiers tests. En effet, les teneurs en bore et en baryum mesurées sont plus élevées que lors des analyses précédentes.

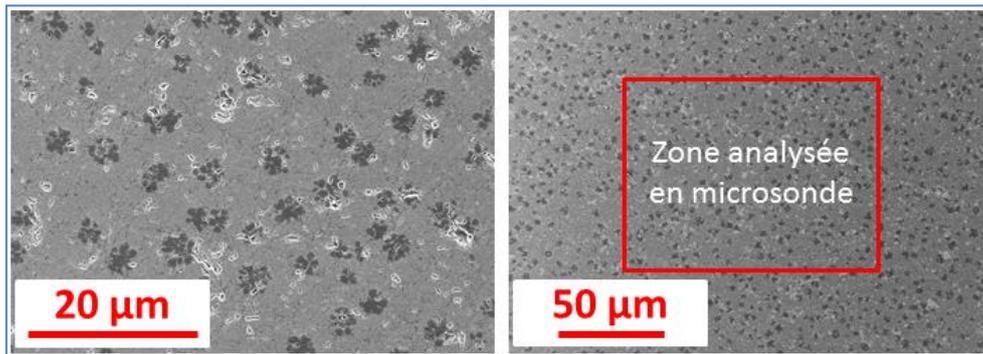


Figure 76 : Images MEB du verre massif Ba1070°C utilisé comme étalon pour la quantification des couches minces $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ par microsonde électronique.

On peut tout de même noter que la quantité de baryum dans la couche (**Tableau 13** - Test n°3) semble légèrement plus basse que dans la cible de composition Vg. Cet élément étant très lourd ($M=137$ g/mol) par rapport au silicium ($M=28$ g/mol) et au bore ($M=11$ g/mol), soit sa pulvérisation par l'argon ($M=40$ g/mol) est bien moins efficace que les deux autres éléments, soit une certaine quantité se condense ailleurs dans la chambre et n'arrive pas jusqu'au substrat. On peut d'ailleurs voir que cet effet est amplifié quand la quantité d'oxygène augmente dans le plasma lors du dépôt puisque la quantité en baryum est encore plus faible dans l'échantillon du test n°4 (**Tableau 13**) pour lequel un ratio Ar/O_2 de 1/1 fut appliqué plutôt que 3/1. Cela valide donc notre hypothèse étant donné que l'oxygène est plus léger que l'Ar. La pulvérisation des éléments lourds de la cible sera donc moins efficace en augmentant la proportion d' O_2 dans le plasma. Pour augmenter la concentration en baryum dans les couches il sera donc nécessaire d'utiliser des cibles légèrement plus riches en baryum que la composition souhaitée. Avec la cible Ba1070°C bien plus riche en baryum par exemple, on peut remarquer (**Tableau 13** - Test n°5) qu'une couche avec quasiment 20 % en masse de BaO peut être obtenue.

2.2.4 Traitements thermiques et visualisation de la séparation de phases dans les couches minces de silicates

2.2.4.1 Cas des couches dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$

Dans les verres massifs, la séparation de phases peut apparaître dès l'étape d'élaboration à haute température ou pendant la traversée du dôme de démixtion à la trempe si la cinétique de séparation de phases est très rapide comme dans le cas du système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Pour les couches minces de verre déposées par pulvérisation cathodique magnétron en revanche, le procédé de dépôt en lui-même permet d'obtenir systématiquement des couches homogènes après le dépôt, comme on peut le voir sur la **Figure 77-A**, alors même que la composition est instable. L'agitation thermique n'est en fait pas suffisante lors du dépôt sous vide à température ambiante pour permettre la réorganisation de la couche. Ces dernières sont donc en quelque sorte « figées » homogènes complètement hors équilibre thermodynamique grâce à la technique PVD utilisée.

Afin d'obtenir de la séparation de phases dans ces couches de verre, des traitements thermiques sont donc appliqués aux échantillons pour leur apporter l'énergie nécessaire pour rejoindre un état d'équilibre stable. Des températures comprises entre 650°C et 1050°C ont donc été testées sur ces échantillons et les résultats seront détaillés dans la suite de ce chapitre ([partie 2.4](#) et [partie 2.5](#)). Tous les échantillons sont entrés et sortis du four à chaud, sans rampe de température. Les temps de recuits annoncés dans la suite correspondent donc au temps passé par l'échantillon à la température du traitement thermique. Après recuit, on peut alors observer ([Figure 77-B](#)) que les couches ne sont effectivement plus homogènes et que des gouttelettes, par exemple, peuvent être obtenues dans une couche de composition Vg après 2h à 950°C.

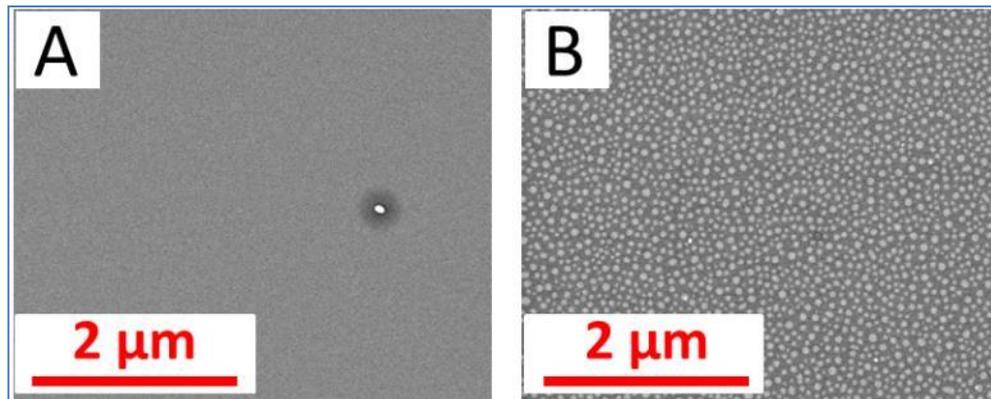


Figure 77 : Images MEB avant (A) et après (B) traitement thermique 2h à 950°C d'une couche de verre de composition Vg. Le défaut présent sur l'image -A- permet uniquement de s'assurer que le faisceau d'électron est bien focalisé à la surface de l'échantillon lors de l'acquisition de l'image.

Comme prédit par le diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ (cf [Figure 67](#), [page 114](#)), les deux phases ainsi obtenues doivent être très différentes chimiquement, avec une phase riche en silice et une autre riche en baryum. Nous avons donc vérifié dans un premier temps que sur les images obtenues par MEB, la phase claire correspond bien à la phase riche en électrons (i.e : riche en baryum) et la phase sombre à celle la moins riche en électron (i.e : riche en silice) et qu'il ne s'agit pas uniquement d'un contraste au niveau de la topographie de surface. En effet, deux types de détecteurs d'électrons peuvent être utilisés au MEB : le détecteur d'électrons secondaires (SE) principalement sensible à la topographie, ou le détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) sensible à la composition chimique. Le MEB disponible au laboratoire (MEB-FEG Zeiss *DSM 982* avec une colonne GEMINI), est doté d'un détecteur SE (« in lens ») situé dans la partie inférieure de la colonne. Celui-ci permet d'atteindre une bien meilleure résolution : c'est donc ce dernier que nous avons utilisé. Les images acquises avec ce détecteur présentent donc principalement un contraste topographique de la surface. Cependant, ce détecteur SE étant situé dans la colonne, directement au-dessus de la surface imagée, permet d'être également sensible aux variations électroniques en surface (Griffin, 2011). Afin de discriminer l'impact de la topographie et de la composition chimique de l'échantillon avec ce détecteur dans le cas de nos couches de verre, des images ont donc été prises au même endroit d'un échantillon avec les deux détecteurs disponibles (SE - [Figure 78-A](#) et BSE - [Figure 78-B](#)). Comme on peut le constater sur ces images, les zones claires obtenues avec le détecteur d'électrons secondaires correspondent bien aux zones très riches en électrons visibles avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Nous pouvons donc en conclure que les observations aux MEB avec le détecteur SE permettent bien de différencier la phase riche en baryum et celle riche en silice après séparation de phases. La

résolution du détecteur SE étant bien meilleure que celle du détecteur BSE sur notre équipement, comme on peut le voir sur la **Figure 78**, toutes les images MEB présentées dans la suite de ce chapitre auront donc été obtenues à l'aide ce détecteur d'électrons secondaires. Pour chaque nouvelle composition de couche de verre testée, une première analyse avec les deux détecteurs a été effectuée pour valider l'utilisation du détecteur SE.

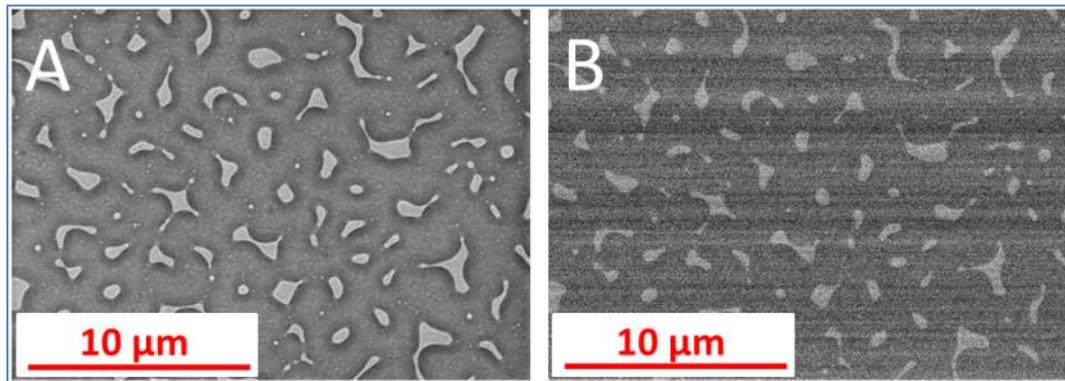


Figure 78 : Images MEB prises au même endroit d'une couche mince de composition Ba1070°C après recuit à 1h à 950°C : A- avec le détecteur d'électrons secondaires et B- avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés.

2.2.4.2 Cas des couches dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$

Concernant la séparation de phases dans les couches de silice déposées sur verre, le contraste chimique entre la phase riche en silice et celle riche en alcalins est très faible étant donné que les densités électroniques du silicium et du sodium sont voisines. Une observation directe au MEB de la présence ou non de séparation de phases n'est donc pas envisageable dans ce système contrairement aux couches contenant du baryum. Afin de révéler ce phénomène il sera donc nécessaire de passer, après le traitement thermique, par une étape d'attaque acide permettant de retirer sélectivement une des deux phases. Dans ce cas précis, la phase pouvant être gravée le plus facilement est celle riche en alcalins. Une solution de gravure développée il y a quelques années à Saint-Gobain Recherche pour traiter des couches similaires a donc été utilisée pour réaliser ces attaques acides. Sa composition en fractions volumiques, élaborée sur la base des travaux de Williams et al. et Pliskin (Pliskin, 1977; Williams et al., 2003) est la suivante : 30 parts H_2O + 1 part HNO_3 (70%) + 1,5 parts HF (49%).

L'estimation de la vitesse de gravure pour les échantillons réalisés à Saint-Gobain Recherche il y a plusieurs années avec cette solution étant de plusieurs dizaines de nanomètres par minutes, nous avons décidé d'immerger les échantillons de 1 à 4 minutes et pour des concentrations allant de la solution mère jusqu'à une dilution au 1/6. Tous les échantillons sont rincés abondamment à l'eau DI après immersion, puis à l'isopropanol, avant d'être séchés à l'azote pour éviter toutes traces provenant du rinçage. Tout ce protocole est réalisé par le laboratoire de chimie analytique à Saint-Gobain Recherche pour des questions de sécurité étant donné qu'il nécessite de manipuler de l'acide fluorhydrique.

La topographie de surface de tous les échantillons est ensuite imagée par Microscopie à Force Atomique (AFM) à l'aide du microscope disponible au laboratoire (*ICON*, Bruker) utilisé en mode *Tapping* (contact intermittent). Nous utilisons des pointes de Si dotées d'un revêtement

réfléchissant d'Al sur la face supérieure, de modèle *Tap-300G* de BudgetSensor. Ces pointes, en forme de pyramide triangulaire avec un angle au sommet maximal de 30°, résonnent à 300 kHz. Les résultats concernant la séparation de phases dans les couches minces de silice déposées sur verre seront détaillés dans la [partie 2.3](#) de ce manuscrit.

2.2.5 Traitements d'images et statistiques

Lors de son stage portant spécifiquement sur la séparation de phases dans les couches minces de verre $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, Quentin Hérault a étudié en détails l'influence de différents paramètres sur la morphologie obtenue après traitement thermique. De nombreux résultats ont notamment pu être obtenus pour les couches de composition Vg présentant des gouttelettes riches en BaO dans une matrice riche en SiO_2 et seront présentés plus en détails dans la suite de ce manuscrit. L'obtention de ces résultats n'a néanmoins été possible que par le traitement statistique d'un grand nombre d'images MEB effectué à l'aide du langage de programmation Python. Le principe du script développé par Quentin Hérault (Hérault, 2016) et utilisé pour le traitement des images avec des gouttelettes sera donc décrit succinctement dans cette partie et peut-être retrouvé en [Annexe C](#).

Les images obtenues au MEB font 1024 x 1024 pixels, chacun possédant un niveau de gris pouvant aller du noir (0) au blanc (255). L'objectif du traitement d'images est de mesurer les différents paramètres des objets obtenus après séparation de phases comme leurs diamètres, leurs aires, leur densité à la surface des échantillons, etc... Pour ce faire, il est nécessaire dans un premier temps de réussir à les différencier proprement (gouttelettes claires sur la [Figure 79-A](#)) de la matrice (en sombre sur la [Figure 79-A](#)) en binarisant les images. Cela consiste à trouver un seuil de niveau de gris particulier à partir duquel tous les pixels avec un niveau inférieur deviendront noirs et tous les pixels avec un niveau supérieur deviendront blancs. Une fois l'image binarisée, différentes fonctions du langage Python permettent de mesurer directement les objets. On gardera en mémoire que l'œil humain parvient formidablement bien à distinguer les objets sur une image telle que celle présentée [Figure 79-A](#). Pour un ordinateur en revanche il sera beaucoup plus difficile d'extraire ces objets de la matrice quand les niveaux de gris sont aussi proches. Alors que nous pouvons le faire en un clin d'œil, l'ordinateur aura lui besoin de plusieurs étapes que nous détaillerons en quelques mots étayés par les différentes images de la [Figure 79](#).

La première étape consiste à supprimer le bruit environnant dans l'image par une opération mathématique. La transformée de Fourier des niveaux de gris d'une image renvoie une matrice complexe dont les coefficients au centre correspondent aux basses fréquences tandis que ceux sur les bords correspondent aux hautes fréquences et donc au bruit. Ces hautes fréquences sont supprimées en conservant uniquement le centre de la matrice. La taille de la matrice centrale conservée est un paramètre ajusté empiriquement par l'opérateur selon les séries d'images et leur bruit. Après une transformée de Fourier inverse, on obtient alors l'image de la [Figure 79-B](#). Par la suite, la différence entre les niveaux de gris des pixels est augmentée en supprimant les niveaux sur les bords de l'histogramme des niveaux de gris (car étant ceux les plus facilement différenciables, pour qui on attribue directement la valeur 0 ou 255) et en retraçant ensuite l'histogramme raccourci sur toute la plage de 0 à 255. La largeur des bords supprimés est également un paramètre ajustable par l'opérateur. On obtient alors l'image de la

Figure 79-C. Afin d'amplifier l'effet obtenu par le dernier traitement, on augmente également le contraste de façon adaptative. Pour cela, l'image est découpée en zones et le contraste y est augmenté localement en étirant l'histogramme pour permettre une meilleure différenciation au moment de la binarisation. L'image de la **Figure 79-D** est ainsi obtenue avant binarisation. L'algorithme d'Otsu est ensuite utilisé pour déterminer le seuil adéquat pour la binarisation et transformer ensuite les pixels en-dessous du seuil en pixels noirs et en pixels blancs pour ceux au-dessus du seuil. L'image binarisée de la **Figure 79-E** est alors obtenue. Une dernière étape consiste à supprimer les petits objets pouvant provenir de défauts sur l'image initiale ou du traitement d'images, ainsi que ceux sur les bords de l'image n'apparaissant pas en entier et pouvant donc induire des erreurs sur la statistique des objets. Une manière de vérifier que le traitement d'image est optimal est de représenter, comme sur la **Figure 79-F**, le contour des objets obtenus après la binarisation sur l'image initiale.

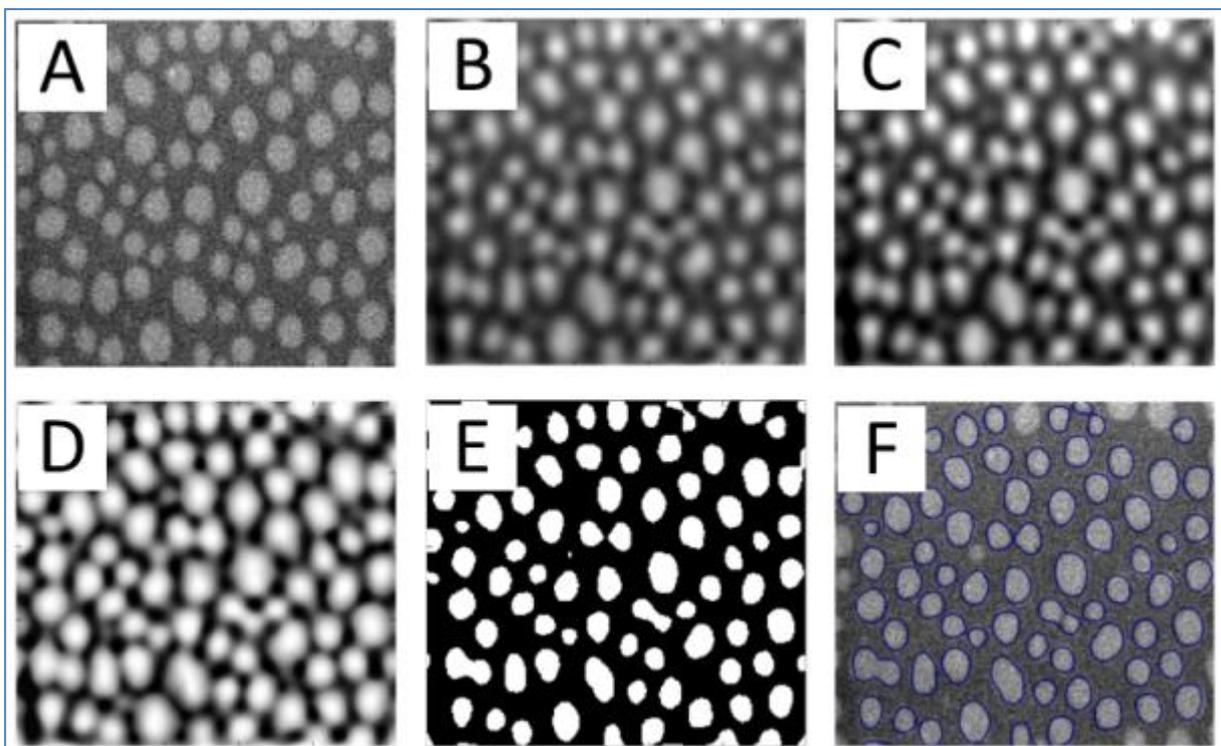


Figure 79 : Images obtenues après chaque étape du traitement d'image : A- image MEB originale, B- après filtrage des hautes fréquences par transformée de Fourier, C- après suppression de certains niveaux de gris et augmentation de l'intensité des autres niveaux, D- après augmentation adaptative du contraste, E- après binarisation, F- image originale avec tracé du contour des objets obtenus par la binarisation.

Lors du traitement de ses images, Quentin Hérault a pu remarquer que l'étape la plus délicate est celle où des filtres sont appliqués pour réduire le bruit dans l'image (première étape). La structure très fine du Pt (utilisé pour métalliser la surface et visible sur les clichés MEB aux grossissements utilisés) ajoute en effet du bruit sur les images avec des niveaux de gris très proches de ceux des gouttelettes riches en baryum. Par rapport aux filtres utilisés classiquement pour réduire le bruit, Quentin Hérault a dû avoir recours à une transformée de Fourier pour éliminer l'effet de la métallisation. Ce filtre engendre cependant une perte d'informations importante dans les images qu'il faut corriger par la suite avec des étapes

supplémentaires pour obtenir une segmentation acceptable. Certaines étapes du script pourraient très certainement encore être améliorées pour optimiser le traitement des images.

Une fois le traitement d'images effectué et les objets bien segmentés, les données morphologiques peuvent directement être mesurées avec les fonctions de base déjà présentes dans la bibliothèque *Scikit-image* de Python. On peut ainsi obtenir par exemple :

- le diamètre des gouttelettes qui est déduit de la mesure de la surface des objets en les considérant circulaires,
- la taille caractéristique qui correspond au rapport surface sur périmètre de l'objet et qui est un paramètre plus acceptable si les gouttelettes ne sont pas parfaitement circulaires,
- la densité d'objets sur l'image,
- le taux de couverture en comparant le nombre de pixels blancs (gouttelettes) du nombre de pixels noirs (matrice).

Afin de perdre le moins d'informations possible à cause du traitement d'images, la densité des objets et le taux de couverture sont mesurés avant de retirer les objets sur les bords des images. Enfin, pour obtenir une statistique intéressante, au moins une dizaine d'images comportant plus de 50 ou 100 objets est traitée pour chaque paramètre étudié.

BILAN

Ce sous-chapitre sur les méthodes expérimentales développées pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de verre traduit notamment le fait qu'un travail expérimental conséquent a dû être effectué jusqu'à l'obtention de résultats précis, pertinents et reproductibles. Tous ces développements seront également mis à profit pour les études à la suite de cette thèse qui porteront sur les propriétés optiques, ou autres, que peuvent avoir ces couches minces de verre démixées.

Deux systèmes différents seront donc testés pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates. Tous les deux sont basés sur des couches déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Dans un cas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) l'obtention de la séparation de phases nécessite forcément d'avoir de la diffusion d'espèces entre le substrat de verre et la couche de silice. Ces phénomènes ont été décrits largement dans le premier chapitre de ce manuscrit et il est maintenant question de savoir s'il est possible de les maîtriser pour obtenir de la séparation de phases. Le second système ($\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$) quant à lui a nécessité de nombreux développements, pour obtenir des couches de verre bien contrôlées et optimisées. La fabrication d'une cible de 10 cm de diamètre permet notamment de s'affranchir de certains problèmes observés lors de l'utilisation des cibles de plus petite taille (homogénéité de la composition des couches, homogénéité de l'épaisseur, etc...). Ce challenge relevé, d'autres cibles de grande taille pourront maintenant être fabriquées en suivant le même protocole.

La séparation de phases dans les couches de silice nécessite forcément une étape de gravure chimique avec des solutions contenant de l'acide fluorhydrique. Cela complique donc les observations en raison de cette étape supplémentaire (nécessitant de prendre des précautions spécifiques pour l'utilisation de cet acide) et de l'acquisition des images de la surface par AFM qui est beaucoup plus chronophage que par MEB. Le suivi de ces phénomènes dans les couches minces $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ est en revanche bien plus aisé grâce au très bon contraste obtenu sur les clichés MEB entre la phase riche en baryum et la phase riche en silice après démixtion. Cela permet de suivre la séparation de phases directement au MEB après le traitement thermique. Une grande quantité d'images peut ainsi être obtenue pour ce système contenant du baryum. Cela permet notamment de faire de la statistique pour suivre l'évolution de la morphologie en fonction des différents paramètres étudiés en utilisant du traitement d'images relativement automatisé à l'aide d'un script Python par exemple.

2.3 Séparation de phases dans des couches minces de silice

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Ce sous-chapitre présente les différents résultats obtenus concernant la séparation de phases dans des couches minces de silice déposées sur verre. Nous montrerons dans un premier temps ([partie 2.3.1, page 133](#)) que la solution HF/HNO₃ choisie pour effectuer la gravure chimique sélective permet bien d'obtenir dans certains échantillons une texturation pouvant être révélatrice d'un phénomène de séparation de phases. L'influence des différents paramètres de l'attaque acide (concentration de la solution et temps d'immersion des échantillons) sera notamment abordée dans cette partie. Nous présenterons ensuite ([partie 2.3.2, page 136](#)) les différents paramètres des couches de silice elles-mêmes que nous avons pu faire varier (bâti de dépôt utilisé et pression dans la chambre lors du dépôt par exemple), et leur influence sur l'obtention ou non d'une texturation après gravure chimique. Enfin, nous discuterons ([partie 2.3.3, page 138](#)) l'obtention de la séparation de phases dans ce système, grâce notamment aux différents résultats sur la diffusion présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit.

2.3.1 Influence des paramètres de l'attaque acide sélective sur la visualisation de la séparation de phases

De premiers tests de gravure chimique ont été réalisés sur des couches de silice dopées 4% alumine (en masse) déposées sur verre après traitement thermique à 650°C, à l'aide de la solution HF/HNO₃ diluée au 1/6. Des images AFM ont été réalisées pour ces différents échantillons ainsi que pour deux échantillons de référence : un premier traité thermiquement mais non immergé dans la solution, et un autre traité thermiquement et attaqué avec la solution HF/HNO₃ pour lequel la couche de silice a été déposée sur un wafer de silicium afin d'avoir une référence sans diffusion de sodium.

Trois topographies de surface distinctes peuvent ainsi être obtenues selon les échantillons, comme représenté sur la [Figure 80](#). On peut constater premièrement que les deux échantillons de référence (non attaqué par le traitement acide - [Figure 80-A](#), - et la couche de silice attaquée par la solution HF/HNO₃ mais ne contenant pas de sodium - [Figure 80-B](#)) présentent une rugosité de surface extrêmement faible, similaire à la rugosité d'une couche de silice non recuite ou à celle de la surface du verre utilisé comme substrat ([Figure 10, page 32](#)). Après immersion dans la solution HF/HNO₃ en revanche, si de la diffusion entre le verre et la couche de silice a eu lieu, la rugosité de surface des échantillons est plus importante ([Figure 80-C et D](#)). Cela montre bien que la solution que nous avons choisie permet bien de graver les

couches minces de silice déposées sur verre. On peut constater cependant que dans certains cas l'attaque acide permet de révéler une texture plutôt sous forme de grains circulaires (**Figure 80-C**), alors que dans d'autres la surface gravée présente une texture « interconnectée » pouvant faire penser à une morphologie bicontinue obtenue par séparation de phases (**Figure 80-D**). Afin de confirmer que ces deux morphologies sont bien représentatives d'échantillons distincts, l'influence de la concentration de la solution HF/HNO₃ et le temps d'immersion de l'échantillon dans cette dernière a été étudiée (i.e : étudier s'il n'est pas possible d'obtenir l'une ou l'autre morphologie pour un même échantillon uniquement en faisant varier les paramètres du traitement acide).

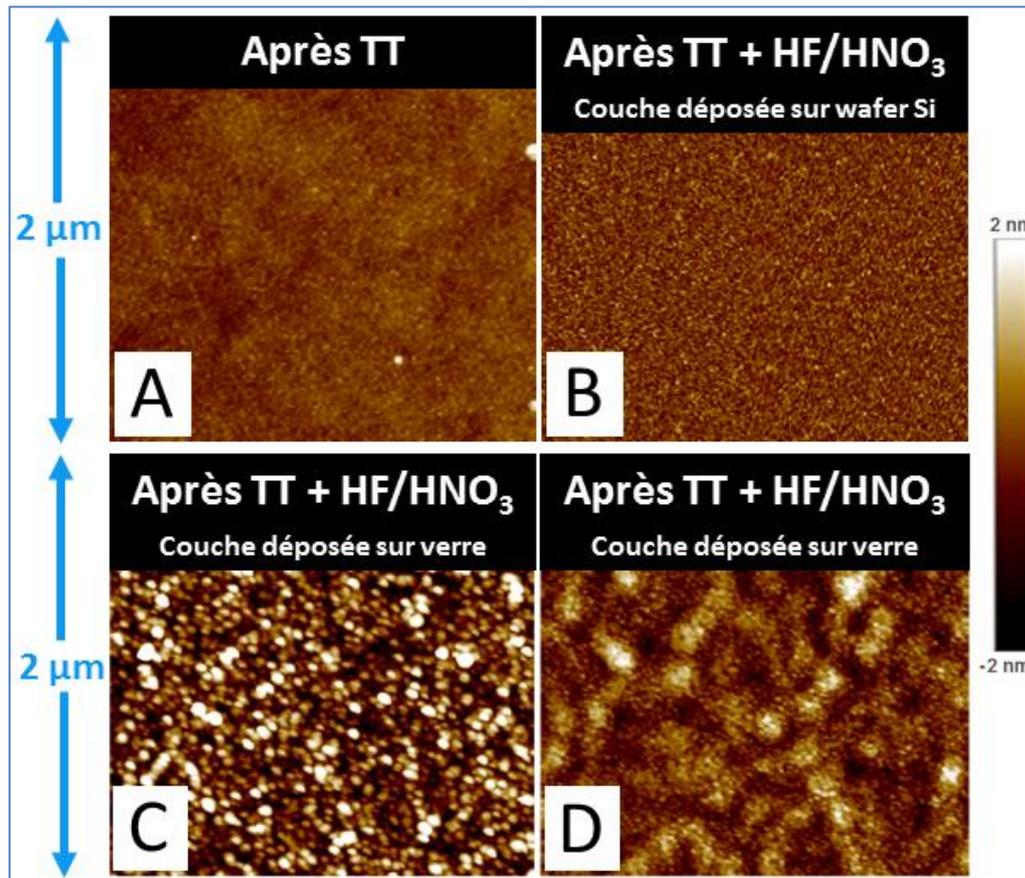


Figure 80 : Images AFM d'une couche de silice de 250 nm dopée 4% Al₂O₃ (en masse) réalisées : A- après traitement thermique 2h à 650°C, B- après traitement thermique 1h à 650°C et attaque acide HF/HNO₃ (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur wafer de silicium, C- après traitement thermique 1h à 650°C et attaque acide HF/HNO₃ (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur verre et D- après traitement thermique 2h à 650°C et attaque acide HF/HNO₃ (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur verre.

Le récapitulatif de tous ces tests pour trois échantillons avec les différents paramètres de l'attaque acide est donné dans le **Tableau 15**. Les résultats dans ce tableau sont basés sur l'analyse des images AFM et sont considérés comme positifs si la surface présente une morphologie similaire à celle présentée sur la **Figure 80-D**.

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes concentrations et temps d’immersion dans la solution HF/HNO₃ testés sur une couche de silice de 250nm d’épaisseur dopée 4% (masse) Al₂O₃ déposée sur un verre silico-sodocalcique et recuite 2h, 4h ou 8h à 650°C. Le symbole indique qu’une texturation identique à celle de la **Figure 80-D** (pouvant correspondre à de la séparation de phases) est visible sur les images AFM. Le symbole indique qu’il n’est pas possible de distinguer de la séparation de phases après attaque acide, les images correspondant à celles de la **Figure 80-C**.

Dilution solution HF/HNO ₃	Temps immersion	Traitements thermiques à 650°C appliqués avant attaque acide		
		2h	4h	8h
Solution mère 1/1	2 min		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diluée 1/2	2 min		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diluée 1/4	2 min		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diluée 1/6	1 min	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	2 min	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	3 min	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	4 min	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

On peut constater dans un premier temps que la durée d’immersion dans la solution n’a pas d’impact sur la présence ou non d’une morphologie bicontinue après attaque acide en utilisant la solution diluée au 1/6 (**Tableau 15** - échantillons après 2h ou 4h à 650°C). De même, l’utilisation d’une solution plus concentrée (de 1/4 à 1/1) ne permet de pas révéler cette morphologie bicontinue dans un échantillon présentant une texture plutôt granulaire lors des premiers tests avec la solution la moins concentrée (**Tableau 15** - échantillon après 8h à 650°C). L’épaisseur de la couche de silice gravée par la solution augmentant avec la concentration et le temps d’immersion, ces résultats semblent donc indiquer que la séparation de phases, si elle a lieu, est bien homogène et présente dans toute la couche. De la même manière, pour les échantillons qui ne semblent pas présenter de séparation de phases à la surface, il n’est pas possible non plus d’en observer plus profondément dans la couche. Ces résultats sont donc bien en accord avec les différents profils SIMS de ces couches de silice déposées sur verre et recuites à 650°C que nous avons pu présenter dans le premier chapitre de ce manuscrit. En effet, nous avons pu montrer que les concentrations des différents oxydes, après diffusion des alcalins, sont très homogènes dans l’épaisseur des couches (exemple d’un profil SIMS pour une couche similaire dopée Al₂O₃ sur la **Figure 25, page 56**).

Nous pouvons donc en conclure que l’attaque acide avec cette solution HF/HNO₃ peut permettre de révéler la présence ou non de séparation de phases dans le ternaire SiO₂-Al₂O₃-Na₂O sans avoir besoin de faire varier systématiquement les différents paramètres (concentration ou temps d’immersion) pour chaque échantillon. Pour la suite de cette étude, nous avons donc utilisé la solution diluée au 1/6 et fixé le temps d’immersion à 2 minutes. Il est

à noter que la morphologie et la rugosité de surface sont systématiquement identiques sur toutes les images AFM d'un même échantillon lorsque que l'on fait varier uniquement les paramètres du traitement acide. Cette morphologie « interconnectée » semble donc dépendre uniquement de paramètres liés à la couche de silice ou au traitement thermique, sans être impactée par l'étape de gravure chimique. Nous avons donc essayé d'étudier plus en détails l'influence de ces différents paramètres sur la présence ou non de séparation de phases dans les échantillons ainsi que sur la morphologie en elle-même.

2.3.2 Influence des différents paramètres de la couche de silice sur la séparation de phases

Un des paramètres importants permettant de contrôler la taille des domaines en cas de séparation de phases dans des verres massifs étant la durée du traitement thermique, comme nous avons pu le voir dans la [partie 2.1.2](#), nous avons donc comparé des images AFM obtenues pour un même échantillon recuit 2h ou 4h à 650°C. Les images de ces deux échantillons, pour deux grossissements différents, sont données sur la [Figure 81](#).

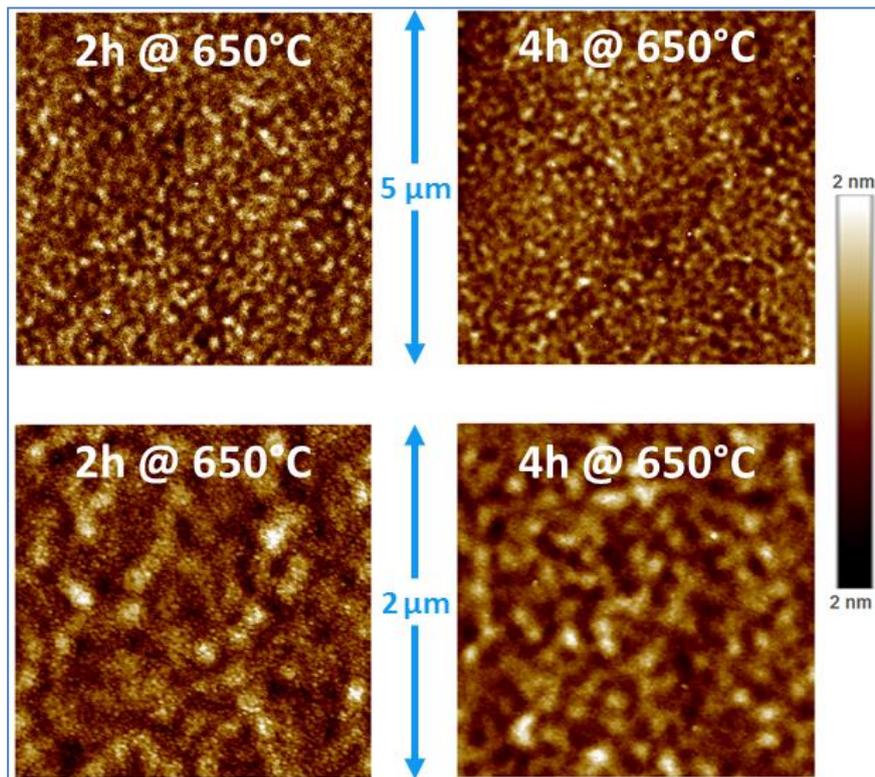


Figure 81 : Images AFM d'une couche de silice 250 nm dopée 4% Al_2O_3 (en masse) réalisées après traitement thermique et attaque acide HF/ HNO_3 . Deux tailles d'images sont données pour chaque durée de recuit 2h ou 4h à 650°C.

La taille des structures visibles après la gravure sélective devrait donc augmenter avec le temps de recuit à 650°C, en raison d'un mécanisme de mûrissement des phases riche en silice et riche en alcalins s'il s'agit bien de séparation de phases dans ces couches minces de silice. Néanmoins, comme on peut le voir sur les images de la [Figure 81](#), il est très difficile d'observer une augmentation nette de taille de la microstructure entre l'échantillon recuit 2h ou celui recuit

4h. Au contraire, il semble que la microstructure est légèrement plus fine pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique le plus long. Les structures étant très petites (± 2 nm en hauteur et environ une centaine de nm en largeur), une attention particulière sera portée aux acquisitions AFM (état de la pointe et réglages de l'appareil) pour espérer pouvoir comparer les échantillons entre eux. On notera ici tout de même que la taille des structures observées à l'AFM ne correspond pas directement aux dimensions des domaines au sein de la couche, mais à une différence de vitesse de gravure entre les deux phases avec la solution HF/HNO₃. L'attaque acide révèle donc sûrement très bien la taille latérale des structures, mais la profondeur des domaines dans l'épaisseur de la couche est, elle, certainement plus importante que la faible rugosité visible en surface.

Le murissement des phases dans ce système pouvant être piloté par des phénomènes diffusifs, l'évolution de la taille des domaines peut être proportionnelle à la racine carrée du temps de traitement thermique. Dans ce cas, il peut être nécessaire de comparer des durées de recuit très différentes pour espérer voir des variations significatives au niveau de la morphologie. C'est pourquoi nous avons testé des attaques acides dans les mêmes conditions sur des échantillons ayant été recuits entre 0,5h et 16h à 650°C. Les résultats de ces essais sont donnés à la première ligne du **Tableau 16** (échantillons VMAG déposés à 2 μ bar).

Tableau 16 : Récapitulatif des différentes conditions de dépôt testées (bâti utilisé VMAG ou MOSAIC et pressions dans la chambre) pour des couches de silice de 250 nm d'épaisseur dopées 4% (masse) Al₂O₃ déposées sur un verre silico-sodocalcique. Différents traitements thermiques à 650°C entre 30 minutes et 16h sont effectués avant d'attaquer les échantillons en les immergeant 2 minutes dans la solution HF/HNO₃ diluée au 1/6. Le symbole indique qu'une texturation identique à celle de la **Figure 80-D** (pouvant correspondre à de la séparation de phases) est visible sur les images AFM. Le symbole indique qu'il n'est pas possible de distinguer de la séparation de phases après attaque acide, les images correspondant à celles de la **Figure 80-C**.

échantillon	Traitements thermiques à 650°C appliqués avant attaque acide					
	0,5h	1h	2h	4h	8h	16h
2 μ bar - VMAG	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6 μ bar - VMAG		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9 μ bar - VMAG		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14 μ bar - VMAG		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2 μ bar - MOSAIC		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
6 μ bar - MOSAIC		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
9 μ bar - MOSAIC		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

On peut constater que de la séparation de phases a été obtenue uniquement pour les deux échantillons recuits 2h et 4h, contrairement à ce que nous pouvions attendre. Aucune

texturation n'a en revanche pu être observée après 8h ou 16h. Il en est de même pour les recuits plus courts qui n'ont pas permis, eux non plus, d'observer des morphologies témoignant de mécanismes de séparation de phases dans les couches de silice. Ce phénomène semble donc relativement sensible et difficile à maîtriser dans ce système.

Outre le traitement thermique, la séparation de phases peut également dépendre de différents paramètres propres à la couche mince de silice. Différentes conditions de dépôt ont donc été testées (bâti PVD utilisé pour la réalisation des échantillons ou pression de gaz dans la chambre pendant le dépôt par exemple) pour étudier leur influence sur la présence ou non d'une morphologie « interconnectée » à la surface des échantillons après attaque acide. Tous les résultats sont synthétisés dans le **Tableau 16**. L'augmentation de la pression de dépôt modifiera principalement la densité des couches de silice en raison du plus grand nombre de collisions des espèces dans le plasma. On peut cependant constater au niveau des résultats du **Tableau 16** que le changement de pression de dépôt ne permet malheureusement pas de visualiser de la séparation de phases après gravure chimique pour des échantillons autres que ceux déjà cités précédemment (déposés sur le bâti VMAG à 2 μ bar après traitement thermique 2h et 4h à 650°C). On peut de plus observer que les échantillons déposés dans les mêmes conditions mais sur le bâti MOSAIC (2 μ bar), ne présentent pas de séparation de phases contrairement à leurs homologues déposés sur le bâti VMAG. Cela illustre le fait que les caractéristiques des couches déposées sur des bâtis PVD différents peuvent être très différentes étant donné qu'elles dépendent de paramètres tels que la configuration du bâti (i.e : la distance cible – substrat notamment). L'étude de l'impact de ces paramètres sort néanmoins du cadre de ce travail.

Sur une trentaine de conditions testées, on note donc que seulement deux ont permis de visualiser une texturation similaire à celles des images AFM de la **Figure 81**. Afin de s'affranchir au maximum des analyses très locales de l'AFM et d'être certains que ces résultats ne soient pas liés à des inhomogénéités au niveau des échantillons ou des traitements acides, 4 ou 5 images AFM à différents endroits des échantillons d'environ 3 cm x 3 cm ont systématiquement été effectuées pour chaque conditions testées. Toutes les images AFM d'un même échantillon ont toujours présenté des microstructures similaires soient sous forme de grains (**Figure 80-B**) soit sous forme bicontinue (**Figure 80-C**) sans aucune ambiguïté possible. Nous pouvons donc en conclure que l'ensemble de ces résultats confirme que ce phénomène de séparation de phases dans les couches minces de silice déposées sur substrat de verre est difficilement maîtrisable et semble très sensible à de nombreux paramètres comme ceux lors du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

2.3.3 Interprétations et perspectives

L'étude de la séparation de phases dans ce système nécessite un temps considérable de par la nécessité de recourir à un traitement acide sélectif puis une observation par AFM. Pour donner un ordre d'idée au lecteur, l'acquisition des images AFM (4 ou 5 au maximum) nécessite entre 30 minutes et 1 heure par échantillon dans le meilleur des cas. L'élaboration et la caractérisation de plus de 60 échantillons au total, dont les résultats ont été présentés précédemment, représente donc déjà un travail très important avec malheureusement peu de résultats concernant la séparation de phases. C'est pourquoi cette voie a finalement été abandonnée pour la suite de la thèse au profit des couches minces de verre de borosilicates de

baryum, qui présentent une lacune de miscibilité beaucoup plus large, facilitant l'obtention et l'étude de ces phénomènes de démixtion.

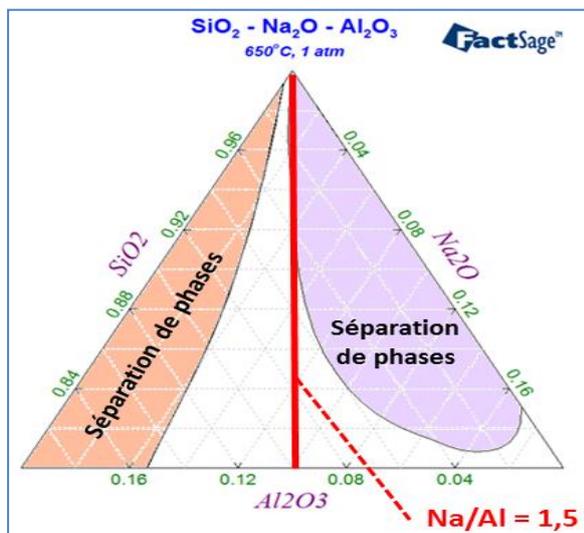


Figure 82 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ en poids d'oxydes calculés avec le logiciel Factsage® dans le système massif. Agrandissement du côté riche en silice. Les deux lacunes de miscibilité sont données pour 650°C. Le trait rouge représente la droite sur laquelle se situent les compositions des couches de silice après traitement thermique en raison de la diffusion du sodium jusqu'à atteindre un rapport Na/Al proche de 1,5.

Néanmoins, les résultats que nous avons pu obtenir concernant la diffusion dans les couches minces de silice (présentés dans la [partie 1.3](#) de ce manuscrit) nous permettent aujourd'hui de mieux comprendre pourquoi la séparation de phases est si difficile à obtenir dans les couches de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. En effet, nous avons pu montrer que lors des traitements thermiques à 650°C le sodium notamment diffuse du verre vers les couches de silice jusqu'à ce qu'un ratio atomique Na/Al $\sim 1,5$ soit atteint. La composition des échantillons que nous avons testés (avec des dopages en alumine allant de 0 à plus de 15% massiques) se retrouve donc après le traitement thermique à 650°C systématiquement le long de la droite représentée en rouge sur la [Figure 82](#). D'après le diagramme de phase du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (calculé avec le logiciel Factsage® pour un système massif à 650°C) également tracé sur la [Figure 82](#), cette droite longe donc la lacune de miscibilité du côté $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ sans jamais la traverser. Les compositions étant stables si elles sont situées le long du dôme de démixtion, elles ne doivent donc pas présenter de séparation de phases. On comprend néanmoins qu'un écart très faible au niveau de la composition des couches puisse conduire à franchir le dôme de démixtion dans nos échantillons et ainsi provoquer de la séparation de phases comme dans les deux cas seulement présentant une morphologie binodale après attaque acide. Ce ratio atomique Na/Al dans les couches de silice dopées alumine étant toujours égal à 1,5 après la diffusion des alcalins dans la gamme de composition que nous avons étudiée, on comprend là les difficultés que nous avons pu observer pour obtenir de la séparation de phases.

Différentes hypothèses peuvent donc être émises à ce stade, même si elles n'ont pas encore pu être testées, pour tenter d'obtenir de manière plus systématique de la séparation de phases dans ces couches de silice déposées sur verre. La lacune de miscibilité s'élargissant en diminuant la température, une solution pourrait être d'effectuer, lors du traitement thermique, un second palier à une température inférieure une fois que les alcalins ont diffusé à 650°C. On peut néanmoins constater sur le diagramme de phase de la [Figure 65 \(page 112\)](#) que l'élargissement du dôme de démixtion dans le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ pour des compositions très riches en silice (contenant plus de 90% en masse de SiO_2) est relativement faible, et ce même pour une température abaissée à 550°C. Cette solution peut également être limitée par

une gamme de température inférieure à 650°C relativement restreinte car cette dernière doit rester suffisamment élevée pour permettre la mobilité des espèces et ainsi la séparation de phases. De très faibles variations peuvent cependant suffire à obtenir de la séparation de phases comme semblent le montrer nos échantillons. Cette solution reste donc parfaitement envisageable. Une seconde solution serait de réussir à obtenir des teneurs en sodium plus importantes dans les couches de silice pour dépasser un rapport atomique Na/Al de 1,5 et ainsi entrer largement dans le dôme de démixtion. Comme nous avons pu le montrer dans la **partie 1.3** de ce manuscrit, augmenter la quantité de sodium dans la couche de silice nécessite par exemple de modifier le potentiel chimique du sodium dans le substrat. Des calculs pour différentes compositions de verres plats commerciaux pourraient par exemple être effectués pour rechercher si une ou plusieurs compositions peuvent permettre d'obtenir un potentiel chimique plus élevé dans le substrat que dans le cas du verre Planiclear® que nous avons utilisé.

BILAN

Nous avons pu montrer dans ce sous-chapitre que l'obtention de séparation de phases dans des couches minces de silice déposées sur un substrat de verre est particulièrement délicate. Le temps nécessaire à la caractérisation de la surface des échantillons pour pouvoir révéler la présence ou non de la séparation de phases est d'ailleurs un des éléments qui a été le plus limitant dans cette étude. Après tout de même plus de 60 essais effectués en faisant varier les différents paramètres des couches ou de l'attaque acide, décision a finalement été prise de stopper les investigations concernant la séparation de phases dans ces couches de silice.

Les études menées en parallèle au cours de la thèse concernant la diffusion dans ce système verre/couche nous permettent aujourd'hui de comprendre que le ratio atomique Na/Al dans la couche après le traitement thermique s'avère être le paramètre limitant la séparation de phases puisque toutes les compositions obtenues se retrouvent potentiellement à la limite du dôme de démixtion dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Ces compositions étant stables, les couches restent donc homogènes après le traitement thermique. De faibles variations au niveau de la composition pouvant permettre d'entrer dans la lacune de miscibilité, on peut comprendre que deux échantillons aient tout de même pu présenter de la séparation de phases. Ces écarts peuvent certainement provenir de légères variations (non désirées) au niveau d'une des nombreuses étapes lors de l'élaboration ou des traitements appliqués aux échantillons.

Deux solutions pourraient à ce jour encore être testées pour obtenir de la séparation de phases plus systématiquement dans ce système. Premièrement, abaisser la température du traitement thermique après la diffusion des alcalins à 650°C étant donné que le dôme de démixtion s'élargit légèrement à plus basse température. Ou alors, trouver un autre substrat de verre pour lequel le potentiel chimique du sodium est plus élevé afin que le ratio Na/Al dans la couche dépasse 1,5. Les compositions ainsi atteintes pourraient certainement permettre de traverser le dôme de démixtion.

2.4 Nucléation et croissance de gouttelettes dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Ce sous-chapitre présente les résultats que nous avons obtenus concernant la séparation de phases dans les couches minces de verre déposées avec la cible de composition V_g en particulier (SiO_2 -65% / BaO -14% / B_2O_3 -21% - en pourcentages massiques). Cette composition de verre, comme nous allons le montrer, démixe systématiquement selon un mécanisme de nucléation et croissance et présente donc toujours une morphologie sous forme de gouttelettes riches en baryum dans une matrice riche en silice. Nous avons pu constater dans un premier temps ([partie 2.4.1, page 141](#)) que la séparation de phases dans ces couches est pilotée par les paramètres également à l'œuvre dans les verres massifs, à savoir la température et la durée du traitement thermique. Nous avons cependant pu observer dans un second temps que ce phénomène est également impacté par des paramètres propres à la géométrie « couche mince » ([partie 2.4.2, page 148](#)). Nous avons en effet pu mettre en évidence que des énergies de surface, devenant non négligeables dans le cas des couches minces, conduisent à une nucléation préférentielle des gouttelettes à la surface des échantillons. Enfin, nous montrerons qu'en raison de ces énergies de surface, le diamètre des gouttelettes après démixtion est directement contrôlé par l'épaisseur des couches de verre.

2.4.1 De la séparation de phases pilotée par des paramètres également à l'œuvre dans les verres massifs

2.4.1.1 Influence du temps de recuit sur la séparation de phases

Comme nous avons pu le voir dans la [partie 2.1.2](#), David Bouttes a montré au cours de sa thèse que la croissance par diffusion moléculaire des gouttelettes riches en baryum dans une matrice riche en silice est proportionnelle à la racine cubique du temps de traitement thermique ($R(t) \sim t^{1/3}$) (David Bouttes, 2014). Afin de comparer la cinétique de ce phénomène dans les verres massifs et dans des couches minces de quelques dizaines de nanomètres, nous avons donc réalisé sur nos échantillons des séries cinétiques en faisant varier uniquement la durée du traitement thermique. Les images MEB d'une couche de verre ayant été traitée entre 30 minutes et 16h à 950°C sont données à cet effet sur la [Figure 83](#).

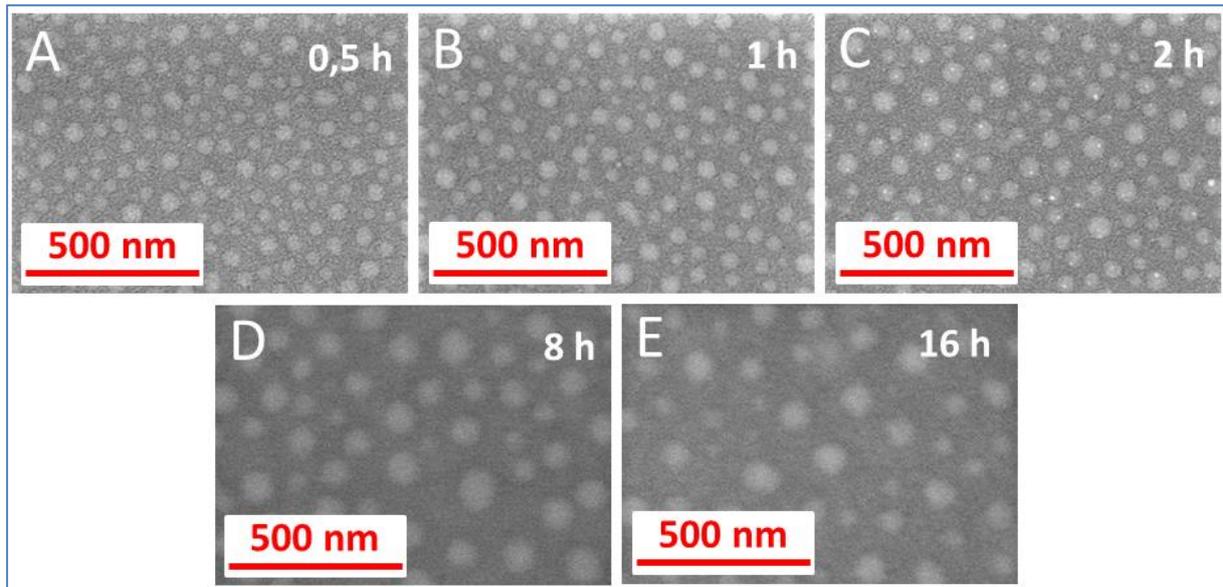


Figure 83 : Images MEB d'une couche de verre de composition Vg de 45 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique : A- 0,5h, B- 1h, C- 2h, D- 8h et E- 16h à 950°C.

Ces images MEB d'une part (**Figure 83**) et l'évolution du diamètre des gouttes en fonction de la durée du recuit (**Figure 84**) d'autre part, confirment bien dans un premier temps que lors de la séparation de phases dans les couches minces de verre les gouttelettes mûrissent, comme pour les verres massifs, au fur et à mesure du traitement thermique. De plus, on constate que la densité des gouttelettes sur les images MEB diminue fortement entre 0,5h et 16h de recuit. Le fait que la densité de gouttelettes diminue indique donc que la croissance de ces dernières après l'étape de nucléation, se fait selon un mécanisme de mûrissement où les plus petites gouttelettes disparaissent au détriment des plus grandes. David Bouttes (David Bouttes, 2014) ayant montré qu'une différence d'environ cinq ordres de grandeur est obtenue entre la phase visqueuse riche en silice et la phase riche en BaO la moins visqueuse, aucun mouvement de gouttelettes riches en BaO dans la matrice riche en SiO₂ ne peut donc se produire à ces températures. L'absence de visualisation de gouttes en train de coalescer sur les images de la **Figure 83** le confirme donc bien également dans le cas des couches minces de verre. La croissance par mûrissement se fait donc sans coalescence, mais par diffusion moléculaire des petites gouttelettes dans les grandes au travers de la phase riche en silice. Enfin, il est intéressant de noter que le taux de couverture de la surface des échantillons par les gouttelettes riche en baryum n'évolue quasiment pas pour cette série cinétique. Il reste en effet compris entre 20 et 25% jusqu'à 16h de recuit à 950°C, comme on peut le voir sur la **Figure 85**. Cela indique donc que toute la couche a déjà démixé après 30 minutes de recuit et que le volume des phases reste ensuite constant au cours du temps.

Afin d'étudier si une loi de puissance est également obtenue dans le cas de la croissance des gouttelettes par diffusion moléculaire dans les couches minces de verre, l'évolution du diamètre des gouttes en fonction du temps de recuit a été tracée sur une échelle log-log (**Figure 86**). Dans cette représentation, une loi de puissance en t^α se traduit directement par une évolution linéaire du diamètre des gouttes en fonction du temps, où le coefficient directeur de la droite correspond à la valeur du coefficient α . Comme on peut le constater sur la **Figure 86**, une

relation de ce type est bien obtenue concernant la croissance des gouttelettes dans les couches de verre. On peut néanmoins observer que l'évolution du diamètre des gouttelettes semble encore plus lente que dans le cas des verres massifs étant donné qu'un paramètre $\alpha = 0,16$ est obtenu pour nos échantillons, alors qu'il est de l'ordre de $\alpha = 0,33$ théoriquement et expérimentalement pour de la croissance par diffusion moléculaire dans les verres massifs.

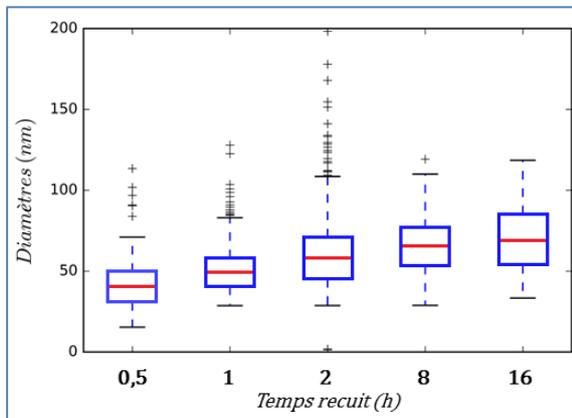


Figure 84 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO pour les différents temps de recuit. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps. Sont représentés sous forme de boîte à moustache la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—).

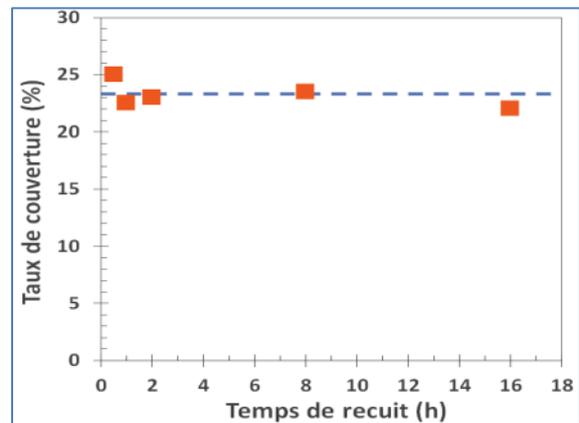


Figure 85 : Taux de couverture de la surface des échantillons par des gouttelettes de la phase riche en baryum en fonction du temps de recuit à 950°C obtenu après traitement des images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps.

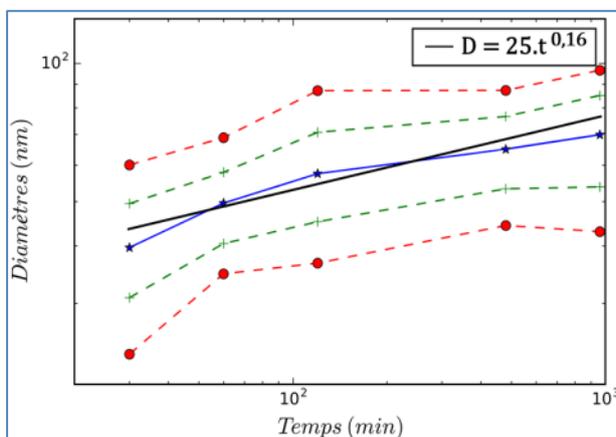


Figure 86 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO en fonction du temps de recuit (min) en échelle log-log. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps. Sont représentés : la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—).

Bien qu'un paramètre α légèrement différent de 0,33 ait été obtenu, ces résultats prouvent néanmoins que la croissance des gouttelettes dans les couches minces de verre est bien contrôlée par des mécanismes diffusifs lents plutôt que par des mécanismes de type croissance hydrodynamique généralement bien plus rapides car proportionnels au temps de recuit ($\alpha = 1$). Des expériences sont toutefois encore en cours actuellement pour réaliser une série cinétique avec un plus grand nombre de points expérimentaux (grâce notamment aux échantillons de grande dimension réalisés sur le bâti MOSAIC), afin de préciser la valeur du coefficient α trouvée grâce à la série cinétique présentée sur la **Figure 83**. En effet, cette dernière ayant été réalisée avec un échantillon déposé sur le bâti MISSTIC, la taille très réduite

de la zone homogène en épaisseur au centre de l'échantillon n'a malheureusement pas permis de le découper en plus de 5 ou 6 morceaux et ainsi multiplier les points expérimentaux.

Dans le cas des verres massifs, l'étape de nucléation et le début de la croissance se déroule systématiquement lors de l'élaboration du verre à haute température. La réalisation de séries cinétiques dans ce cas permet donc uniquement de suivre la croissance des gouttelettes lors d'une phase déjà très éloignée de la nucléation. Les couches minces de verre étant au contraire homogènes après leur élaboration, il serait donc intéressant de réaliser des temps de recuits très courts afin d'étudier si la nucléation et les premiers moments de la croissance des gouttes se déroulent avec la même cinétique que le mûrissement aux temps longs.

L'objectif de cette nouvelle série temporelle est d'étudier ces premières étapes de la séparation de phases, et de déterminer l'origine de cette différence au niveau de la cinétique de croissance des gouttes. Les hypothèses émises sont, soit une incertitude de mesure en raison d'un nombre trop réduit de points expérimentaux, soit que la cinétique du phénomène est effectivement plus lente dans le cas des couches minces de verre par rapport aux verres massifs. Cela corroborerait le fait que la séparation de phases dans ces couches minces de verre n'est pas uniquement influencée par des paramètres identiques à ceux déjà observés dans les verres massifs (température, temps, composition, etc) mais également par le fait que le volume de la couche pour alimenter la démixtion est limité et que des énergies de surface peuvent devenir non négligeables lorsque les couches font quelques dizaines de nanomètres. Ce point notamment sera discuté en détails dans la [partie 2.4.2](#), à suivre juste après l'étude de l'influence de la température sur la séparation de phases dans les couches minces de verre.

2.4.1.2 Influence de la température sur la séparation de phases

Le second paramètre que nous avons eu l'occasion de tester pour provoquer de la séparation de phases après avoir déposé des couches de verre avec la cible Vg a été la température du traitement thermique. Des essais ont donc été réalisés par paliers de 100°C sur une couche de 70 nm d'épaisseur entre 650°C et 1050°C. Les images MEB correspondantes, après 2h de recuit, sont données sur la [Figure 87](#).

On peut constater dans un premier temps sur la [Figure 87-A](#) qu'il n'a pas été possible d'observer de séparation de phases après 2h à 650°C (la fine « texture » visible sur cette image MEB provient en réalité d'un effet de charge en surface lors de l'acquisition au MEB et n'est plus observable dès lors que l'on change de zone analysée – elle ne correspond donc pas à de la démixtion). La cinétique de la séparation de phases dépendant fortement de la température, nous avons donc essayé de traiter un échantillon pendant 16h à 650°C afin de s'assurer que le résultat obtenu sur la [Figure 87-A](#) n'est pas simplement dû au fait qu'il faut peut-être plus de 2h à 650°C pour réussir à obtenir des gouttelettes visibles au MEB (faisant donc au moins une vingtaine de nanomètres de diamètre). La même constatation ayant néanmoins pu être faite après 16h à 650°C, nous pouvons donc en conclure que la mobilité des espèces n'est pas suffisante à 650°C pour permettre la séparation de phases. Cela est d'ailleurs bien en accord avec la température de transition vitreuse estimée aux alentours de 625°C pour le verre de composition Vg (cf [Tableau 11, page 115](#)). La couche de verre étant encore plus riche en silice en raison de la perte d'une petite quantité de baryum par rapport à la composition de la cible, nous pouvons donc en déduire que la Tg de la couche mince est encore plus élevée que 625°C. La

T_g n'étant donc certainement pas dépassée lors du traitement thermique à 650°C, on comprend que la mobilité ne soit pas suffisante pour observer de la séparation de phases à cette température.

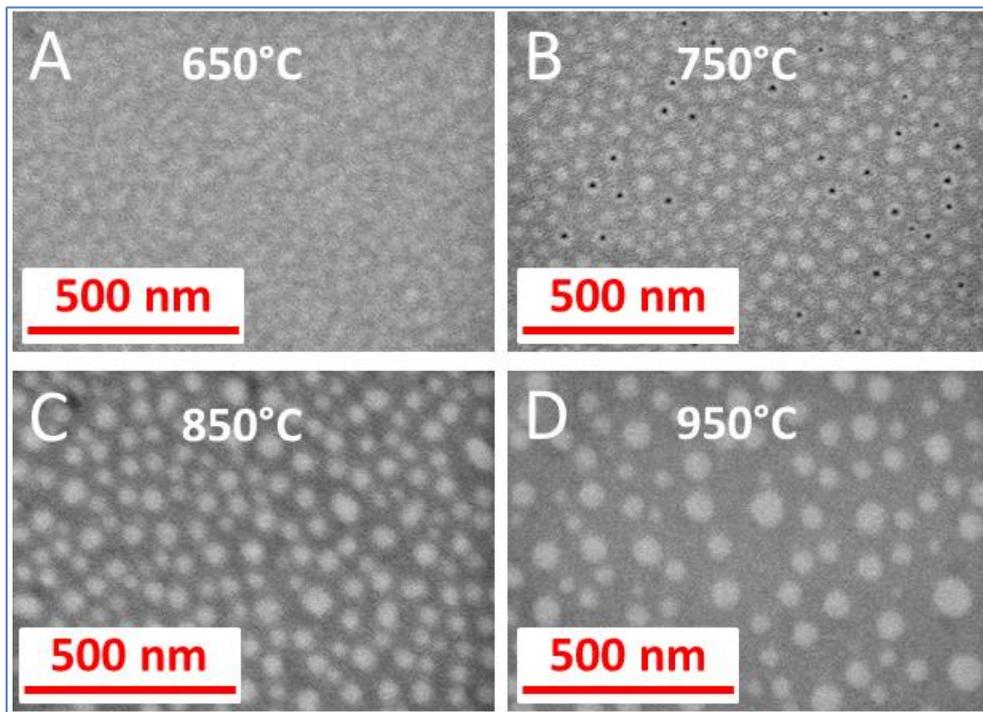


Figure 87 : Images MEB d'une couche de verre de composition Vg de 70 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après un traitement thermique de 2h à différentes températures : A- 650°C, B- 750°C, C- 850°C et D- 950°C.

Lors des différents essais à 1050°C (image MEB non représentée sur la **Figure 87**) nous avons pu constater systématiquement une très forte cristallisation dans la couche mince de verre, avec des cristallites de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. D'après le diagramme de phase du système SiO₂-BaO-B₂O₃, de la cristallisation de quartz ou d'une phase BaSi₂O₅ peut effectivement être envisagée à 1050°C pour une composition proche de Vg. Une mesure réalisée au spectromètre Raman sur un échantillon traité à 1050°C confirme d'ailleurs la présence de quartz dans la couche de verre. Aucune séparation de phases n'a pu être observée en revanche en dehors des zones cristallisées. La cristallisation étant énergétiquement plus favorable à la surface du verre plutôt qu'à cœur, on comprend donc pourquoi David Bouttes a pu étudier la nucléation et la croissance de gouttelettes dans le même verre massif jusqu'à des températures de 1300°C sans être gêné par ce phénomène, contrairement à nos échantillons avec des couches minces de quelques dizaines de nanomètres.

On peut constater enfin, que des gouttelettes riches en baryum ont été obtenues pour les températures comprises entre 750°C et 950°C (**Figure 87-B, C et D**). La taille des gouttelettes est cependant fortement influencée par la température du traitement thermique comme on peut le voir sur les images MEB de la **Figure 87**. Entre 750°C et 950°C, l'augmentation du diamètre des gouttelettes semble d'ailleurs relativement linéaire par rapport à la température, comme on peut le constater sur la **Figure 88**. Après 2h de recuit, des gouttelettes plutôt monodisperses de 30 nm de diamètre sont ainsi obtenues à 750°C alors qu'elles font environ 60 nm de diamètre à 950°C.

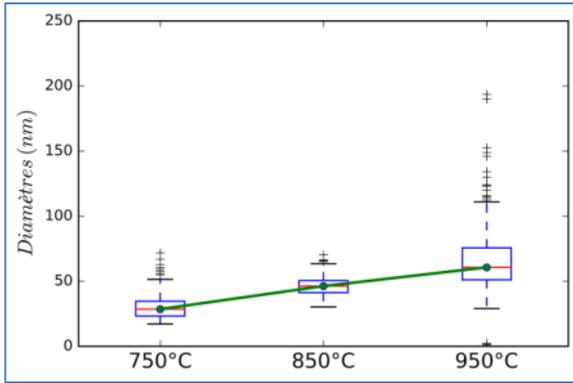


Figure 88 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO en fonction de la température. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 87** pour chaque température. Sont représentés sous forme de boîte à moustache la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—).

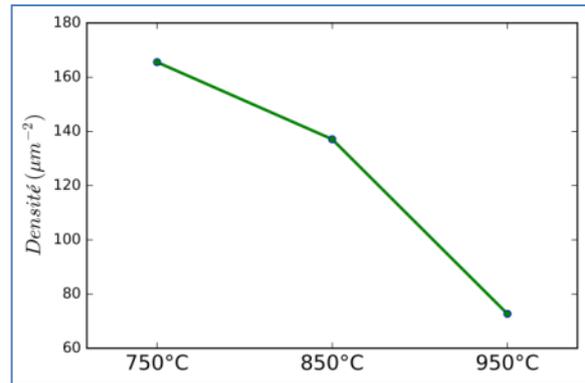


Figure 89 : Evolution de la densité de gouttelettes riches en BaO en fonction de la température. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 87** pour chaque température.

La **Figure 89** montre elle que dans le même temps, la densité de gouttelettes à la surface diminue lorsque la température (et donc la taille des gouttelettes) augmente. Cela est donc bien cohérent avec le fait que le mûrissement se fait selon un mécanisme de diffusion moléculaire des petites gouttelettes vers les plus grandes au travers de la matrice riche en silice comme nous avons pu le montrer précédemment. Ce phénomène étant arrhénien dans les verres massifs, nous avons donc tracé sur la **Figure 90** l'évolution du diamètre des gouttelettes en fonction de l'inverse de la température du traitement thermique en échelle semi-logarithmique. Dans cette représentation un phénomène arrhénien se traduit par une évolution linéaire du diamètre des gouttelettes en fonction de l'inverse de la température, ce qui est bien le cas sur la **Figure 90**.

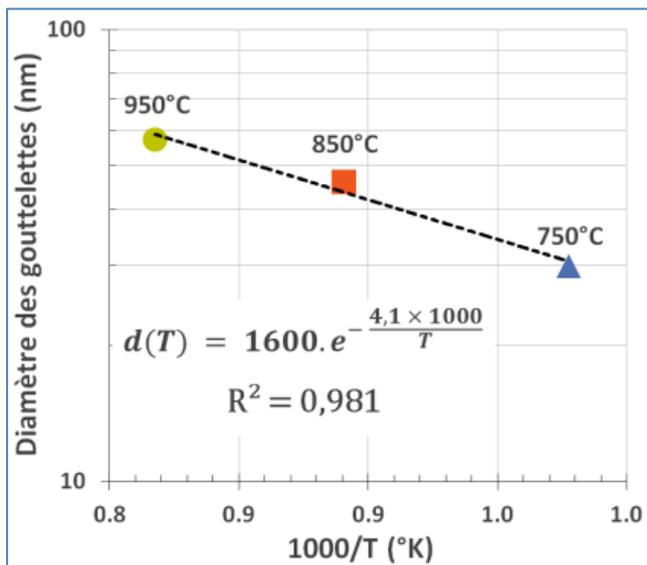


Figure 90 : Evolution du diamètre des gouttelettes de la phase riche en baryum en fonction de l'inverse de la température en échelle semi-logarithmique. La modélisation des points expérimentaux est donnée par la droite en traits pointillés.

Le diamètre des gouttelettes en fonction de la température (pour un même temps de recuit) peut donc s'écrire avec E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfait sous la forme :

$$d(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

La modélisation des points expérimentaux nous permet donc d'extraire un ordre de grandeur pour l'énergie d'activation de la mobilité permettant la croissance par diffusion moléculaire :

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{4,1 \times 1000}{T}$$

$$E_a \approx 35 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation (quelques dizaines de kJ) semble légèrement plus faible que les valeurs disponibles dans la littérature pour des mesures de diffusion dans les silicates. La revue de Zhang, Ni et Chen par exemple (Zhang, 2010), rapporte en effet des énergies d'activation dans des verres de silicates fondus de 170 kJ. mol^{-1} à 450 kJ. mol^{-1} pour le silicium et de 130 kJ. mol^{-1} à 230 kJ. mol^{-1} pour le baryum. La détermination de l'énergie d'activation dans le cas de nos couches minces de verre n'est en réalité peut-être pas aussi évidente. En effet, la représentation de la **Figure 90** ne prend en compte que la croissance des gouttelettes en traçant l'évolution du diamètre $d(t)$. La taille des gouttes au début de la croissance, juste après l'étape de nucléation, n'est donc pas prise en compte. La taille initiale des gouttelettes après la nucléation pouvant dépendre de la température, il faudrait donc tracer idéalement l'évolution du diamètre $d(t)$ moins $d(t=0)$ le diamètre initial. La taille des nucléi n'était pas accessible lors de nos expériences, il est donc difficile de savoir si cette dernière a une influence négligeable ou non sur l'énergie d'activation que nous avons estimée.

En conclusion, si cette expérience nous permet de confirmer que la croissance des gouttelettes en fonction de la température suit bien un phénomène arrhénien, une discussion plus quantitative des espèces contrôlant la croissance à partir de l'énergie d'activation est loin d'être triviale. L'énergie d'activation du baryum étant généralement plus faible que celle du silicium dans la littérature, il est donc possible que la croissance des gouttelettes dans nos couches minces de verre soit plutôt pilotée par la diffusion du baryum. Il est néanmoins difficile dans l'état actuel des choses d'argumenter plus cette hypothèse.

On notera enfin que la température du recuit peut donc être un paramètre exploitable dans le cas des couches minces de verre pour contrôler la taille des gouttelettes après séparation de phases, permettant notamment de contrôler la cinétique nécessaire pour atteindre la taille souhaitée. On peut tout de même relever que la gamme de températures accessibles est plus limitée dans notre système que pour un verre massif en raison de la forte cristallisation que nous observons à partir de 1050°C .

2.4.2 Influence des énergies de surface sur la séparation de phases

2.4.2.1 Nucléation préférentielle des gouttelettes en surface

Lors d'analyses de la tranche de couches minces de verre après traitement thermique par microscopie électronique en transmission (MET – FEI de la marque THEMIS – THERMO FISCHER), nous avons pu constater que contrairement aux verres massifs, la séparation de phases dans les couches minces n'est pas homogène dans l'épaisseur. En effet, comme on peut clairement l'observer sur la **Figure 91-A**, la séparation de phases dans ces couches conduit principalement à l'obtention de demi-sphères ayant nucléé au niveau de la surface de l'échantillon. Ces observations confirment donc bien que les interfaces peuvent être des zones énergétiquement favorables pour la nucléation. On peut en revanche constater que cette dernière ne se produit qu'au niveau de l'interface couche/air et non pas à l'interface substrat/couche. La tension de surface entre la phase riche en baryum et l'air doit donc être inférieure à la tension de surface entre cette même phase et le substrat de silicium pour expliquer cette asymétrie au niveau des deux interfaces.

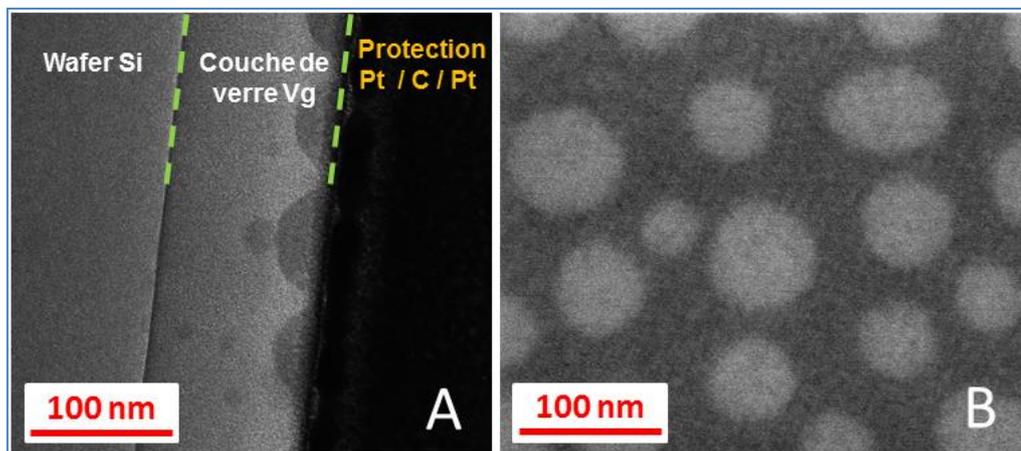


Figure 91 : Images en microscopie électronique d'une couche de verre de composition Vg de 110 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 30 minutes à 950°C : A- vue en tranche prise en MET (champ clair) après préparation d'une lame FIB, B- vue de la surface du même échantillon prise en MEB à la même échelle.

Après 30 minutes de recuit à 950°C (**Figure 91-A**), seulement quelques rares petites gouttelettes sont visibles dans l'épaisseur de la couche. Comme nous avons pu le voir précédemment, la croissance des gouttelettes riches en baryum se faisant par diffusion moléculaire des plus petites vers les grandes au travers de la matrice, on peut donc s'attendre à ce que les gouttes présentes au cœur de la couche, très petites par rapport à celles à la surface de l'échantillon, disparaissent progressivement lors des recuits plus longs. Cela est d'ailleurs bien confirmé par l'analyse MET d'une couche de verre recuite 16h à 950°C, vue en tranche, présentée sur la **Figure 92-A**. L'échelle étant identique entre la **Figure 91** et la **Figure 92**, on peut constater que le diamètre des gouttelettes a significativement augmenté après 16h de recuit et qu'il n'y en a plus aucune au cœur de la couche. Toute la phase riche en baryum est alors concentrée à la surface de la couche de verre.

On peut de plus remarquer sur la **Figure 91-A** et la **Figure 92-A** que les demi-sphères de la phase riche en baryum présentes à la surface se déforment au fur et à mesure du recuit. Après 16h à 950°C, ces dernières ont plutôt la forme de lentilles (**Figure 92-A**) et présentent donc un diamètre apparent en surface plus important que s'il s'agissait de demi-sphères ayant un volume comparable. Ces analyses nous informent donc de l'affinité chimique particulière entre la phase riche en baryum et l'air étant donné que cette phase tend à maximiser sa surface de contact à l'interface avec l'air en formant des lentilles plutôt que des demi-sphères. Energétiquement la tension de surface entre la phase riche en baryum et l'air doit donc être inférieure à celle entre les deux phases démixées. David Bouttes (David Bouttes, 2014) au cours de sa thèse a également pu faire le constat qu'une ségrégation de la phase riche en baryum était souvent observée dans ses échantillons de borosilicates de baryum massifs proche de la surface, ou autour de fissures par exemple. Dans son cas, ces énergies de surface peuvent cependant être ignorées en se plaçant suffisamment loin d'interfaces lors des analyses par microtomographie X. Dans le cas de couches minces de verre de quelques dizaines de nanomètres, ces énergies de surface ne pourront pas être ignorées en revanche et auront clairement un impact sur la séparation de phase.

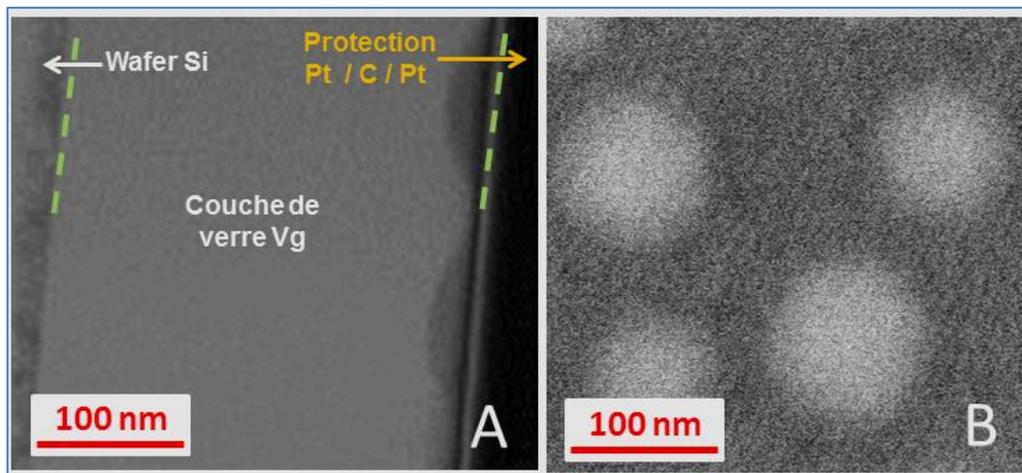


Figure 92 : Images en microscopie électronique d'une couche de verre de composition Vg de 80 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 16 heures à 950°C : A- vue en tranche prise en MET (champ clair) après préparation d'une lame FIB, B- vue de la surface du même échantillon prise en MEB à la même échelle. On constate que l'épaisseur de la couche après 16h à 950°C est bien supérieure aux 80 nm déposés au départ en raison d'une oxydation très probable du substrat de silicium en SiO₂ qui interagit avec la couche.

On comprend donc à ce stade que le mécanisme de séparation de phases et la cinétique ($\alpha \sim 0,16$ déterminé **partie 2.4.1.1**) soient légèrement différents de la croissance de gouttelettes par diffusion moléculaire classique dans les verres massifs. L'épaisseur de la couche mince de verre aura donc un impact très fort sur la morphologie après le traitement thermique comme nous allons le montrer.

2.4.2.2 Influence de l'épaisseur des couches sur la séparation de phases

Afin d'évaluer l'impact de l'épaisseur de la couche mince de verre sur la séparation de phases, quatre échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions en faisant uniquement

varier le temps de dépôt pour obtenir des épaisseurs différentes. Les images MEB de ces quatre échantillons après 2h de recuit à 950°C sont données sur la **Figure 93**. Les épaisseurs indiquées sur les images de la **Figure 93** correspondent aux épaisseurs mesurées avant le traitement thermique et peuvent donc avoir varié légèrement après recuit en raison d'une densification de la couche dans un premier temps, puis de l'oxydation probable du substrat de silicium à 950°C dans un second temps.

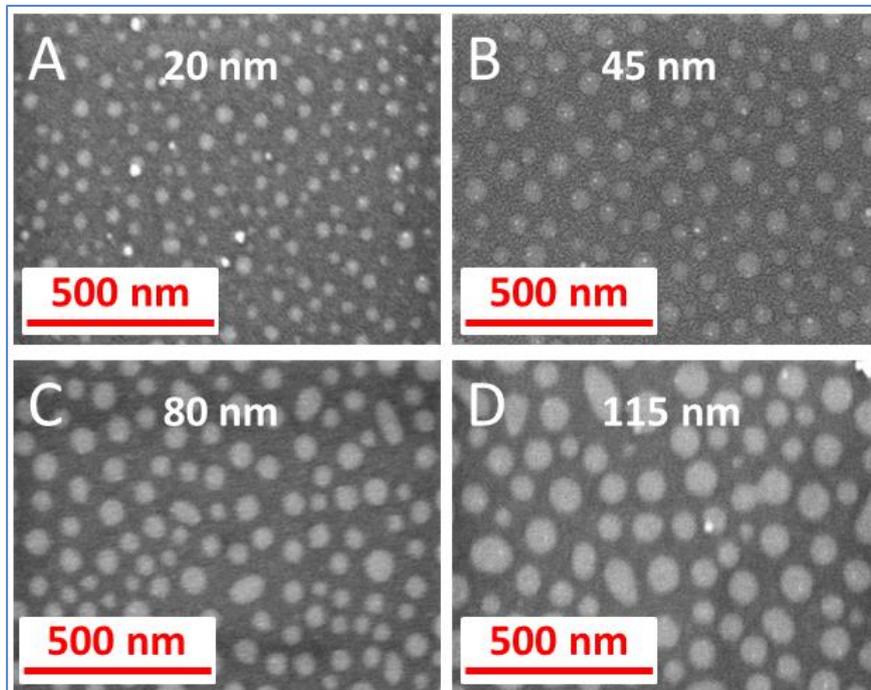


Figure 93 : Images MEB de couches de verre de composition Vg déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C pour différentes épaisseurs avant recuit : A- 20 nm, B- 45 nm, C- 80 nm et D- 115 nm.

On peut constater visuellement sur les images de la **Figure 93** que l'épaisseur de la couche a bien un effet important sur la taille des gouttelettes étant donné que tous les échantillons ont été recuits 2h à 950°C. L'augmentation de la taille des objets s'accompagne donc d'une diminution de leur densité à la surface des échantillons comme le confirme les images et le traitement statistique réalisé sur une dizaine de clichés MEB (**Figure 94**). Pour les épaisseurs les plus importantes, on peut également remarquer que certains objets ne sont plus parfaitement circulaires et correspondent donc sans doute à deux objets en train de fusionner. Le déplacement des gouttelettes dans la matrice riche en silice étant impossible vu la viscosité de cette dernière à 950°C, ces objets non circulaires correspondent donc à deux gouttelettes relativement proches étant entrées en contact lors de leur murissement respectif. Le diamètre des gouttes n'étant pas le paramètre le plus pertinent quand ces dernières ne sont plus tout à fait circulaires, nous avons donc tracé la taille caractéristique des gouttelettes (qui correspond au rapport surface sur périmètre des objets) en fonction de l'épaisseur de la couche mince de verre. On peut alors constater sur la **Figure 95** que cette taille caractéristique évolue quasiment linéairement avec l'épaisseur des couches. La taille des objets après séparation de phases sera donc directement reliée à l'épaisseur de la couche mince de verre. Elle déterminera le volume

total de la phase riche en baryum pouvant ensuite nucléer sous forme de demi-sphères principalement en surface en raison des énergies liées à la présence d'interfaces.

L'épaisseur de la couche mince de verre a donc un double impact sur la séparation de phases, un premier bien visible sur le volume des phases démixées (et donc sur la taille des objets) et un second sur les énergies de surface. En effet, comme discuté dans la [partie 2.1.3](#) de l'état de l'art, l'épaisseur de la couche est le paramètre critique permettant de faire varier la contribution de la tension de surface sur la séparation de phases. On peut donc s'attendre à ce qu'en dessous d'une certaine épaisseur critique la séparation de phases soit pilotée principalement par les énergies dues à la présence d'interfaces (nucléation préférentielle des gouttelettes à la surface de l'échantillon), ou alors qu'elle soit contrôlée par des paramètres similaires aux verres massifs (nucléation préférentielle au cœur de la couche) si cette épaisseur critique est dépassée.

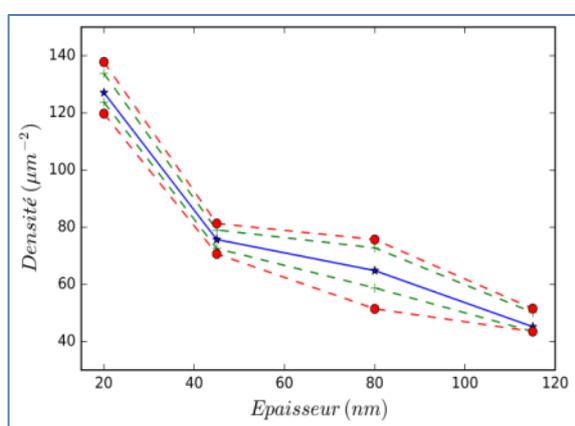


Figure 94 : Evolution de la densité de gouttelettes riches en BaO en fonction de l'épaisseur des couches de verre avant le traitement thermique. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la [Figure 93](#) pour chaque épaisseur. Sont représentés la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (---), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (- -).

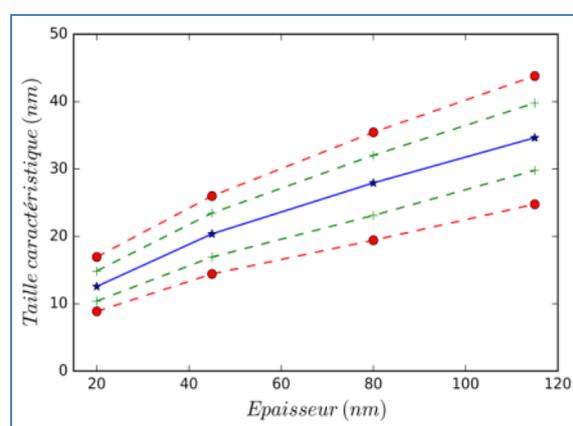


Figure 95 : Evolution de la taille caractéristique des gouttelettes riches en BaO en fonction de l'épaisseur des couches de verre avant le traitement thermique. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la [Figure 93](#) pour chaque épaisseur. Sont représentés la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (---), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (- -).

Le dépôt de couches minces de composition Vg étant relativement lent (1 à 2 nm/min), il n'a pas été possible pour le moment de réaliser des échantillons suffisamment épais pour atteindre cette épaisseur critique. Les couches les plus épaisses testées jusqu'à présent font en effet 200 nanomètres d'épaisseur et ont systématiquement conduit à une nucléation préférentielle des gouttelettes en surface. Nous avons en revanche réussi à atteindre une épaisseur de 1 µm avec la composition Bo1 qui se dépose environ deux fois plus rapidement que la composition Vg aux mêmes conditions de pression et puissance du plasma. Nous avons alors pu comparer la morphologie après recuit 2h à 950°C pour une couche de 100 nm d'épaisseur et une autre dix fois plus épaisse de 1000 nm d'épaisseur. Les images MEB de la surface de ces deux échantillons sont données sur la [Figure 96](#).

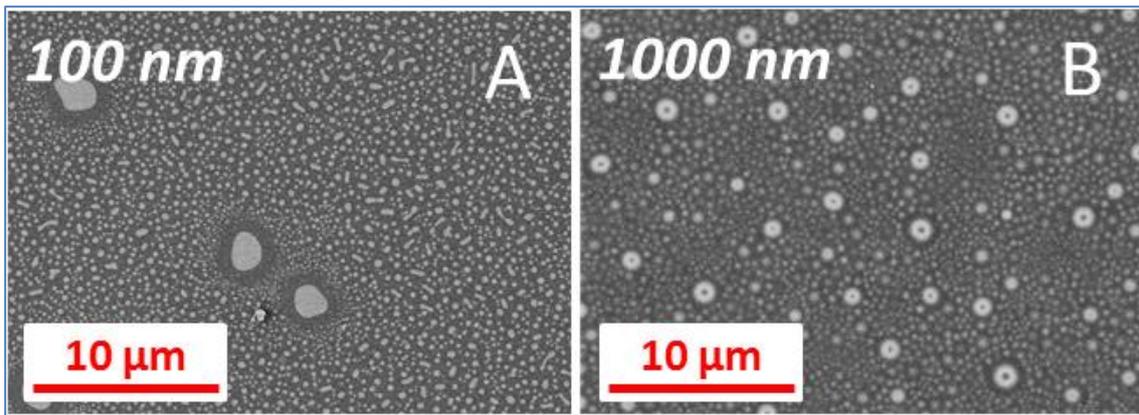


Figure 96 : Images MEB de couches de verre de composition Bo1 déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C pour deux épaisseurs différentes avant recuit : A- 100 nm, B- 1000 nm.

Comme nous allons le montrer dans la [partie 2.5.1](#) (à suivre), le mécanisme de séparation de phases dans les couches de composition Bo1 est différent de la nucléation/croissance observable dans les couches de composition Vg, ce qui expliquera pourquoi des gouttelettes beaucoup moins monodisperses au niveau des diamètres sont obtenues sur les images MEB ci-dessus. Néanmoins, l'important est de constater que les gouttelettes dans la couche de 100 nm d'épaisseur sont bien nettes sur l'image MEB de la [Figure 96-A](#), alors qu'elles apparaissent floues pour la couche la plus épaisse de 1000 nm sur la [Figure 96-B](#) (alors même que le faisceau d'électrons est bien focalisé à la surface de l'échantillon). Cela indique donc que les gouttelettes ne sont pas localisées à la surface de l'échantillon dans le cas de la couche la plus épaisse, contrairement à celle de 100 nm d'épaisseur. Pour la couche la plus fine, la séparation de phases conduit donc à la formation de demi-sphères localisées à la surface, comme pour les couches de composition Vg, en raison de l'impact non négligeable des énergies de surface. Pour la couche de 1 μm d'épaisseur en revanche, comme le confirment également les clichés MEB de l'échantillon en tranche de la [Figure 97](#), la séparation de phases se déroule au cœur même de la couche avec l'obtention de sphères complètes qui ne semblent pas impactées par la présence des interfaces du point de vue de leur morphologie. L'impact de l'épaisseur de la couche mince sur le mécanisme de séparation de phases est donc très clair sur ces images MEB. Ces images ne permettent en revanche pas de conclure quant à l'impact ou non des énergies de surface sur la cinétique du phénomène dans le cas de la couche la plus épaisse.

Il serait maintenant intéressant d'étudier plus précisément qu'elle est l'épaisseur critique exacte à partir de laquelle le mécanisme de séparation de phases change (i.e : lorsque les énergies de surface ne sont plus prépondérantes. De plus il serait intéressant d'étudier si cette épaisseur critique varie ou non en fonction de différents paramètres comme la composition de la couche de verre, la température du traitement thermique, ou de paramètres propres au dépôt par pulvérisation cathodique magnétron (pression, puissance, etc).

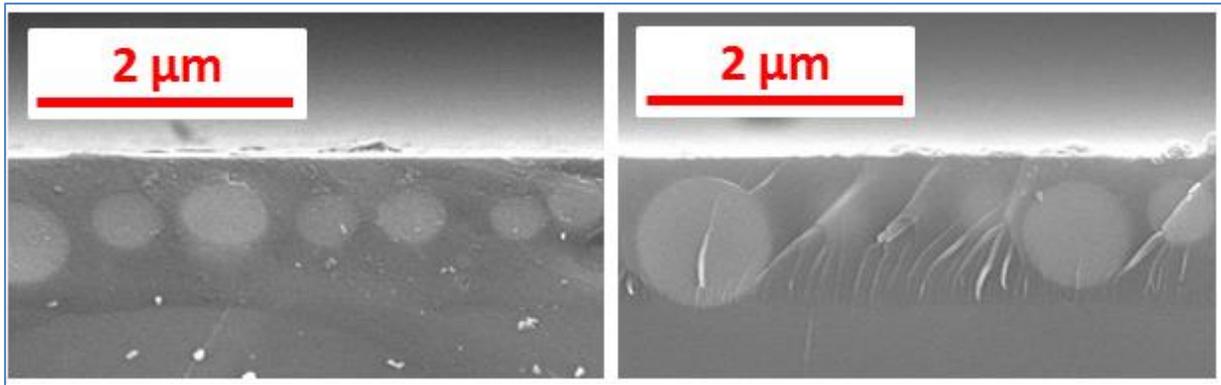


Figure 97 : Images MEB (vue en tranche) d'une couche de verre de composition Bo1 d'épaisseur 1000 nm déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C. Échantillon identique à celui de la **Figure 96-B**.

On peut enfin noter pour conclure cette partie, que l'estimation qui a été faite dans la **partie 2.1.3** de l'état de l'art, donnant une épaisseur critique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour voir une influence possible de la tension de surface sur la séparation de phases dans des couches minces de borosilicate de baryum, semble donc parfaitement cohérente avec nos observations.

BILAN

Nous avons donc pu montrer dans ce sous-chapitre que la séparation de phases dans les couches minces de verre de composition V_g , très riches en silice, se déroule selon un mécanisme de nucléation et de croissance des gouttelettes par diffusion moléculaire. Nous avons pu constater dans un premier temps que ce phénomène est bien contrôlé par des paramètres identiques à ceux influant la séparation de phases dans les verres massifs tels que la température et la durée du traitement thermique. Néanmoins, nous avons pu révéler que la cinétique du phénomène ne peut pas être expliquée uniquement avec ces paramètres « classiques ». Il est apparu en effet que la présence des interfaces, et donc des tensions de surface associées, influence fortement la séparation de phases dans les couches minces de verre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Pour ces fines couches, une nucléation préférentielle de la phase riche en baryum est alors observée à la surface de l'échantillon sous forme de demi-sphères, plutôt qu'une nucléation homogène au cœur de la couche.

L'épaisseur de la couche sera donc un paramètre important permettant de contrôler la taille des gouttelettes, en plus de la température et de la durée du traitement thermique. L'obtention de grandes gouttelettes dans les verres massifs nécessite d'attendre des temps de recuit suffisamment longs, ou alors d'augmenter la température pour accélérer la cinétique de la croissance. Pour les couches minces de verre en revanche l'obtention de gouttelettes de tailles identiques aux recuits longs peut donc se faire avec un recuit de quelques instants seulement à condition que l'épaisseur de la couche soit plus importante.

Il serait maintenant intéressant d'étudier si des paramètres propres au dépôt par pulvérisation cathodique magnétron peuvent également permettre de contrôler la densité ou la tailles des objets après séparation de phases dans les couches minces de verre. De premiers tests ont déjà pu être réalisés en faisant varier par exemple la puissance du plasma lors du dépôt. Différentes densités d'objets à la surface ayant pu être constatées, cette voie semble également prometteuse pour contrôler ce phénomène dans les couches minces de verre.

2.5 Influence de la composition dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ sur le mécanisme de séparation de phases

RESUME DU SOUS-CHAPITRE :

Ce sous-chapitre présente les différents mécanismes de séparation de phases que nous avons pu observer dans les couches minces de verre, grâce à la réalisation d'échantillons avec trois compositions de cibles PVD différentes. Nous montrerons donc dans un premier temps ([partie 2.5.1, page 155](#)) que des morphologies similaires pour des compositions différentes peuvent être obtenues après démixtion, présentant des gouttelettes riches en baryum dans une matrice riche en silice. Nous avons cependant pu constater que ces morphologies, relativement proches, résultent en réalité de mécanismes bien distincts : de la nucléation/croissance dans le cas de la composition Vg ou de la décomposition spinodale accompagnée par de la fragmentation des domaines dans le cas des compositions Bo1 et Ba1070°C. Nous discuterons donc ensuite plus en détails ([partie 2.5.2, page 158](#)) l'impact de l'épaisseur des couches de verre sur la fragmentation et la morphologie qui en résulte pour la composition Ba1070°C en particulier. Enfin, nous montrerons ([partie 2.5.3, page 160](#)) que le mécanisme de séparation de phases a également un impact relativement important sur la rugosité de surface des échantillons.

2.5.1 Des morphologies similaires mais des mécanismes de démixtion différents

Au cours de cette thèse nous avons eu l'occasion de tester des dépôts de couches minces de verre avec des cibles de trois compositions différentes (cf [partie 2.2.2, page 114](#)). Afin d'étudier l'impact de la composition sur la morphologie après séparation de phases, des images MEB sont données sur la [Figure 98](#) pour des couches déposées avec les cibles Vg, Bo1 et Ba1070°C après traitement thermique à 950°C. La longueur de la barre d'échelle étant identique pour les images de la [Figure 98](#), cela permet donc de se rendre compte facilement de la différence de taille entre les objets obtenus pour les trois compositions de verre. On peut retrouver dans un premier temps sur la [Figure 98-A](#) les gouttelettes relativement monodisperses de la composition Vg (étudiée en détails dans le sous-chapitre précédent) obtenues par un mécanisme de nucléation et croissance. Des gouttelettes sont également obtenues pour la composition Bo1, comme on peut le constater sur la [Figure 98-B](#). Elles sont néanmoins, au moins trois fois plus grandes que celles obtenues pour la couche Vg, et semblent très dispersées en termes de tailles. Pour la composition Ba1070°C enfin, deux populations très distinctes peuvent être observées sur la [Figure 98-C](#). Une première avec des objets non

circulaires au moins dix fois plus grands que les gouttelettes Vg et une seconde population avec des gouttelettes de quelques dizaines de nanomètres. Bien que des gouttelettes de la phase riche en baryum dans une matrice riche en silice soient obtenues pour les trois compositions de couches de verre, il semble clair sur ces images que les mécanismes mis en jeu lors de la séparation de phases sont différents.

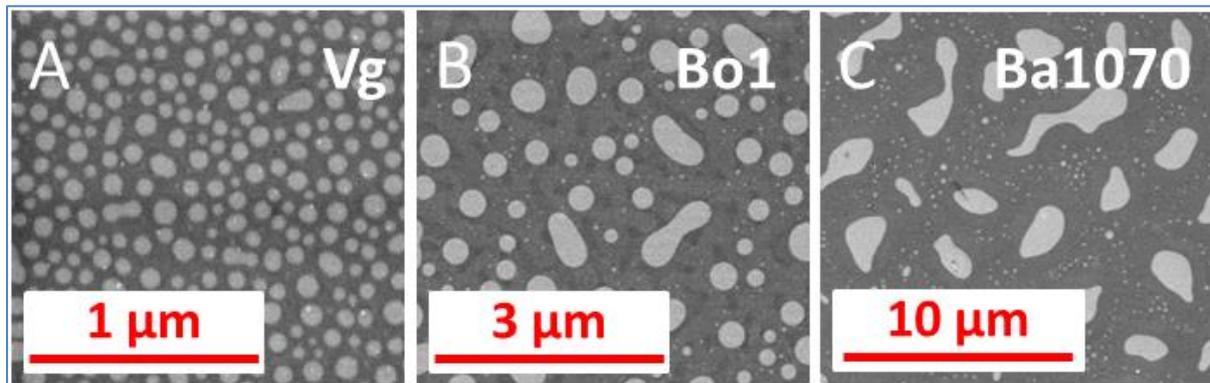


Figure 98 : Images MEB de couches de verre de différentes compositions déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique à 950°C : A- verre Vg 115 nm - recuit 30 minutes, B- verre Bo1 100 nm - recuit 120 minutes et C- verre Ba1070°C 135 nm - recuit 30 minutes. La longueur de la barre d'échelle est identique pour les trois images et permet donc de se rendre compte de la différence de taille entre les objets.

Pour la composition Ba1070°C dans un premier temps (**Figure 98-C**), on peut supposer que les objets de plus grandes dimensions ne proviennent pas d'un mécanisme de nucléation et croissance étant donné qu'ils ne sont pas circulaires. La morphologie de la couche Ba1070°C après démixtion ne correspond cependant pas non plus à une structure bicontinue obtenue généralement après de la séparation de phases par décomposition spinodale. On peut donc se poser la question de l'existence d'un mécanisme de fragmentation dans les couches minces de verre Ba1070°C, similaire à celui mis en évidence par David Bouttes et al (David Bouttes et al., 2014) lors de la séparation de phases par décomposition spinodale dans les borosilicates de baryum massifs. Ce phénomène de fragmentation peut être observé dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ en particulier en raison du très grand contraste de viscosité existant entre la phase riche en silice et la phase riche en baryum (environ 5 ordres de grandeur de différence). La même question peut donc également se poser pour les gouttelettes très dispersées en taille de la composition Bo1 (**Figure 98-B**), car la nucléation/croissance conduit généralement à des distributions en taille beaucoup plus resserrées. De plus, certains objets plutôt allongés visibles sur la **Figure 98-B** peuvent laisser penser à des objets en train de se fragmenter, plutôt qu'à des gouttelettes en train de coalescer étant donné la très grande viscosité de la matrice riche en silice.

Afin de répondre à cette question concernant un possible mécanisme de fragmentation lors de la séparation de phases par décomposition spinodale, des recuits très courts de 5 minutes à 950°C ont été réalisés pour une couche de composition Bo1 et une couche de composition Vg. Les images MEB des morphologies ainsi obtenues après 5 minutes de recuit sont comparées à celles après 2h à 950°C sur la **Figure 99**. On prendra néanmoins garde aux échelles sur la **Figure 99** étant donné que cette dernière a été choisie dix fois plus grande pour

les images de l'échantillon Bo1 que pour l'échantillon Vg afin d'obtenir la meilleure vision possible de la morphologie.

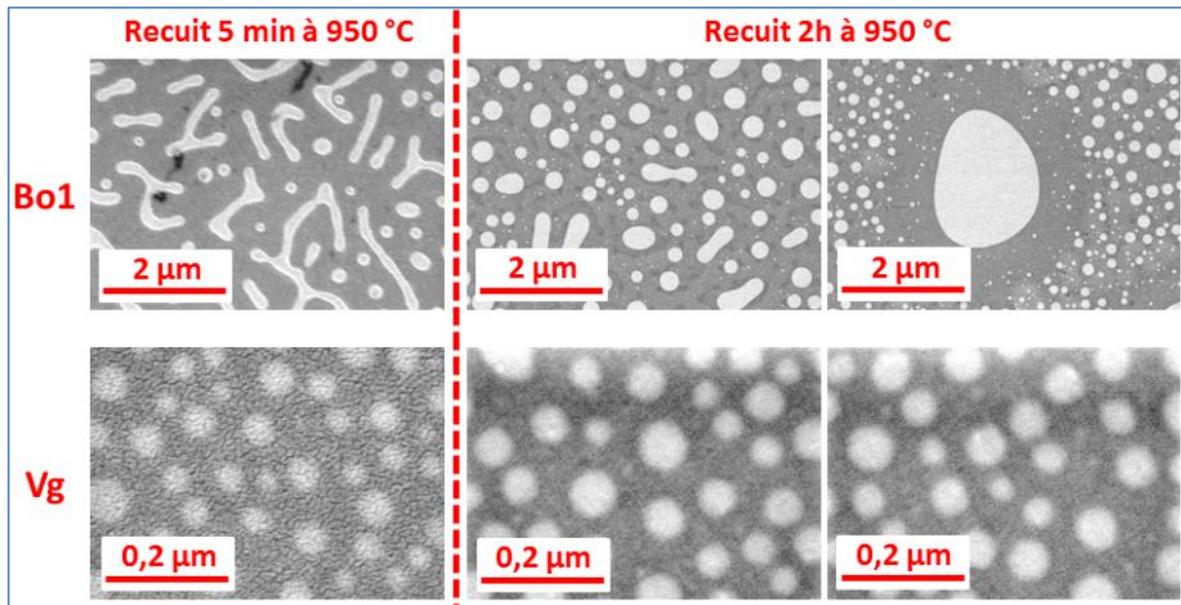


Figure 99 : Images MEB d'une couche de verre Bo1 (épaisseur 100 nm avant recuit) et d'une couche de verre Vg (épaisseur 115 nm avant recuit) déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique à 5 minutes ou 2 heures à 950°C.

Ces images MEB (**Figure 99**) confirment dans un premier temps que le mécanisme de séparation de phases dans la couche de composition Vg est bien de la nucléation/croissance étant donné que des gouttelettes sont déjà obtenues après 5 minutes de recuit, et que la morphologie reste identique après 2h avec simplement une lente croissance des gouttes. Pour la composition Bo1 en revanche, ces images montrent que les premières étapes sont très différentes d'un mécanisme de nucléation. En effet, après 5 minutes de recuit une morphologie bicontinue, qui commence déjà à se fragmenter, est clairement visible sur la **Figure 99**. La taille des gouttelettes formées lors de cette première étape est donc directement reliée à la taille du segment de la phase riche en baryum ayant fragmenté. On peut d'ailleurs remarquer dans le cas de la composition Bo1 que la taille des gouttelettes après fragmentation est très proche de l'épaisseur de la couche mince de verre. Par rapport aux gouttelettes Vg situées en surface comme nous avons pu le montrer en détails dans la **partie 2.4.2.1**, on peut donc supposer pour la composition Bo1 que les objets fragmentés (vu leur taille par rapport à l'épaisseur de la couche) traversent toute l'épaisseur. Plutôt que d'avoir réellement la forme de gouttelettes, ces derniers peuvent donc plutôt avoir la forme de cylindres rejoignant les deux interfaces, comme proposé par la théorie de la SDSD (Surface-Directed Spinodale Decomposition) détaillée dans l'état de l'art de ce chapitre **partie 2.1.3** (Puri, 2005). Une fois que la structure bicontinue est fragmentée, la croissance des objets se fait donc certainement d'une manière similaire à la composition Vg, par diffusion moléculaire des plus petits objets vers les grands à travers la matrice riche en silice.

La différence importante de taille des objets sur la **Figure 98** provient donc du mécanisme initial de séparation de phases ayant conduit à l'obtention de gouttelettes. Celles obtenues par nucléation et croissance sont relativement petites car tout le mécanisme est piloté

par des phénomènes diffusifs lents. La séparation de phases par décomposition spinodale semble elle permettre d'obtenir des dimensions plus importantes en raison d'une cinétique plus rapide, au moins jusqu'à la fragmentation. Dans le cas des verres massifs, David Bouttes et al (David Bouttes et al., 2015) ont pu mettre en évidence que le mûrissement des structures bicontinues ce fait selon un régime de croissance hydrodynamique proportionnel au temps ($\sim t$), qui est donc bien plus rapide qu'un régime diffusif ($\sim t^{1/3}$). Il pourrait donc être intéressant maintenant de réaliser des séries cinétiques à des températures inférieures pour la couche mince de composition Bo1, afin de ralentir la cinétique et donc de pouvoir observer le mûrissement de la structure bicontinue avant le début de la fragmentation. Le but serait ainsi de pouvoir déterminer le régime de croissance et la cinétique de la décomposition spinodale avant la fragmentation pour les comparer aux résultats de David Bouttes dans les borosilicates de baryum massifs. On peut en revanche s'attendre à ce que l'épaisseur de la couche joue un rôle non négligeable lors de la décomposition spinodale étant donné qu'elle impacte également la fragmentation comme nous allons le montrer dans la partie suivante de ce sous-chapitre.

2.5.2 Influence de l'épaisseur de la couche sur la fragmentation

L'influence de l'épaisseur des couches sur la fragmentation des domaines riche en BaO a notamment pu être étudiée grâce à des échantillons faisant entre 45 et 135 nm d'épaisseur, déposés avec la cible de composition Ba1070°C. Les images MEB des deux échantillons avec les épaisseurs extrêmes en notre possession (45 et 135 nm) sont donc données sur la **Figure 100** pour différents temps de traitement thermique à 950°C.

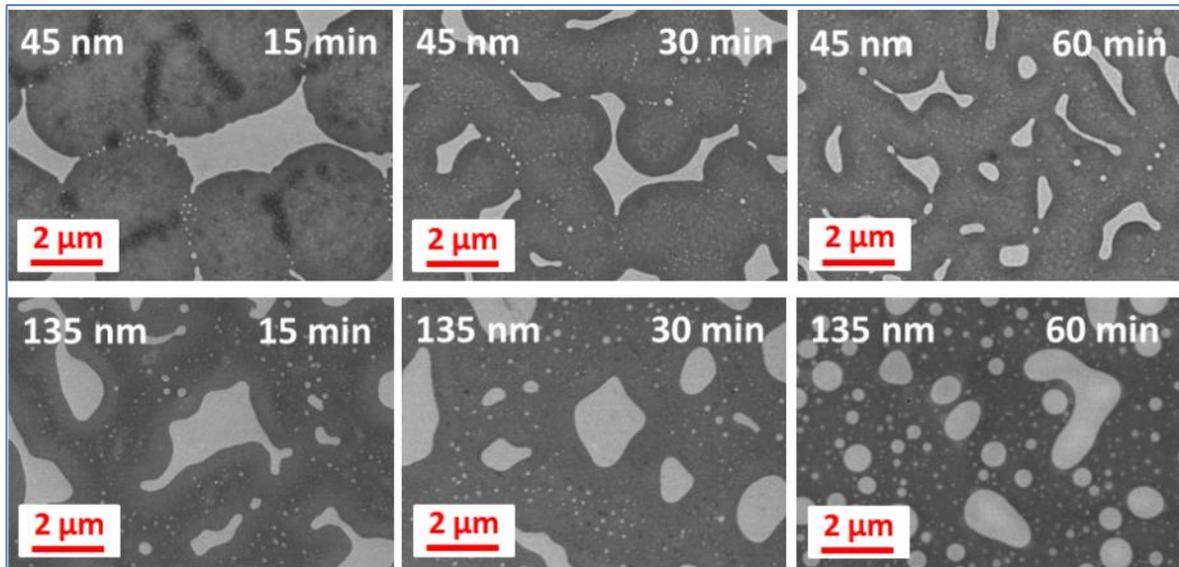


Figure 100 : Images MEB de couches de verre de composition Ba1070°C (épaisseurs 45 nm ou 135 nm avant recuit) déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 15, 30 ou 60 minutes à 950°C.

On peut observer dans un premier temps sur les images de la **Figure 100** que la fragmentation a déjà débuté après 15 minutes à 950°C pour la couche la plus fine de 45 nanomètres d'épaisseur. Les chapelets de gouttelettes entre les différents domaines témoignent alors clairement de la position des ponts ayant fragmentés. Ces lignes de gouttelettes peuvent

d'ailleurs encore être observées en grands nombres après 30 minutes de recuit, mais plus que rarement en revanche pour des recuits d'une heure à 950°C. Aux temps longs ces dernières disparaissent donc au profit des grands domaines par diffusion moléculaire une nouvelle fois.

Pour la couche la plus épaisse de 135 nm, on peut constater que la fragmentation ne peut être observée que pour le recuit de 15 minutes, et encore en quantité bien moins importante que pour l'échantillon de 45 nm. Le phénomène semble donc plus rapide que dans le cas des couches fines. Il n'est cependant pas évident de déterminer sur ces images si les plus petites gouttelettes proviennent bien d'un phénomène de fragmentation (étant donné qu'elles ne semblent pas s'organiser en chapelet comme dans le cas de la couche de 45 nm d'épaisseur), ou si elle provienne d'un phénomène de séparation de phases secondaire s'étant produit par exemple lors du refroidissement de l'échantillon.

Ces phénomènes de fragmentation de ponts peuvent sembler relativement similaires aux observations de David Bouttes dans les borosilicates de baryum massifs. Nous avons donc souhaité calculer les temps caractéristiques de fragmentation τ_F et de rétractation τ_R d'un ligament de la phase la moins visqueuse riche en BaO, comme David Bouttes et al ont pu les définir dans leur système massif (D. Bouttes et al., 2016). En extrapolant les mesures de viscosités expérimentales de David Bouttes, on trouve dans un premier temps que les viscosités à 950°C sont de l'ordre de 7.10^7 Pa.s pour la phase riche en silice et 34 Pa.s pour la phase riche en baryum dans notre système. Le contraste de viscosité est donc extrêmement élevé entre les deux phases, avec environ six ordres de grandeur de différence. Dans ces conditions, on trouve que le temps caractéristique de rétractation τ_R d'un ligament de liquide d'une taille caractéristique de 100 nm est d'environ 700s. Le temps caractéristique de fragmentation de ce pont de liquide τ_F sera pour sa part d'environ 16s. Le temps caractéristique de fragmentation étant très faible devant le temps de rétractation du pont de liquide, cela pourrait parfaitement expliquer pourquoi les ligaments de la phase riche en baryum se fragmentent dans notre cas en un chapelet de petites gouttelettes. On gardera cependant à l'esprit que ces temps caractéristiques estimés à partir des phénomènes observés dans les verres massifs peuvent être relativement éloignés de la réalité dans nos échantillons. En effet, les écoulements visqueux sont certainement différents dans ces géométries confinées et les viscosités dans nos couches minces ont été extrapolées à 950°C à partir de mesures expérimentales. Ces estimations donnent néanmoins des ordres de grandeurs intéressants montrant qu'un pont de la phase riche en baryum reliant deux domaines peut potentiellement être très instable quand sa taille caractéristique est proche de 100 nm, et donc se fragmenter en plusieurs gouttelettes plutôt que de réussir à se rétracter.

Concernant les grands domaines obtenus après fragmentation, on peut constater que leurs formes s'arrondissent au fur et à mesure du recuit pour tendre progressivement vers des formes circulaires plus stables. On peut tout de même observer une différence significative entre les deux épaisseurs de couches avec des objets très anguleux au départ pour la couche de 45 nm d'épaisseur qui auront visiblement besoin de plus d'une heure de recuit pour former des gouttelettes. Pour la couche la plus épaisse en revanche, les objets semblent déjà avoir une forme plus stable après 15 minutes à 950°C et sont donc presque tous sous forme de gouttelettes après 1h de recuit à 950°C.

Nous pouvons donc en conclure que l'épaisseur de la couche a une influence non négligeable sur le phénomène de fragmentation dans les couches minces de verre. A la lumière des résultats tirés des images MEB de la **Figure 100**, il semble donc que le phénomène soit similaire dans les couches de 45 ou 135 nm d'épaisseur, mais que sa cinétique ralentit quand l'épaisseur de la couche diminue. Les énergies de surface qui ont un rôle plus important dans le cas des couches fines, semblent donc permettre de stabiliser en partie le phénomène de fragmentation et les objets (normalement très instables) avec des courbures très importantes en résultant. Une autre hypothèse peut être également que si la fragmentation est pilotée par des effets hydrodynamiques, comme dans les verres massifs, le phénomène peut être ralenti pour les épaisseurs les plus fines en raison de frottements aux parois. Nous pouvons donc en conclure que le mécanisme exact de l'obtention de domaines isolés par décomposition spinodale reste encore à éclaircir dans ces couches minces de verre. En effet, nos expériences ne nous ont par permises, pour le moment, de distinguer clairement plutôt un phénomène hydrodynamique comme dans les verres massifs, ou un phénomène similaire à de la SDDS (Surface Directed Spinodal Decomposition) comme dans des couches minces de polymères par exemple. La réalisation de séries temporelles à des températures inférieures pour ralentir le phénomène, et ainsi déterminer sa cinétique, permettrait sans doute de discriminer ces mécanismes.

2.5.3 Influence du mécanisme de séparation de phases sur la rugosité de surface

Les différentes expériences et analyses que nous avons pu effectuer sur des couches minces de verre présentant de la séparation de phases par nucléation/croissance ou décomposition spinodale/fragmentation nous ont également permis de mettre en évidence que le mécanisme de séparation de phases a un impact important sur la rugosité de surface des échantillons. Pour se rendre compte de cela, des images MEB d'une couche de composition Vg avec des gouttelettes obtenues par nucléation/croissance sont données sur la **Figure 101** et des images pour une couche de composition Ba1070°C montrant de la décomposition spinodale accompagnée par de la fragmentation de ponts sont données sur la **Figure 102**. Les épaisseurs des couches sont relativement comparables dans les deux cas (115 nm et 135 nm d'épaisseur) et les échantillons ont tous les deux été traités thermiquement 30 minutes à 950°C. Une nouvelle fois, on prêterait attention au fait que l'échelle de la **Figure 101** est dix fois plus petite que celle de la **Figure 102**. La grande différence de taille des objets entre les deux compositions ne laisse cependant pas d'autres possibilités pour visualiser correctement la morphologie.

On peut observer dans un premier temps sur la **Figure 101** que la rugosité de surface est extrêmement faible après la nucléation et la croissance de gouttelettes dans une couche mince de composition Vg. L'observation de ces gouttelettes est même relativement difficile sur l'image MEB inclinée de la **Figure 101** tellement la rugosité de surface est faible. Les mesures réalisées par AFM sur ces échantillons confirment d'ailleurs que la rugosité au niveau des gouttelettes est inférieure à ± 1 nm. La croissance des demi-sphères de la phase riche en BaO au niveau de l'interface couche/air selon un processus diffusif lent semble donc permettre de ne pas déformer la surface de la couche, même lorsque des diamètres de plusieurs dizaines de nanomètres sont atteints.

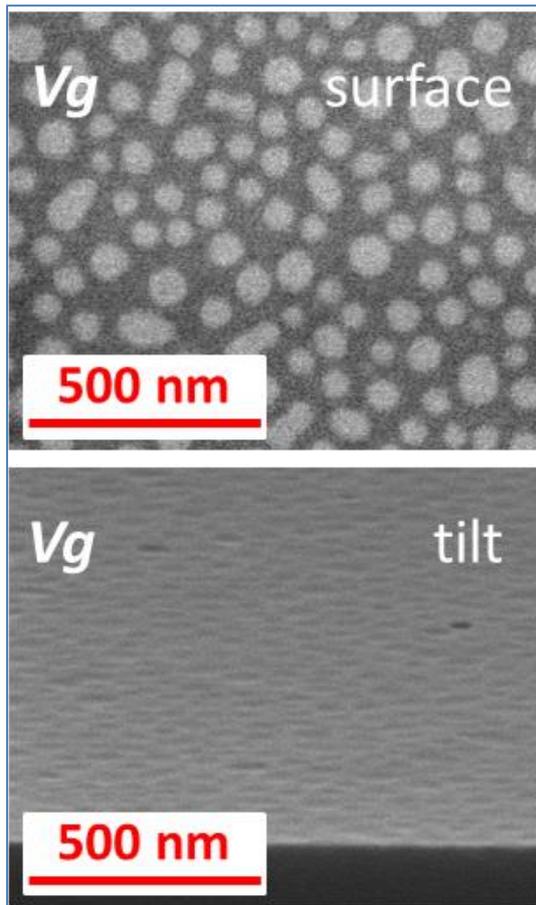


Figure 101 : Images MEB vue du dessus et inclinée (angle 15°) d'une couche de verre de composition Vg (épaisseur 115 nm après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W. Recuit 30 min à 950°C.

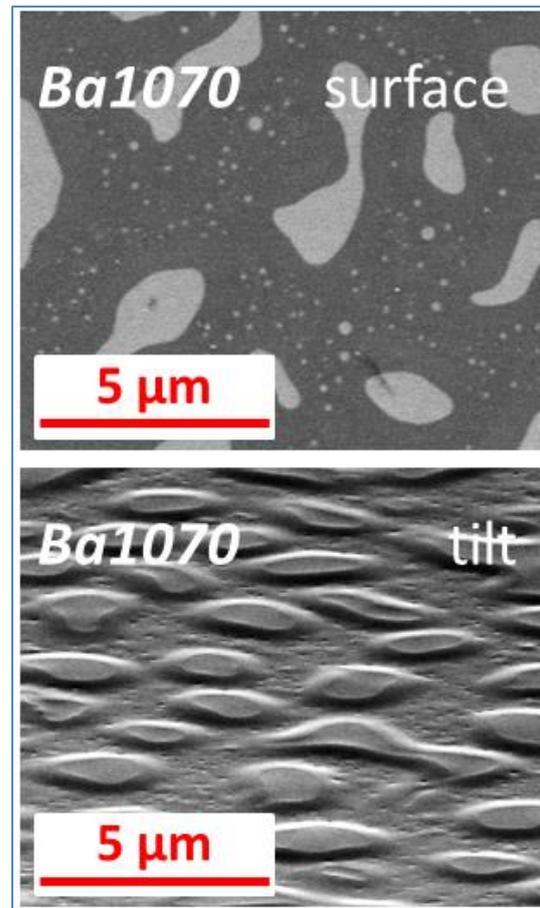


Figure 102 : Images MEB vue du dessus et inclinée (angle 15°) d'une couche de verre de composition Ba1070°C (épaisseur 135 nm après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W. Recuit 30 min à 950°C.

Pour la couche de composition Ba1070°C en revanche, on peut constater sur la **Figure 102** que la surface de l'échantillon se déforme significativement lors de la formation d'objets de taille micrométrique par un mécanisme de décomposition spinodale. La phase riche en baryum s'élève alors systématiquement par rapport à la matrice riche en silice, comme on peut l'observer sur l'image MEB inclinée de la **Figure 102**. Les mesures AFM également réalisées sur ces échantillons, indiquent dans ce cas que la différence de hauteur entre les deux phases est de l'ordre de ± 20 nm, ce qui est beaucoup plus important que dans le cas des couches de composition Vg. Le même phénomène de déformation de la surface est d'ailleurs également observé pour les couches minces de composition Bo1 (images MEB non représentées sur la **Figure 102**), qui démixent elles aussi selon un mécanisme de décomposition spinodale.

La rugosité de surface plus importante observée dans les échantillons où la séparation de phases se fait par décomposition spinodale plutôt que par nucléation/croissance pourrait donc provenir du fait que la cinétique du phénomène est beaucoup plus rapide dans le premier cas. Il conduit donc, dans des temps très courts, à la formation d'objets de grande taille par rapport à l'épaisseur de la couche mince de verre. Le contraste de viscosité entre les deux phases étant extrêmement important, de très fortes contraintes dans la couche peuvent donc résulter de la

formation de ces objets micrométriques. Cela pourrait donc expliquer la déformation de la surface. On peut également imaginer que les coefficients d'expansion thermiques des deux phases démixées soient relativement différents de celui du verre homogène étant donné que l'une est très riche en silice et que l'autre est très riche en alcalin. Le fait que la phase riche en baryum soit systématiquement plus élevée indiquerait donc dans ce cas que le coefficient d'expansion thermique la phase riche en BaO est plus élevé que celui de la phase riche en SiO₂, ce qui semble parfaitement envisageable.

Bien que les raisons exactes expliquant la déformation de la surface lors de la séparation de phases dans les couches minces de verre soient encore au stade d'hypothèses, nous pouvons tout de même conclure que le mécanisme de la séparation de phases impacte fortement la rugosité de surface. Des rugosités extrêmement faibles sont donc obtenues pour la nucléation/croissance, alors que des écarts de plusieurs dizaines de nanomètres entre les phases peuvent être obtenus en cas de décomposition spinodale. Enfin, on peut ajouter que la taille des objets obtenus après décomposition spinodale et fragmentation de ponts dépend de l'épaisseur de la couche, comme nous avons pu le montrer dans la [partie 2.5.2](#). La rugosité de surface lorsque ce mécanisme a lieu pourrait donc elle aussi dépendre de l'épaisseur de la couche mince de verre. Ce paramètre mériterait certainement d'être exploré plus en détails pour potentiellement mieux comprendre ce phénomène.

BILAN

Dans ce sous-chapitre nous avons pu montrer que deux mécanismes différents de séparation de phases peuvent avoir lieu dans le cas des couches minces de verre dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Contrairement au cas classique de la séparation de phases où des gouttelettes sont généralement obtenues pour de la nucléation/croissance et une microstructure bicontinue pour de la décomposition spinodale, nous avons pu montrer que des gouttelettes riche en BaO sont systématiquement obtenues dans le cas de nos échantillons et ce quel que soit le mécanisme mis en jeu. En effet, nous avons pu observer de manière récurrente un phénomène de fragmentation de la microstructure interconnectée lors de la séparation de phases par décomposition spinodale dans les couches minces de verre. De telles observations avaient déjà pu être faites dans des verres massifs avec des compositions similaires par David Bouttes au cours de sa thèse. L'apparition de ce phénomène s'explique notamment par le très grand contraste de viscosité (plus de 5 ordres de grandeurs) existant entre les deux phases démixées dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Par rapport aux verres massifs, nous avons cependant pu montrer que l'épaisseur de la couche, et donc les énergies de surface, permettent de modifier la cinétique de ce phénomène. Le mécanisme dans ces couches minces n'est donc pas encore clairement établi entre des phénomènes hydrodynamiques comme dans les verres massifs ou des phénomènes comme de la SDSA.

Bien que cela soit moins évident que dans le cas classique où binodale = gouttelettes et spinodale = interconnectée, la morphologie est tout de même légèrement différente après démixtion et permet de discriminer le mécanisme mis en jeu lors de la séparation de phases si les premières étapes n'ont pas pu être observées. En effet, nous avons pu montrer que des gouttelettes de petites tailles avec une distribution relativement étroite sont obtenues en cas de séparation de phases par nucléation/croissance, alors que les tailles atteintes sont bien plus importantes et beaucoup plus dispersées si les gouttelettes ont été formées par décomposition spinodale suivie par de la fragmentation de ponts.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence que la rugosité de surface des échantillons était également impactée par le mécanisme de séparation de phases, en raison certainement de la différence de cinétique entre les phénomènes de nucléation/croissance et décomposition spinodale. Les échantillons avec des gouttelettes obtenues par nucléation et croissance présentent ainsi des rugosités de surface inférieures au 1 nm alors qu'elles sont souvent supérieures à 20 nm pour les échantillons avec des gouttelettes obtenues après fragmentation.

2.6 Conclusion et perspectives

Nous avons donc pu montrer que de la séparation de phases dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique magnétron peut être obtenue pour les deux systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$.

Le contrôle du phénomène dans le cas des couches minces de silice dopées alumine déposées sur verre est néanmoins délicat. Grâce aux travaux sur la diffusion détaillés dans le premier chapitre du manuscrit, nous avons cependant pu montrer que cela s'explique par le fait que la diffusion du sodium dans la couche pendant le traitement thermique s'arrête systématiquement lorsqu'un ratio atomique $\text{Na/Al} \sim 1,5$ est atteint. Pour la gamme de dopage en alumine que nous avons utilisée cela revient presque toujours à obtenir des compositions stables situées juste à la limite du dôme de démixtion à 650°C . Des morphologies interconnectées ont néanmoins pu être mises en évidence pour quelques échantillons par des analyses AFM de la surface après une attaque acide sélective. Il n'a cependant pas été possible d'étudier plus en détails les mécanismes et la cinétique des phénomènes dans ce système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ en raison du temps très conséquent demandé pour révéler la séparation de phases (attaque acide puis analyses AFM de la surface).

Les connaissances acquises au cours de cette thèse sur les phénomènes diffusifs se déroulant entre des couches minces de silice et un substrat de verre nous permettent néanmoins d'envisager différentes pistes pour obtenir de manière plus reproductible de la séparation de phases dans ces couches :

- Le dôme de démixtion s'élargissant à plus basse température, des recuits à des températures inférieures pourraient peut-être suffire à obtenir systématiquement de la séparation de phases dans ces couches.
- Une autre solution serait de réussir à modifier le ratio atomique Na/Al pour qu'il devienne supérieur à 1,5 et que les compositions atteintes entrent donc dans le dôme de démixtion à 650°C . La diffusion étant contrôlée par les potentiels chimiques du sodium dans le substrat et dans la couche de silice, deux pistes pourraient donc être explorées. La première serait de modifier la composition du substrat de verre pour que le potentiel chimique du sodium y soit plus élevé, conduisant ainsi à une quantité de sodium diffusant dans la silice plus

importante pour réussir à équilibrer le système. La seconde voie serait d'augmenter cette fois le potentiel chimique du sodium dans la couche de silice en la dopant par exemple. Des calculs thermodynamiques pourraient être effectués dans un premier temps pour déterminer les dopants potentiels et les teneurs nécessaires pour ne pas modifier de manière trop importante le diagramme de phases. Cette seconde voie semble toutefois plus envisageable que la première car la composition du verre silico-sodocalcique fabriqué par le procédé float est très peu flexible.

En raison de la grande lacune de miscibilité dans le système $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$, et du très bon contraste chimique entre la phase riche en baryum et la phase riche en silice, l'étude de la séparation de phases dans ce système a été bien plus commode. Grâce aux différents paramètres que nous avons pu étudier (température, temps, composition, épaisseur, etc), de nouvelles connaissances ont pu être acquises sur ce sujet encore relativement peu rapporté dans la littérature.

Nous avons notamment pu mettre en évidence que le mécanisme de nucléation et croissance dans ces couches minces est piloté d'une part par des paramètres similaires à ceux influant la séparation de phases dans les verres massifs (comme la température et la durée du traitement thermique), mais également par des énergies de surface d'autre part. Ces énergies, dues aux tensions de surface dans ces couches minces de quelques dizaines de nanomètres, deviennent en effet non négligeables et conduisent à une nucléation préférentielle de gouttelettes de la phase riche en baryum sous forme de demi-sphères au niveau de la surface des échantillons. Par rapport aux verres massifs, nous avons également pu montrer que la taille des gouttelettes après démixtion peut être directement contrôlée par l'épaisseur des couches.

Enfin, de la décomposition spinodale a également pu être observée dans ces couches minces de borosilicates de baryum. Nous avons cependant pu constater qu'une morphologie avec des domaines isolés était systématiquement obtenue après quelques minutes de recuits à 950°C , en raison de la déstabilisation de la microstructure interconnectée. Une nouvelle fois l'impact des énergies de surface a pu être mis en évidence puisque la cinétique de fragmentation ralentit lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Ce mécanisme de fragmentation de la microstructure interconnectée dans nos échantillons, qui peut faire penser à un mécanisme du type SDSD (Surface Directed Spinodal Decomposition) ou aux phénomènes hydrodynamiques observés par David Bouttes dans les verres massifs, conduit généralement à l'obtention de domaines avec des tailles beaucoup grandes et une rugosité de surface plus importante que lorsque la séparation de phases s'effectue selon un mécanisme de nucléation et croissance.

Beaucoup de questions ont été soulevées lors de l'étude de ces phénomènes de démixtion dans les couches de compositions $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Cela ouvre donc de nombreuses perspectives qui seront explorées pour certaines à la suite de cette thèse :

- L'influence des énergies de surface a pu être mise en évidence pour les deux mécanismes de séparation de phases, nucléation/croissance ou décomposition spinodale. Il serait intéressant maintenant de réussir à déterminer l'épaisseur critique des couches à partir de

laquelle ces énergies de sont plus prépondérantes et que le phénomène devient à nouveau comparable à celui dans un verre massif.

- Lors d'une analyse SIMS, malheureusement purement qualitative, nous avons pu constater que la teneur en bore dans l'échantillon avait diminué après un traitement thermique d'une heure à 950°C. Une étude plus poussée de l'évolution de la concentration en bore dans les échantillons en fonction de la température et de la durée du recuit pourrait donc être judicieuse pour déterminer son influence sur la séparation de phases. La viscosité des phases pouvant en effet varier significativement avec la teneur en bore, les mécanismes et la cinétique de la démixtion pourraient donc être impactés par cette évaporation.
- Le mûrissement de la structure interconnectée n'a pas pu être observé lors des recuits à 950°C en raison de sa déstabilisation extrêmement rapide en quelques minutes. La réalisation de séries cinétiques à des températures inférieures pour ralentir le phénomène ou bien encore des observations *in situ* dans un MEB équipé d'une platine chauffante par exemple pourraient permettre d'étudier la cinétique de ce phénomène. Les informations obtenues permettraient, entre autre, de comparer le mécanisme avec ceux proposés dans la théorie de la SDSD ou pour de la fragmentation dans des verres massifs.
- Les tensions de surface aux interfaces avec l'air ou le substrat jouent un rôle très important sur la séparation de phases et donc sur les morphologies obtenues. Il serait donc intéressant de faire varier ces tensions de surface en changeant par exemple le substrat, en déposant une couche mince supplémentaire à la surface du verre ou en réalisant les recuits sous atmosphère contrôlée. Ces différents paramètres pourraient donc permettre d'obtenir des morphologies différentes de celles que nous avons pu observer.
- Enfin, la taille des objets dans les couches minces de verre pouvant être contrôlée par différents paramètres comme la température, le temps de recuit ou l'épaisseur de la couche, pouvoir relier la morphologie aux différentes propriétés (optiques par exemple) de ces couches serait donc tout à fait remarquable. Une nouvelle thèse débutera d'ailleurs sur cette thématique à l'automne 2017 au sein du laboratoire Surface du Verre et Interfaces.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette thèse nous avons donc étudié des phénomènes diffusifs pouvant se dérouler à la surface de verres fonctionnalisés avec des couches minces de silicates. Une des originalités de ce travail a donc été d'étudier un système avec des couches minces de quelques dizaines de nanomètres déposées sur un substrat contenant les mêmes éléments que ceux présents dans les couches.

Pour étudier la diffusion d'espèces entre le substrat et les couches, le développement d'une méthode d'analyse robuste et quantitative par SIMS a donc été nécessaire dans un premier temps à l'aide de l'emploi combiné de différentes techniques comme l'XPS, l'ERDA ou l'EPMA. Grâce à cela nous avons pu mettre en évidence que des phénomènes diffusifs avec des cinétiques très différentes pouvaient avoir lieu lors des traitements thermiques au voisinage ou au-dessus de la température de transition vitreuse du substrat silico-sodocalcique. Dans un premier temps une diffusion très rapide des alcalins du verre vers la couche silice est observée, avant d'être suivie par une homogénéisation lente entre le substrat et la couche mettant en jeu des échanges coopératifs avec les formateurs de réseau. La compréhension des mécanismes de ces différents phénomènes, grâce notamment à des calculs thermodynamiques ou des simulations numériques, nous a permis de montrer que l'ensemble de ces échanges diffusifs entre la couche et le verre est finalement contrôlé par la teneur en aluminium dans la silice. Un résultat important de cette partie est que la connaissance des phénomènes diffusifs dans les silicates massifs suffit à expliquer les phénomènes observés dans notre système verre / couche mince de silice, à condition de prendre en compte deux ingrédients qui lui sont spécifiques : la forte teneur en eau de la couche, exposée à l'atmosphère, ainsi que la forte différence de viscosité entre la couche et le substrat.

Outre la migration d'espèces entre ces couches de silicates et le substrat de verre, nous avons pu observer que la diffusion contrôle également des phénomènes comme la séparation de phases au sein même de couches minces de verre. Ces couches ont pu être obtenues par pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles de verre fabriquées directement au laboratoire. L'élaboration, l'optimisation et la caractérisation de ces couches, aura demandé une nouvelle fois un travail expérimental conséquent, mais qui nous a permis ensuite de comparer les mécanismes de démixtion se déroulant dans ces systèmes confinés avec ceux ayant lieu dans les verres massifs. Nous avons notamment pu mettre en évidence que les énergies de surface dans ces couches minces conduisent à une nucléation préférentielle des gouttelettes à la surface. La taille des domaines est alors directement contrôlée par l'épaisseur des couches. De plus, nous avons pu remarquer que la décomposition spinodale pouvait conduire également à l'obtention de

domaines isolés selon un mécanisme qui reste encore à éclaircir, mais pouvant être similaire celui proposé par la théorie de la SDSD dans les couches minces ou à de la fragmentation comme dans les verres massifs. Enfin, par rapport aux matériaux massifs avec les mêmes compositions, les géométries des phases dans les couches minces sont plus bidimensionnelles (gouttelettes aplaties quasiment uniquement en surface, ou domaines de l'épaisseur de la couche), mais nous avons également retrouvé une grande variété de morphologies.

Les différents résultats obtenus au cours de cette thèse auront permis de faire progresser la compréhension fondamentale de certains phénomènes pouvant se dérouler dans ces systèmes verre/couches lors de traitements thermiques à haute température. Afin de partager ces connaissances, plusieurs communications orales ont pu être effectuées au cours de ces trois années, que ce soit à des conférences en France ou à l'international. Une liste des différentes présentations orales ou poster est d'ailleurs donnée en **Annexe D** du manuscrit. Cette thèse reliant le domaine macroscopique des verres et le monde microscopique des couches minces déposées par pulvérisation cathodique, sa pluridisciplinarité nous a encouragés à communiquer lors d'évènements organisés soit par la communauté verrière, soit par la communauté des couches minces PVD. Cette thèse n'aurait donc sans doute pas suivi le même chemin sans les nombreuses discussions avec toutes ces personnes, dont les visions sont parfois très différentes, qui nous ont permis de nous remettre en question sans cesse. Pour toucher une communauté plus large, un premier article sur la diffusion des alcalins dans les couches minces de silice a déjà été soumis au *Journal of American Ceramic Society*.

Du point de vue de Saint-Gobain enfin, ces travaux sur la diffusion notamment pourront être extrêmement précieux pour la compréhension des phénomènes se déroulant dans des empilements de couches minces plus complexes déposés sur verre lors de procédés industriels comme le bombage des vitrages ou la trempe thermique pour le renforcement des propriétés mécaniques. Un projet ANR vient d'ailleurs d'être accepté sur ces thématiques de diffusion dans des couches minces et débutera en janvier 2018. Saint-Gobain prendra part activement à ce projet en collaboration avec plusieurs laboratoires académique. Ayant été embauché à Saint-Gobain Recherche à la suite de cette thèse en tant qu'Ingénieur de Recherches au sein du Département Couches Minces, je me réjouis d'avance de pouvoir continuer à travailler ces sujets passionnants. Les recherches effectuées d'autre part sur la séparation de phases dans des couches minces de silicates ont également de belles perspectives industrielles. En effet, l'élaboration de ces couches démixées par des procédés déjà maîtrisés industriellement comme l'élaboration des verres et les dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique est très prometteuse. L'étude à venir des propriétés, optiques par exemple, de ces couches avec la thèse de Barbara Bouteille au laboratoire Surface du Verre et Interfaces ouvrira certainement un champ applicatif relativement large dans un futur proche.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- M. C. A., B. C., & D. A. "The influence of parameters in silica sol-gel process". *Bulletin of the Transilvania University of Braşov - Series I : Engineering Sciences*, **2011**, 4(53), 8.
- D. G. A. L. Aarts, R. P. A. Dullens, & H. N. W. Lekkerkerker. "Interfacial dynamics in demixing systems with ultralow interfacial tension". *New Journal of Physics*, **2005**, 7, 40.
- S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M. J. Toplis, P. Berthod, & M. Vilasi. "Determination of Na₂O activities in silicate melts by EMF measurements". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354(26), 3001-3011.
- J. Acocella, M. Tomozawa, & E. B. Watson. "The nature of dissolved water in sodium silicate glasses and its effect on various properties". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 65(2-3), 355-372.
- A. Acosta-Vigil. "Dissolution of Corundum and Andalusite in H₂O-Saturated Haplogranitic Melts at 800°C and 200 MPa: Constraints on Diffusivities and the Generation of Peraluminous Melts". *Journal of Petrology*, **2002**, 43(10), 1885-1908.
- A. Acosta-Vigil. "Dissolution of Quartz, Albite, and Orthoclase in H₂O-Saturated Haplogranitic Melt at 800°C and 200 MPa: Diffusive Transport Properties of Granitic Melts at Crustal Anatectic Conditions". *Journal of Petrology*, **2006**, 47(2), 231-254.
- G. Adam, & J. H. Gibbs. "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids". *The Journal of Chemical Physics*, **1965**, 43(1), 139-146.
- J. R. Allwardt. "The effect of fictive temperature on Al coordination in high-pressure (10 GPa) sodium aluminosilicate glasses". *American Mineralogist*, **2005**, 90(8-9), 1453-1457.
- J. R. Allwardt, S. K. Lee, & J. F. Stebbins. "Bonding preferences of non-bridging O atoms: Evidence from ¹⁷O MAS and ³QMAS NMR on calcium aluminate and low-silica Ca-aluminosilicate glasses". *American Mineralogist*, **2003**, 88(7), 949-954.
- R. J. Araujo, & F. P. Fehlner. "Sodium redistribution between oxide phases". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 197, 154-163.
- T. Aytug, A. R. Lupini, G. E. Jellison, P. C. Joshi, I. H. Ivanov, T. Liu, P. Wang, R. Menon, R. M. Trejo, E. Lara-Curzio, S. R. Hunter, J. T. Simpson, M. P. Paranthaman, & D. K. Christen. "Monolithic graded-refractive-index glass-based antireflective coatings: broadband/omnidirectional light harvesting and self-cleaning characteristics". *Journal of Materials Chemistry C*, **2015**, 3, 5440-5449.
- T. Aytug, & J. T. Simpson. (2013). US 2013/0157008 A1.

- T. Aytug, J. T. Simpson, & D. K. Christen. (2014). US 8,741,158 B2.
- T. Aytug, J. T. Simpson, A. R. Lupini, R. M. Trejo, G. E. Jellison, I. N. Ivanov, S. J. Pennycook, D. Hillesheim, K. O. Winter, D. K. Christen, S. R. Hunter, & J. A. Haynes. "Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films." *Nanotechnology*, **2013**, *24*, 315602.
- C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, C. Robelin, & S. Petersen. "FactSage thermochemical software and databases — recent developments". *Calphad*, **2009**, *33*(2), 295-311.
- C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, & S. Petersen. "FactSage thermochemical software and databases". *Calphad*, **2002**, *26*(2), 189-228.
- T. Barrès, B. Tribollet, O. Stephan, H. Montigaud, B. Mickaël, & Y. Cohin. "Characterization of the porosity of silicon nitride thin layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Electrochimica Acta*, **2017**, *227*, 1-6.
- M. Bauchy, & M. Micoulaut. "From pockets to channels: Density-controlled diffusion in sodium silicates". *Physical Review B*, **2011**, *83*(18).
- R. G. C. Beerkens. "Analysis of Advanced and Fast Fining Processes for Glass Melts". *Advances in Fusion and Processing of Glass III*, **2006**, *141*, 1-34.
- D. Benne, & C. Rüssel. "Diffusivity of tin in some soda-silica and soda-lime-silica melts". *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **2008**, *49*(3), 160-165.
- V. Bhatt, & S. Chandra. "Investigation of RF sputtered PSG films for MEMS and semiconductor devices". *Microelectronic Engineering*, **2009**, *86*, 24-32.
- K. Binder, & D. Stauffer. "Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures". *Physical Review Letters*, **1974**, *33*(17), 1006-1009.
- J. Bischof, & B. E. Warren. "X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass". *Journal of the American Ceramic Society*, **1938**, *21*(8), 287-293.
- V. J. Bojan, T. H. Büyüklımanlı, & C. G. Pantano. "Quantification of SIMS data for multicomponent glasses". *Surface and Interface Analysis*, **1994**, *21*(2), 87-94.
- D. Bouttes. (2014). *Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation.*, Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- D. Bouttes, E. Guillard, E. Boller, D. Dalmas, & D. Vandembroucq. "Fragmentation and Limits to Dynamical Scaling in Viscous Coarsening: An Interrupted in situ X-Ray Tomographic Study". *Physical Review Letters*, **2014**, *112*, 245701.
- D. Bouttes, E. Guillard, & D. Vandembroucq. "Topological symmetry breaking in viscous coarsening". *soumis à Soft Condensed Matter*, **2016**.
- D. Bouttes, O. Lambert, C. Claireaux, W. Woelffel, D. Dalmas, E. Guillard, P. Lhuissier, L. Salvo, E. Boller, & D. Vandembroucq. "Hydrodynamic coarsening in phase-separated silicate melts". *Acta Materialia*, **2015**, *92*, 233-242.
- F. Brau, P. Damman, H. Diamant, & T. A. Witten. "Wrinkle to fold transition: influence of the substrate response". *Soft Matter*, **2013**, *9*(34), 8177.

- A. J. Bray. "Theory of phase-ordering kinetics". *Advances in Physics*, **2010**, 51(2), 481-587.
- U. Breuer, H. Holzbrecher, M. Gastel, J. S. Becker, & H.-J. Dietze. "Comparative studies of MCs+-SIMS and e--beam SNMS for quantitative analysis of bulk materials and layered structures". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1995**, 353(3), 372-377.
- A. Brooks, R. Donovan, & C. Hardesty. "Low Temperature Electrostatic Silicon-to-Silicon Seals Using Sputtered Borosilicate Glass". *Journal of The Electrochemical Society*, **1972**, 119, 545-546.
- F. Bruder, & R. Brenn. "Spinodal decomposition in thin films of a polymer blend". *Physical Review Letters*, **1992**, 69(4), 624-627.
- I. Camlibel, S. Singh, & L. G. G. Van Uitert. (1983). US 4,374,391 A1.
- J. M. Carmack, & P. C. Millett. "Numerical simulations of bijel morphology in thin films with complete surface wetting". *The Journal of Chemical Physics*, **2015**, 143, 154701.
- S. Castanie, T. Carlier, F. O. Mear, S. Saitzek, J. F. Blach, R. Podor, & L. Montagne. "Self-Healing Glassy Thin Coating for High-Temperature Applications". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8(6), 4208-4215.
- M. E. Cates. "Complex Fluids: The Physics of Emulsions". *arXiv preprint - arXiv :1209.2290*, **2012**.
- S. Chakraborty. (1995). Diffusion in Silicate Melts. In J. F. Stebbins, McMillan, P., Dingwell, D.B. (Ed.), *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, Washington. pp. 411-503.
- S. Chakraborty, D. B. Dingwell, & D. C. Rubie. "Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂: I. Experimental measurements". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995a**, 59(2), 255-264.
- S. Chakraborty, D. B. Dingwell, & D. C. Rubie. "Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system K₂O-Al₂O₃-SiO₂: II. Mechanisms, systematics, and geological applications". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995b**, 59(2), 265-277.
- Y. Chen, & Y. Zhang. "Olivine dissolution in basaltic melt". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2008**, 72(19), 4756-4777.
- Y. C. Chou, & W. I. Goldburg. "Phase separation and coalescence in critically quenched isobutyric-acid—water and 2,6-lutidine—water mixtures". *Physical Review A*, **1979**, 20(5), 2105-2113.
- H. G. Chung, J. W. Lee, H. J. Lee, J. H. Moon, & H. M. Jang. "Effects of composition variables on optical properties of sodium borosilicate glass films fabricated by aerosol flame deposition". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 261(1-3), 79-86.
- C. Claireaux. (2014). *Mobilité atomique dans les silicates vitreux et fondus*. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- C. Claireaux, M.-H. Chopinet, E. Burov, E. Guillard, M. Roskosz, & M. J. Toplis. "Atomic mobility in calcium and sodium aluminosilicate melts at 1200°C". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2016**, 192, 235-247.
- O. Claußen, & C. Rüssel. "Diffusivities of polyvalent elements in glass melts". *Solid State Ionics*, **1998**, 105(1-4), 289-296.

- Y. Cohin. (2014). *Comment orienter la croissance de nanofils semiconducteurs sur un support amorphe*. Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- A. F. Craievich, E. E. Zanotto, & P. F. James. "Kinetics of sub-liquidus phase separation in silicate and borate glasses. A review". *Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie*, **1983**, 106, 169-184.
- Craig. "Immiscibility in silicate melts". *American Journal of Science*, **1927**, 13(73).
- J. Crank. (1975). Concentration-dependant diffusion: methods of solution in *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press. pp. 112-116.
- A. Cumming, P. Wiltzius, F. S. Bates, & J. H. Rosedale. "Light-scattering experiments on phase-separation dynamics in binary fluid mixtures". *Physical Review A*, **1992**, 45(2), 885-897.
- J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, & H. R. Kaufman. (1989). *Handbook of ion beam processing technology*: Park Ridge, NJ (USA); Noyes Publications; None.
- D. Dalmas, A. Lelarge, & D. Vandembroucq. "Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, 353(52-54), 4672-4680.
- B. M. Davies, K. H. Pannell, & S. P. Albright. "Diffusion barrier of sol-gel derived silica for sprayed tin oxide film on soda-lime glass". *Journal of Materials Research*, **2011**, 9(01), 226-228.
- K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa, & K. Hirao. "Quantitative infrared spectroscopic measurement of hydroxyl concentrations in silica glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 203, 27-36.
- K. M. Davis, & M. Tomozawa. "Water diffusion into silica glass: Structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1995**, 185(3), 203-220.
- K. M. Davis, & M. Tomozawa. "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 201(3), 177-198.
- M. De Bardi, H. Hutter, M. Schreiner, & R. Bertoncello. "Sol-gel silica coating for potash-lime-silica stained glass: Applicability and protective effect". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2014**, 390, 45 - 50.
- N. de Koker, & L. Stixrude. "Theoretical Computation of Diffusion in Minerals and Melts". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2010**, 72(1), 971-996.
- G. Della Mea, V. Rigato, P. Colombo, R. Dal Maschio, C. Sighel, S. Zandolin, & P. K. Mwose. "Silicate glass films deposited by reactive r.f. magnetron sputtering: electrical characterization". *Thin Solid Films*, **1994**, 241(1-2), 25-29.
- D. B. Dingwell. "Effects of structural relaxation on cationic tracer diffusion in silicate melts". *Chemical Geology*, **1990**, 82, 209-216.
- D. B. Dingwell, & S. L. Webb. "Relaxation in silicate melts". *European Journal of Mineralogy*, **1990**, 2(4), 427-451.
- C. H. Donaldson. "The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt". *Mineralogical Magazine*, **1985**, 49(354), 683-693.
- R. H. Doremus. "Viscosity of silica". *Journal of Applied Physics*, **2002**, 92(12), 7619-7629.

- S. Dreer, P. Wilhartitz, K. Piplits, K. Mayerhofer, J. Foisner, & H. Hutter. "Quantitative SIMS depth profiling of diffusion barrier gate-oxynitride structures in TFT-LCDs". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 379, 599-604.
- K. Durose, M. A. Cousins, D. S. Boyle, J. Beier, & D. Bonnet. "Grain boundaries and impurities in CdTe/CdS solar cells". *Thin Solid Films*, **2002**, 403-404, 396-404.
- B. R. Edwards, & J. K. Russell. "A review and analysis of silicate mineral dissolution experiments in natural silicate melts". *Chemical Geology*, **1996**, 130(3-4), 233-245.
- G. Eisenstein, L. W. Stulz, & L. G. Van Uitert. "Antireflection coatings on semiconductor laser facets using sputtered lead silicate glass". *Journal of Lightwave technology*, **1986**, LT-4, 1373-1375.
- M. Emziane, K. Durose, D. P. Halliday, N. Romeo, & A. Bosio. "The distribution of impurities in the interfaces and window layers of thin-film solar cells". *Journal of Applied Physics*, **2005**, 97(11), 114910.
- A. Engström, J. E. Morral, & J. Ågren. "Computer simulations of NiCrAl multiphase diffusion couples". *Acta Materialia*, **1997**, 45(3), 1189-1199.
- G. Eriksson, & K. Hack. "ChemSage—A computer program for the calculation of complex chemical equilibria". *Metallurgical Transactions B*, **1990**, 21(6), 1013-1023.
- G. Eriksson, & A. D. Pelton. "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Al₂O₃-SiO₂ Systems". *Metall. Trans.*, **1993**, 24B, 807-816.
- G. Eriksson, P. Wu, & A. D. Pelton. "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the MgO-Al₂O₃, MnO-Al₂O₃, FeO-Al₂O₃, Na₂O-Al₂O₃ and K₂O-Al₂O₃ Systems". *Calphad Journal*, **1993**, 17, 189-206.
- I. Farnan, & J. F. Stebbins. "The nature of the glass transition in a silica-rich oxide melt". *Science*, **1994**, 265(5176), 1206-1209.
- S. Fearn, D. S. McPhail, R. J. H. Morris, & M. G. Dowsett. "Sodium and hydrogen analysis of room temperature glass corrosion using low energy Cs SIMS". *Applied Surface Science*, **2006**, 252(19), 7070-7073.
- F. P. Fehlner. "Thin films on glass for liquid crystal displays". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1997**, 218, 360-367.
- F. P. Fehlner, N. J. Binkowski, K. R. Salisbury, & L. Button. "Alumina barrier layers on LCD glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 89-94.
- M. R. Fisk. "Basalt magma interaction with harzburgite and the formation of high-magnesium andesites". *Geophysical Research Letters*, **1986**, 13(5), 467-470.
- A. Fluegel. "Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modeling Approach". *Glass Technology*, **2007**, 48, 13-30.
- G. H. Frischat. "Sodium Diffusion in SiO₂ Glass". *Journal of the American Ceramic Society*, **1968**, 51(9), 528-530.
- S. Fujita, Y. Kato, & M. Tomozawa. "IR peak shift due to phase separation of Na₂O-SiO₂ system glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 328(1-3), 64-70.

- F. Galakhov, V. Averyanov, V. Vavilonova, & M. Areshev. "Mutual effect of liquid-phase separation and crystallization in the Al₂O₃-SiO₂ system". *Fizika i Khimiya Stekla (Glass Physics and Chemistry)*, **1982**, 8, 263-269.
- Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, & H. N. Migeon. "On the SIMS depth profiling analysis: reduction of matrix effect". *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1995**, 143, 11-18.
- A. M. George, & J. F. Stebbins. "Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids". *Physics and Chemistry of Minerals*, **1996**, 23(8).
- F. Geotti-Bianchini, H. Geissler, F. Kramer, & I. H. Smith. "Recommended procedure for the IR spectroscopic determination of water in soda-lime-silica glass - Report of the International Commission on Glass (ICG) Technical Committee 14 "Gases in Glass"". *Glass Science and Technology*, **1999**, 72(4), 103-111.
- M. N. Ghazzal, E. Aubry, N. Chaoui, & D. Robert. "Effect of SiN_x diffusion barrier thickness on the structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ films obtained by sol-gel dip coating and reactive magnetron sputtering". *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2015**, 6, 2039-2045.
- J. W. Gibbs. (1948). *The Collected Works of J. Willard Gibbs*: Yale University Press.
- H. Gnaser, & H. Oechsner. "SIMS depth profile analysis using MCs⁺ molecular ions". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1991**, 341(1-2), 54-56.
- V. Godinho, M. C. Jiménez de Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M. P. Delplancke-Ogletree, & A. Fernandez. "SiO_xNy thin films with variable refraction index: Microstructural, chemical and mechanical properties". *Applied Surface Science*, **2010**, 256, 4548-4553.
- V. Godinho, T. C. Rojas, & A. Fernandez. "Magnetron sputtered a-SiO_xNy thin films: A closed porous nanostructure with controlled optical and mechanical properties". *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 149, 142-146.
- N. Gonzalez-Segredo, M. Nekovee, & P. V. Coveney. "Three-dimensional lattice-Boltzmann simulations of critical spinodal decomposition in binary immiscible fluids". *Physical Review E*, **2003**, 67(4 Pt 2), 046304.
- G. N. Greaves. "EXAFS and the structure of glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1985**, 71(1-3), 203-217.
- G. N. Greaves. "Structure and ionic transport in disordered silicates". *Mineralogical Magazine*, **2000**, 64(3), 441-446.
- G. N. Greaves, & K. L. Ngai. "Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses". *Physical Review B*, **1995**, 52(9), 6358-6380.
- B. J. Griffin. "A comparison of conventional Everhart-Thornley style and in-lens secondary electron detectors: a further variable in scanning electron microscopy". *Scanning*, **2011**, 33(3), 162-173.
- F. Guanghui, D. Jiafeng, P. Donghui, & H. Ouli. "The migration of alkali ions from glass substrates coated with sol-gel barrier films". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1989**, 112, 454-457.

- P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, & D. Beysens. "Spinodal decomposition patterns in an isodensity critical binary fluid: Direct-visualization and light-scattering analyses". *Physical Review A*, **1987**, 36(10), 4876-4890.
- R. Gy. "Ion exchange for glass strengthening". *Materials Science and Engineering: B*, **2008**, 149, 159-165.
- W. Haller. "Rearrangement Kinetics of the Liquid—Liquid Immiscible Microphases in Alkali Borosilicate Melts". *The Journal of Chemical Physics*, **1965**, 42(2), 686-693.
- E. H. Hamilton, G. W. Cleek, & O. H. Grauer. "Some Properties of Glasses in the System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica". *Journal of the American Ceramic Society*, **1958**, 41(6), 209-215.
- T. Helander, & J. Ågren. "Diffusion in the B2-B.C.C. phase of the Al-Fe-Ni system—application of a phenomenological model". *Acta Materialia*, **1999**, 47(11), 3291-3300.
- Q. Hérault. (2016). *Rapport de stage : "Séparation de phase dans des couches minces de verre"*. Surface du Verre et Interfaces - UMR125 CNRS/Saint-Gobain
- A. Hodroj, P. Simon, P. Florian, M.-H. Chopinet, Y. Vaills, & J. Mauro. "Phase Separation and Spatial Morphology in Sodium Silicate Glasses by AFM, Light Scattering and NMR". *Journal of the American Ceramic Society*, **2013**, 96(8), 2454-2460.
- M. J. Hore, & M. Laradji. "Dissipative particle dynamics simulation of the interplay between spinodal decomposition and wetting in thin film binary fluids". *Journal of Chemical Physics*, **2010**, 132(2), 024908.
- C. Hwang, J. Kim, B. K. Ryu, & H. Takebe. "Preparation of porous glass films using phase separation phenomenon and growth behavior of phase-separated structure". *Journal of Materials Science*, **2013**, 48, 8068–8076.
- J. O. Isard. "The mixed alkali effect in glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1969**, 1(3), 235-261.
- S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, H. Shibata, & S. Niki. "Interfacial alkali diffusion control in chalcopyrite thin-film solar cells". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6(16), 14123-14130.
- A. Jambon, & J. P. Carron. "Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1976**, 40(8), 897-903.
- P. F. James. "Liquid-phase separation in glass-forming systems". *Journal of Materials Science*, **1975**, 10(10), 1802-1825.
- N. Janke, O. Grassme, & R. Weißmann. "Alkali ion migration control from flat glass substrates". *Glass Science and Technology*, **2000**, 73, 143-155.
- G. E. Jellison, T. Aytug, A. R. Lupini, M. P. Paranthaman, & P. C. Joshi. "Optical properties of a nanostructured glass-based film using spectroscopic ellipsometry". *Thin Solid Films*, **2015**.
- H. Jerominek, S. Patela, J. Y. D. Pomerleau, C. Delisle, & R. Tremblay. "Some properties of r.f. planar magnetron-sputtered corning 7059 glass films". *Thin Solid Films*, **1987**, 146(2), 191-200.
- J. M. Jewell, & J. E. Shelby. "Effects of Water Content on the Properties of Sodium Aluminosilicate Glasses". *Journal of the American Ceramic Society*, **1992**, 75(4), 878-883.

- L. Jin, A. Takei, & J. W. Hutchinson. "Mechanics of wrinkle/ridge transitions in thin film/substrate systems". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **2015**, *81*, 22-40.
- R. A. Jones, L. J. Norton, E. J. Kramer, F. S. Bates, & P. Wiltzius. "Surface-directed spinodal decomposition". *Physical Review Letters*, **1991**, *66*(10), 1326-1329.
- P. Jund, W. Kob, & R. Jullien. "Channel diffusion of sodium in a silicate glass". *Physical Review B*, **2001**, *64*(13).
- I.-H. Jung. "Thermodynamic Modeling of Gas Solubility In Molten Slags (I) - Water ". *Journal of the Iron and Steel Institute of Japan International*, **2006**, *46* 1587-1593.
- K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, & T. Kudo. "Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell". *Solid State Ionics*, **1983**, *9-10*, 1445-1448.
- F. Kargl, A. Meyer, M. M. Koza, & H. Schober. "Formation of channels for fast-ion diffusion in alkali silicate melts: A quasielastic neutron scattering study". *Physical Review B*, **2006**, *74*(1).
- G. Kilic, S. Pat, M. Z. Balbag, & N. Ekem. "Optical and surface properties of semiconducting glassy thin films prepared by RF sputtering technique from B₂O₃·Na₂O·MgO·V₂O₅:CoO glass targets". *Materials Letters*, **2012**, *68*, 193-196.
- T. Koyama, T. Miyazaki, & A. E.-A. M. Mebed. "Computer simulations of phase decomposition in real alloy systems based on the modified khachatryan diffusion equation". *Metallurgical and Materials Transactions A*, **1995**, *26*(10), 2617-2623.
- L. Kranz, J. Perrenoud, F. Pianezzi, C. Gretener, P. Rossbach, S. Buecheler, & A. N. Tiwari. "Effect of sodium on recrystallization and photovoltaic properties of CdTe solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2012**, *105*, 213-219.
- G. Krausch, C. A. Dai, E. J. Kramer, & F. S. Bates. "Real space observation of dynamic scaling in a critical polymer mixture". *Physical Review Letters*, **1993**, *71*(22), 3669-3672.
- V. C. Kress, & M. S. Ghiorso. "Multicomponent diffusion in MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1993**, *57*(18), 4453-4466.
- S. Krivec, T. Detzel, M. Buchmayr, & H. Hutter. "On the temperature dependence of Na migration in thin SiO₂ films during ToF-SIMS O₂⁺ depth profiling". *Applied Surface Science*, **2010**, *257*(1), 25-32.
- J. Kulczyk-Malecka, P. J. Kelly, G. West, G. C. B. Clarke, & J. A. Ridealgh. "Investigations of diffusion behaviour in Al-doped zinc oxide and zinc stannate coatings". *Thin Solid Films*, **2011**, *520*(5), 1368-1374.
- J. Kulczyk-Malecka, P. J. Kelly, G. West, G. C. B. Clarke, & J. A. Ridealgh. "Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films". *Surface and Coatings Technology*, **2014**, *255*, 37-42.
- C. Le Losq, D. R. Neuville, P. Florian, G. S. Henderson, & D. Massiot. "The role of Al³⁺ on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2014**, *126*, 495-517.
- V. Leboeuf, J.-P. Blondeau, D. De Sousa Meneses, & O. Véron. "Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2013**, *377*, 60-65.

- J.-M. Lee, B.-H. Choi, M.-J. Ji, Y.-T. An, J.-H. Park, J.-H. Kwon, & B.-K. Ju. "Effect of barrier layers on the properties of indium tin oxide thin films on soda lime glass substrates". *Thin Solid Films*, **2009**, 517, 4074-4077.
- S. K. Lee. "Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts". *American Mineralogist*, **2005**, 90(8-9), 1393-1401.
- S. K. Lee, & J. F. Stebbins. "The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses". *American Mineralogist*, **1999**, 84(5-6), 937-945.
- S. K. Lee, & J. F. Stebbins. "The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: a high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(9), 1699-1709.
- C. E. Lesher. "Decoupling of chemical and isotopic exchange during magma mixing". *Nature*, **1990**, 344(6263), 235-237.
- C. E. Lesher, R. L. Hervig, & D. Tinker. "Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1996**, 60(3), 405-413.
- Y. Liang. "Diffusive dissolution in ternary systems: analysis with applications to quartz and quartzite dissolution in molten silicates". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, 63(23-24), 3983-3995.
- Y. Liang. "Multicomponent Diffusion in Molten Silicates: Theory, Experiments, and Geological Applications". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2010**, 72(1), 409-446.
- Y. Liang, & A. M. Davis. "Energetics of multicomponent diffusion in molten CaO-Al₂O₃-SiO₂". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, 66(4), 635-646.
- Y. Liang, F. M. Richter, & L. Chamberlin. "Diffusion in silicate melts: III. Empirical models for multicomponent diffusion". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61(24), 5295-5312.
- Y. Liang, F. M. Richter, A. M. Davis, & E. Bruce W. "Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1996**, 60(22), 4353-4367.
- Y. Liao, Z. Su, Z. Sun, T. Shi, & L. An. "Dewetting and Phase Behaviors for Ultrathin Films of Polymer Blend". *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, 27(5), 351-355.
- I. M. Lifshitz, & V. V. Slyozov. "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1961**, 19(1-2), 35-50.
- C. Lim, & D. E. Day. "Sodium Diffusion in High-Silica Glass". *Journal of the American Ceramic Society*, **1978**, 61(7-8), 329-332.
- S. Liste, P. González, J. Serra, J. P. Borrajo, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor, J. García López, F. J. Ferrer, Y. Morilla, & M. A. Respaldiza. "Study of the stoichiometry transfer in pulsed laser deposition of bioactive silica-based glasses". *Thin Solid Films*, **2004**, 453-454, 219-223.
- S. Liste, J. Serra, P. González, J. P. Borrajo, S. Chiussi, B. León, & M. Pérez-Amor. "The role of the reactive atmosphere in pulsed laser deposition of bioactive glass films". *Thin Solid Films*, **2004**, 453-454, 224-228.
- J. Liu, X. Wu, W. N. Lennard, & D. Landheer. "Surface-directed spinodal decomposition in hafnium silicate thin films". *Physical Review B*, **2009**, 80, 041403.

- J. Liu, X. Wu, W. N. Lennard, D. Landheer, & M. W. C. Dharma-Wardana. "Surface-directed spinodal decomposition in the pseudobinary alloy $(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ". *Journal of Applied Physics*, **2010**, *107*, 123510.
- G. K. Lockwood, & S. H. Garofalini. "Bridging oxygen as a site for proton adsorption on the vitreous silica surface". *J Chem Phys*, **2009**, *131*(7), 074703.
- G. K. Lockwood, & S. H. Garofalini. "Proton Dynamics at the Water-Silica Interface via Dissociative Molecular Dynamics". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2014**, *118*(51), 29750-29759.
- W. Loewenstein. "The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates". *American Mineralogist*, **1954**, *39*, 92-96.
- W.-J. Ma, P. Keblinski, A. Maritan, J. Koplik, & J. R. Banavar. "Composition waves in confined geometries". *Physical Review E*, **1993**, *48*(4), R2362-R2365.
- J. F. MacDowell, & G. H. Beall. "Immiscibility and Crystallization in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses.". *Journal of the American Ceramic Society*, **1969**, *52*, 17-25.
- T. S. Mahadevan, & S. H. Garofalini. "Dissociative Chemisorption of Water onto Silica Surfaces and Formation of Hydronium Ions". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, *112*(5), 1507-1515.
- S. Mailis, C. Riziotis, J. Wang, E. Taylor, A. A. Anderson, S. J. Barrington, H. N. Rutt, R. W. Eason, N. A. Vainos, & C. Grivas. "Growth and characterization of pulsed laser deposited lead germanate glass optical waveguides". *Optical Materials*, **1999**, *12*(1), 27-33.
- W. J. Malfait, & X. Xue. "The nature of hydroxyl groups in aluminosilicate glasses: Quantifying Si-OH and Al-OH abundances along the $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ join by ^1H , $^{27}\text{Al-}^1\text{H}$ and $^{29}\text{Si-}^1\text{H}$ NMR spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2010**, *74*(2), 719-737.
- J. Marro, J. L. Lebowitz, & M. H. Kalos. "Computer Simulation of the Time Evolution of a Quenched Model Alloy in the Nucleation Region". *Physical Review Letters*, **1979**, *43*(4), 282-285.
- O. V. Mazurin, & E. A. Porai-Koshits. (1985). *Phase Separation in Glass* (O. M. E. A. Porai-Koshits Ed.).
- O. V. Mazurin, G. P. Roskova, & V. P. Kluyev. "Properties of phase-separated soda-silica glasses as a means of investigation of their structure". *Discussions of the Faraday Society*, **1970**, *50*, 191.
- B. P. McGrail, J. P. Icenhower, D. K. Shuh, P. Liu, J. G. Darab, D. R. Baer, S. Thevuthasen, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. H. Booth, & P. Nachimuthu. "The structure of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass: impact on sodium ion exchange in H_2O and D_2O ". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, *296*(1-2), 10-26.
- A. M. Mebed, & J. M. Howe. "Spinodal induced homogeneous nanostructures in magnetoresistive CoCu granular thin films". *Journal of Applied Physics*, **2006**, *100*(7), 074310.
- A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, & H. Schober. "Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses". *Physical Review Letters*, **2004**, *93*(2), 027801.
- R. K. Mishra, S. Kumar, B. S. Tomar, A. K. Tyagi, C. P. Kaushik, K. Raj, & V. K. Manchanda. "Effect of barium on diffusion of sodium in borosilicate glass". *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, *156*, 129-134.

- R. K. Mishra, R. Mishra, C. P. Kaushik, A. K. Tyagi, B. S. Tomar, D. Das, & K. Raj. "Ionic transport behavior of BaO containing sodium borosilicate glasses". *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *161*, 1450-1453.
- S. P. Mukherjee, & W. H. Lowdermilk. "Gel-derived single layer antireflection films". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1982**, *48*(1), 177-184.
- J. E. Mungall. "Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2002**, *66*(1), 125-143.
- J. E. Mungall, C. Romano, & D. B. Dingwell. "Multicomponent diffusion in the molten system K₂O-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O". *American Mineralogist*, **1998**, *83*, 685-699.
- S. Nag, K. C. Mahdak, A. Devaraj, S. Gohil, P. Ayyub, & R. Banerjee. "Phase separation in immiscible silver-copper alloy thin films". *Journal of Materials Science*, **2009**, *44*(13), 3393-3401.
- K. Nakanishi, & N. Soga. "Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid I. Gel formation behavior and effect of solvent composition". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1992**, *139*, 1-13.
- J. J. Neeway, S. N. Kerisit, J. Liu, J. Zhang, Z. Zhu, B. J. Riley, & J. V. Ryan. "Ion-Exchange Interdiffusion Model with Potential Application to Long-Term Nuclear Waste Glass Performance". *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, *120*(17), 9374-9384.
- D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montagne, & (2013). Chapitre 4 - Processus de démixtion dans les verres par Sophie Schuller. In E. Sciences (Ed.), *Du verre au cristal - Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. .
- D. R. Neuville, L. Cormier, & D. Massiot. "Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ²⁷Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy". *Chemical Geology*, **2006**, *229*(1-3), 173-185.
- H. Ohtsuka, S. Okada, & J. Yamaki. "Solid state battery with Li₂O-V₂O₅-SiO₂ solid electrolyte thin film". *Solid State Ionics*, **1990**, *40-41*, 964-966.
- Y. Oishi, A. R. Cooper, & W. D. Kingery. "Dissolution in Ceramic Systems: III, Boundary Layer Concentration Gradients". *Journal of the American Ceramic Society*, **1965**, *48*(2), 88-95.
- L. Onsager. "Theories and Problems of Liquid Diffusion". *Annals of the New York Academy of Sciences*, **1945**, *46*(5 The Diffusion), 241-265.
- J. W. Osenbach, & S. S. Voris. "Sodium diffusion in plasma-deposited amorphous oxygen-doped silicon nitride (a-SiON:H) films". *Journal of Applied Physics*, **1988**, *63*, 4494.
- A. D. Pelton. "Thermodynamic Calculation of Gas Solubilities in Oxide Melts and Glasses". *Glastechnische Berichte*, **1999**, *72*, 214-226.
- L. A. B. Pilkington. "Review Lecture. The Float Glass Process". *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **1969**, *314*(1516), 1.
- L. A. B. Pilkington, & B. Kenneth. (1959). US2911759.
- W. A. Pliskin. "Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods". *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1977**, *14*(5), 1064-1081.

- M. Potuzak, & M. M. Smedskjaer. "Alkali diffusivity in alkaline earth sodium boroaluminosilicate glasses". *Solid State Ionics*, **2014**, 263, 95-98.
- J. L. Pouchou, & F. Pichoir. "Analyse d'échantillons stratifiés à la microsonde électronique". *Le Journal de Physique Colloques*, **1984**, 45(C2), 47-50.
- A. I. Priven. "General Method for Calculating the Properties of Oxide Glasses and Glass-Forming Melts from their Composition and Temperature". *Glass Technology*, **2004**, 45(6), 244-254.
- A. Proctor, & P. M. A. Sherwood. "Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy". *Analytical Chemistry*, **1982**, 54(1), 13-19.
- S. Puri. "Surface-directed spinodal decomposition". *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2005**, 17, R101.
- B. Ribard, & H. Guegan. (2017). *Rapport d'analyse n°11HM03-17 - Caractérisation par technique RBS et ERDA de couches minces*. Plateforme ARCANE - CENBG.
- S. H. Risbud, & J. A. Pask. "Calculated Thermodynamic Data and Metastable Immiscibility in the System SiO₂-Al₂O₃". *Journal of the American Ceramic Society*, **1977**, 60, 418-424.
- E. Robert, A. Whittington, F. Fayon, M. Pichavant, & D. Massiot. "Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR". *Chemical Geology*, **2001**, 174(1-3), 291-305.
- M. Roskosz, M. J. Toplis, & P. Richet. "Experimental determination of crystal growth rates in highly supercooled aluminosilicate liquids: Implications for rate-controlling processes". *American Mineralogist*, **2005**, 90(7), 1146-1156.
- M. Roskosz, M. J. Toplis, & P. Richet. "Kinetic vs. thermodynamic control of crystal nucleation and growth in molten silicates". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352(2), 180-184.
- M. Roussel, E. Talbot, F. Gourbilleau, & P. Pareige. "Atomic characterization of Si nanoclusters embedded in SiO₂ by atom probe tomography". *Nanoscale research letters*, **2011**, 6, 164.
- M. Roussel, E. Talbot, C. Pareige, R. Pratibha Nalini, F. Gourbilleau, & P. Pareige. "Confined phase separation in SiO_x nanometric thin layers". *Applied Physics Letters*, **2013**, 103, 203109.
- B. Saha, & P. Chakraborty. "MCs_n⁺-SIMS: An Innovative Approach for Direct Compositional Analysis of Materials without Standards". *Energy Procedia*, **2013**, 41, 80-109.
- B. N. Samaddar, W. D. Kingery, & A. R. Cooper. "Dissolution in Ceramic Systems: II, Dissolution of Alumina, Mullite, Anorthite, and Silica in a Calcium-Aluminum-Silicate Slag". *Journal of the American Ceramic Society*, **1964**, 47(5), 249-254.
- K. H. Sandhage, & G. J. Yurek. "Direct and Indirect Dissolution of Sapphire in Calcia-Magnesia-Alumina-Silica Melts: Dissolution Kinetics". *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**, 73(12), 3633-3642.
- H. Sato. "Diffusion coronas around quartz xenocrysts in andesite and basalt from Tertiary volcanic region in northeastern Shikoku, Japan". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **1975**, 50(1), 49-64.
- H. A. Schaeffer. "Diffusion-controlled processes in glass forming melts". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 67(1-3), 19-33.

- H. A. Schaeffer, J. Mecha, & J. Steinmann. "Mobility of sodium-ions in silica glass of different OH content". *Journal of the American Ceramic Society*, **1979**, 62(7-8), 343-346.
- S. Schramm, & E. Oldfield. "High-resolution oxygen-17 NMR of solids". *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, 106(9), 2502-2506.
- J. H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant, & R. Noufi. (1995). *Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells*. Paper presented at the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New-York.
- T. Sekine, T. Suzuki, K. Yamamoto, & J. Mauro. "Inward Migration of Glass-Modifier Cations During Heat Treatment Under an N₂ Atmosphere". *Journal of the American Ceramic Society*, **2015**, 98(5), 1464-1470.
- T. P. Seward, D. R. UHLMANN, & D. TURNBULL. "Development of Two-Phase Structure in Glasses, with Special Reference to the System BaO-SiO₂". *Journal of the American Ceramic Society*, **1968**, 51, 634-642.
- H. F. Shermer. "Surface tension of molten glasses in the system barium oxide-boric oxide-silica". *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **1956**, 56(3), 155.
- B. Q. Shi, C. Harrison, & A. Cumming. "Fast-mode kinetics in surface-mediated phase-separating fluids". *Physical Review Letters*, **1993**, 70(2), 206-209.
- E. D. Siggia. "Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures". *Physical Review A*, **1979**, 20(2), 595-605.
- H. Sillescu. "Heterogeneity at the glass transition: a review". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1999**, 243(2-3), 81-108.
- M. M. Smedskjaer, Q. Zheng, J. C. Mauro, M. Potuzak, S. Mørup, & Y. Yue. "Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2011**, 357(22-23), 3744-3750.
- S. Sønderby, P. L. Popa, J. Lu, B. H. Christensen, K. P. Almqvist, L. P. Nielsen, & P. Eklund. "Strontium Diffusion in Magnetron Sputtered Gadolinia-Doped Ceria Thin Film Barrier Coatings for Solid Oxide Fuel Cells". *Advanced Energy Materials*, **2013**, 3(7), 923-929.
- J. F. Stebbins, E. V. Dubinsky, K. Kanehashi, & K. E. Kelsey. "Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2008**, 72(3), 910-925.
- A. Stella, & M. Verità. "EPMA analysis of float glass surfaces". *Mikrochimica Acta*, **1994**, 114-115(1), 475-480.
- E. Stolper. "Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **1982**, 81(1), 1-17.
- H. Sugawara, K. Nagata, & K. S. Goto. "Interdiffusivities matrix of CaO-Al₂O₃-SiO₂ melt at 1723°K to 1823°K". *Metallurgical Transactions B*, **1977**, 8(3), 605-612.
- K.-H. Sun. "Fundamental Condition of Glass Formation". *Journal of the American Ceramic Society*, **1947**, 30(9), 277-281.

- T. Suzuki, T. Sekine, K. Yamamoto, & K. Fukutani. "Change in the surface OH group on soda lime silicate glass and silica glass after heat treatment in nitrogen atmosphere". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2017**, 464, 89-91.
- M. Taylor, & G. E. Brown. "Structure of mineral glasses—I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1979**, 43(1), 61-75.
- L. Tian, & R. Dieckmann. "Incorporation of water into glasses and its influence on the diffusion of cations, including the creation of diffusion barriers". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352(6-7), 679-689.
- L. Tian, R. Dieckmann, C.-Y. Hui, Y.-Y. Lin, & J. G. Couillard. "Effect of water incorporation on the diffusion of sodium in Type I silica glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2001**, 286(3), 146-161.
- A. Tilocca. "Sodium migration pathways in multicomponent silicate glasses: Car-Parrinello molecular dynamics simulations". *Journal of Chemical Physics*, **2010**, 133(1), 014701.
- D. Tinker, C. E. Leshner, & I. D. Hutcheon. "Self-diffusion of Si and O in diopside-anorthite melt at high pressures". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(1), 133-142.
- R. Tiwari, S. Chandra, & B. R. Chakraborty. "Preparation, characterization and application of RF sputter deposited boron doped silicon dioxide thin films.". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2013**, 16, 2013–2020.
- M. Tomozawa. "Water in glass". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1985**, 73(1-3), 197-204.
- N. Tomozeiu. "SiO_x thin films deposited by r.f. magnetron reactive sputtering: Structural properties designed by deposition conditions". *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, **2006**, 8(2), 769-775.
- M. J. Toplis, D. B. Dingwell, & T. Lenci. "Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61(13), 2605-2612.
- A. F. Trial, & F. J. Spera. "Measuring the multicomponent diffusion matrix: Experimental design and data analysis for silicate melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1994**, 58(18), 3769-3783.
- F. Utsuno, H. Mori, H. Inoue, & I. Yasui. "Phase separation of Na₂O–SiO₂ films prepared by sputtering". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, 349, 337-340.
- G. von der Gönna, & C. Rüssel. "Diffusivity of various polyvalent elements in a Na₂O·2SiO₂ glass melt". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 261(1-3), 204-210.
- C. Wagner. "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)". *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1961**, 65(7-8), 581-591.
- H. Wakabayashi, & Y. Oishi. "Liquid-state diffusion of Na₂O–CaO–SiO₂ system". *The Journal of Chemical Physics*, **1978**, 68(5), 2046-2052.
- C. Wang, W. Häfner, G. Krausch, E. Rädlein, S. Tratzky, M. Schramm, & K.-P. Martinek. "Study of surface changes on industrial glasses with AFM, FE-SEM, EDX, SNMS and LM. Part 1 Glass skin and corrosion". *Glass Science and Technology*, **2004**, 77(3), 103-110.

- H. Wang, & R. J. Composto. "Wetting and Phase Separation in Polymer Blend Films: Identification of Four Thickness Regimes with Distinct Morphological Pathways". *Interface Science*, **2003**, 11(2), 237-248.
- Z. Wang, K. Jin, Y. Zhang, F. Wang, & Z. Zhu. "ToF-SIMS depth profiling of insulating samples, interlaced mode or non-interlaced mode?". *Surface and Interface Analysis*, **2014**, 46(S1), 257-260.
- B. E. Warren, & A. G. Pincus. "Atomic Consideration of Immiscibility in Glass Systems". *Journal of the American Ceramic Society*, **1940**, 23(10), 301-304.
- E. B. Watson. "Basalt contamination by continental crust: Some experiments and models". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **1982**, 80(1), 73-87.
- B. R. Wheaton, & A. G. Clare. "Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, 353(52-54), 4767-4778.
- A. Whittington, P. Richet, & F. Holtz. "Water and the viscosity of depolymerized aluminosilicate melts". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64(21), 3725-3736.
- K. R. Williams, K. Gupta, & M. Wasilik. "Etch rates for micromachining processing-part II". *Journal of Microelectromechanical Systems*, **2003**, 12(6), 761-778.
- P. Wiltzius, & A. Cumming. "Domain growth and wetting in polymer mixtures". *Phys Rev Lett*, **1991**, 66(23), 3000-3003.
- K. D. Wise, & R. H. Weissman. "Thin films of glass and their application to biomedical sensors". *Medical and biological engineering*, **1971**, 9(4), 339-350.
- J. D. Wolfe, C. Boehmler, & J. J. Hofmann. (1995). EP0502068B1.
- N.-C. Wong, & C. M. Knobler. "Light-scattering studies of phase separation in isobutyric acid + water mixtures: Hydrodynamic effects". *Physical Review A*, **1981**, 24(6), 3205-3211.
- P. Wu, G. Eriksson, & A. D. Pelton. "Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ Systems". *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**, 76, 2059-2064.
- X. Wu, J. D. Moskowitz, J. C. Mauro, M. Potuzak, Q. Zheng, & R. Dieckmann. "Sodium tracer diffusion in sodium boroaluminosilicate glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2012**, 358(12-13), 1430-1437.
- Y. Xiang, J. Du, M. M. Smedskjaer, & J. C. Mauro. "Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations". *J Chem Phys*, **2013**, 139(4), 044507.
- L. Xue, J. Zhang, & Y. Han. "Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films". *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37(4), 564-594.
- X. Xue, & M. Kanzaki. "Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: Direct evidence from ¹H-²⁷Al heteronuclear correlation NMR". *American Mineralogist*, **2006**, 91(11-12), 1922-1926.
- X. Xue, & M. Kanzaki. "Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: direct evidence from high-resolution heteronuclear ¹H-²⁷Al correlation NMR". *Solid State Nucl Magn Reson*, **2007**, 31(1), 10-27.

- X. Xue, & M. Kanzaki. "Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join: A comprehensive one- and two-dimensional ^1H and ^{27}Al NMR study". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2008**, 72(9), 2331-2348.
- Y. Yamamoto. "Precise XPS depth analysis of soda-lime-silica glass surface after various treatments". *Surface and Interface Analysis*, **2012**, 44(8), 931-933.
- Y. Yamamoto, & N. Shimodaira. "SIMS depth profile analysis of sodium in silicon dioxide". *Applied Surface Science*, **2008**, 255(4), 860-862.
- Y. Yamamoto, & K. Yamamoto. "Precise XPS depth profile of soda-lime-silica glass using C60 ion beam". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2010**, 356(1), 14-18.
- Y. Yamamoto, & K. Yamamoto. "Precise XPS depth profile of soda–lime–silica float glass using C60 ion beam". *Optical Materials*, **2011**, 33(12), 1927-1930.
- K. E. Youden, T. Grevatt, R. W. Eason, H. N. Rutt, R. S. Deol, & G. Wylangowski. "Pulsed laser deposition of Ga-La-S chalcogenide glass thin film optical waveguides". *Applied Physics Letters*, **1993**, 63(12), 1601-1603.
- W. H. Zachariasen. "The Atomic Arrangement in Glass". *Journal of the American Chemical Society*, **1932**, 54(10), 3841-3851.
- Q. Zeng, H. Nekvasil, & C. P. Grey. "In support of a depolymerization model for water in sodium aluminosilicate glasses". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, 64(5), 883-896.
- Y. Zhang. "A modified effective binary diffusion model". *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **1993**, 98(B7), 11901-11920.
- Y. Zhang. "Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2010**, 72(1), 5-59.
- Y. Zhang, D. Walker, & C. E. Lesher. "Diffusive crystal dissolution". *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **1989**, 102(4), 492-513.
- D. M. Zirl, & S. H. Garofalini. "Structure of Sodium Aluminosilicate Glasses". *Journal of the American Ceramic Society*, **1990**, 73(10), 2848-2856.

Annexes

Annexe A : Table des figures

- Figure 1 :** Reconstruction 3D d'une analyse SIMS après bombardement à 650°C d'un pare-bris fonctionnel avec un empilement de couches minces à contrôle solaire (gauche). Photo des défauts visibles macroscopiquement après le bombardement (droite). *Source : Saint-Gobain Recherche* - 7 -
- Figure 2 :** Schéma de la première voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique magnétron..... - 9 -
- Figure 3 :** Schéma de la seconde voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique magnétron..... - 10 -
- Figure 4 :** Schéma des deux axes de recherches du labo. Surface du Verre et Interfaces..... - 11 -
- Figure 5 :** chemins de diffusion entre deux milieux représentés par les points blancs. La ligne pointillée correspond au chemin de diffusion dans le cas d'un échange binaire entre C_1 et C_2 . La courbe en trait continu correspond à un chemin de diffusion lorsque l'échange met en jeu plus que ces deux composants. Tiré de (Claireaux, 2014)..... - 17 -
- Figure 6 :** Profils de diffusion entre deux verres obtenus après traitement thermique, montrant la diffusion de silice et de calcium le long de leurs gradients et une « uphill diffusion » marquée du sodium alors même que les concentrations initiales en sodium étaient identiques dans les deux verres. (Trial & Spera, 1994)..... - 18 -
- Figure 7 :** Schéma de la structure d'un réseau silicaté. Illustration de Daniel Neuville. Tirée de www.insu.cnrs.fr/en/node/4685..... - 20 -
- Figure 8 :** Logarithme de la viscosité d'un verre de trioxide de bore et d'un verre silico-sodo-calcique en fonction de l'inverse de la température. (Doremus, 2002) - 24 -
- Figure 9 :** Logarithme de la viscosité d'un aluminosilicate géologique (téphrite) pour différents teneurs en eau (% massique), en fonction de l'inverse de la température (Whittington et al., 2000). - 24 -
- Figure 10 :** Images AFM en mode tapping des substrats de verre Planiclear® avant et après lavage. - 32 -
- Figure 11 :** Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron (<http://www.arzuffisrl.com/sputtering.htm>). - 33 -
- Figure 12 :** Mesures du potentiel d'une cible de Si métallique (\varnothing 101,6 mm) à 500W en fonction du flux d' O_2 dans le plasma additionné à 20 sccm d'Ar. Hystérésis réalisée sur le bâti de dépôt MOSAIC à Saint-Gobain Recherche en augmentant la quantité d' O_2 (courbe orange) puis en la diminuant (courbe bleue) sans éteindre le plasma. - 34 -

- Figure 13** : Photos du plasma Ar/O₂ lors du dépôt de silice en pulvérisation réactive à partir de cibles métalliques de 2 pouces de diamètre : configuration de pulvérisation standard (gauche) et position co-pulvérisation avec deux cibles (droite). - 35 -
- Figure 14** : Analyse de la stœchiométrie d'une couche de silice pure déposée sur le bâti MISSTIC à 200W avec 30 sccm Ar et 16,5 sccm O₂. La ligne de base est calculée selon le modèle de Shirley (Proctor & Sherwood, 1982). - 37 -
- Figure 15** : Prise de vue d'un cratère SIMS avec la caméra optique du profilomètre sur une couche de silice déposée sur verre (gauche). Profil en profondeur correspondant permettant de remonter à la vitesse de décapage (droite). - 39 -
- Figure 16** : Profils SIMS d'une couche de silice dopée Al₂O₃ de 100 nm d'épaisseur (après dépôt et avant recuit) avant (A) et après (B) calibration de la vitesse de décapage au SIMS. - 39 -
- Figure 17** : Evolution du pic de l'étain, caractéristique de la surface du verre float sur la face Atm (somme de tous les signaux ¹¹⁸Sn⁺, Cs¹¹⁸Sn⁺ et Cs¹¹⁸SnO⁺), lors des profils SIMS d'une couche de silice de 150 nm d'épaisseur (avant recuit) déposée sur verre. Les recuits sont effectués à 650°C. - 40 -
- Figure 18** : Profils SIMS d'une couche de silice dopée 0,9% Al₂O₃ (en masse) de 100 nm d'épaisseur (après dépôt et avant recuit); intensités des éléments brutes (A) et après quantification en poids d'oxydes (B). - 43 -
- Figure 19** : Profils SIMS du proton et de l'étain d'une couche de silice dopée 2,4% Al₂O₃ (en mol) de 150 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique avant et après recuit 15 minutes à 650°C. - 46 -
- Figure 20** : Schéma du principe de la technique ERDA - 47 -
- Figure 21** : Images AFM d'une couche de silice pure de 60 nm d'épaisseur sur verre. - 52 -
- Figure 22** : Evolution de l'aire des pics XPS pour différents éléments avant et après lavage à l'eau D.I d'une couche de silice pure de 60 nm d'épaisseur déposée sur verre après recuit 2h à 650°C (mêmes échantillons que ceux utilisés pour les images AFM de la **Figure 21**). - 52 -
- Figure 23** : Images AFM d'un verre nu et de couches de silice pures de différentes épaisseurs après traitement thermique 2h à 650°C sous air. - 53 -
- Figure 24** : Profils SIMS de Na₂O pour des couches de silice de 150 nm d'épaisseur dopées Al₂O₃ (4% masse), en fonction du temps de recuit et de la température : A - recuit 550°C, B - recuit 600°C, C - recuit 650°C. - 54 -
- Figure 25** : Profils SIMS de couches minces de silice déposées sur verre : A - SiO₂ pure après recuit 1h à 650°C, B - SiO₂ dopée Al₂O₃ (4% masse) après recuit 1h à 650°C. - 56 -
- Figure 26** : Concentrations en Na₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C pour différents dopages en Al₂O₃ et temps de recuit. - 57 -
- Figure 27** : Concentrations en K₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C pour différents dopages en Al₂O₃ et temps de recuit. - 57 -
- Figure 28** : Activités de Na₂O à 650°C dans la silice en fonction de la concentration en Na₂O provenant de la migration des alcalins du verre vers les couches de silice. Les activités pour une couche pure de silice (■) ou des couches dopées Al₂O₃ (● et ▲) sont tracées sur le graphique. Les pointillés rouges correspondent à l'activité de Na₂O dans le substrat de verre à 650°C. - 58 -
- Figure 29** : Comparaison entre données expérimentales et calculs thermodynamiques à partir des activités de la quantité de sodium à l'équilibre dans la silice après traitement thermique à 650°C. - 59 -

- Figure 30 :** Quantité d'H₂O adsorbée dans la silice selon le dopage en alumine. Estimations effectuées avec le logiciel Factsage® en laissant s'équilibrer un solide SiO₂-Al₂O₃ à 650°C avec de l'air pour différents taux d'humidité relative (HR)..... - 61 -
- Figure 31 :** Activités de Na₂O à 650°C dans la silice en fonction de la concentration en Na₂O provenant de la migration des alcalins du verre vers les couches de silice calculées de la même manière que pour la **Figure 28** mais en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition. - 61 -
- Figure 32 :** Calculs thermodynamiques de la quantité de Na₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃. Résultats obtenus grâce aux calculs des activités comme ceux présentés **Figure 28** sans prendre en compte l'eau adsorbée (droite orange) ou **Figure 31** en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition (droite violette). La modélisation des mesures SIMS expérimentales est également rappelée sur ce graphique (droite verte en pointillés)..... - 62 -
- Figure 33 :** Calculs thermodynamiques de la quantité de Na₂O (% mol) dans les couches de silice après recuit à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃. Données identiques à celles de la **Figure 34** en prenant en compte 6000 ppm d'eau dans la composition mais jusqu'à 13% (mol) de Al₂O₃ dans la silice. La modélisation des résultats par une droite est donc effectuée seulement jusqu'à 8% (mol) Al₂O₃ étant donné que la courbe s'écarte ensuite d'un comportement linéaire..... - 63 -
- Figure 35 :** Images MEB (*de gauche à droite : vue en tranche – vue inclinée – vue du dessus*) d'un gradient de composition dans le système SiO₂-Al₂O₃ de 100nm d'épaisseur qui montrent la formation de bulles et d'un plissage après recuit 1h à 650°C dépendant fortement de la teneur en Al₂O₃..... - 64 -
- Figure 36 :** Images MEB à deux tensions différentes (gauche – 4 kV et droite – 15 kV) de la surface du gradient SiO₂→Al₂O₃ de 100nm d'épaisseur pour une composition 20/80 (% massique) environ après recuit 1h à 650°C..... - 65 -
- Figure 37 :** Agrandissement du diagramme de phase dans le système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ entre 92% et 100% de SiO₂ (% mol). Les ronds vides correspondent aux couches de silice avant traitement thermique et les ronds pleins correspondent aux compositions après diffusion des alcalins. Les flèches oranges en pointillées représentent la diffusion du sodium en conservant un ratio Si/Al constant dans la couche de silice. - 68 -
- Figure 38 :** Profils SIMS de Na⁺ et H⁺ en nombre de coups pour une couche de silice dopée 4% Al₂O₃ (% massique) après 5 min et 15 min à 650°C..... - 69 -
- Figure 39 :** Estimations de la Tg d'une couche de silice dopée 2,4 % (mol) Al₂O₃ en fonction de la quantité de sodium dans la couche après diffusion. Calculs effectués avec la base de données SciGlass® grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004)..... - 70 -
- Figure 40 :** Estimations de la Tg d'une couche de silice en fonction du dopage en Al₂O₃, effectuées grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004) pour deux ratios Na/Al différents : A – Na/Al ~1,5 et B – Na/Al ~1,0 après diffusion des alcalins du verre vers la silice à 650°C. ... - 71 -
- Figure 41 :** Estimations de la viscosité d'une couche de silice à 650°C en fonction du dopage en Al₂O₃, effectuées grâce à la méthode Priven-2000 (Priven, 2004) pour un ratio Na/Al ~1,5 après diffusion des alcalins du verre vers la silice..... - 71 -
- Figure 42 :** Images MEB (*vue en tranche*) d'une couche de silice de 220nm d'épaisseur déposée sur verre avant recuit (A) et après 2h à 650°C (B). - 73 -
- Figure 43 :** Profils SIMS de SiO₂ pour des couches de 150 nm d'épaisseurs dopées Al₂O₃ (gauche) ou pures (droite) pour différents temps de recuit à 650°C. Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes et les traits en pointillés vert correspondent à la position de l'interface avant le traitement thermique..... - 74 -

Figure 44 : Décalage de l'interface SiO₂/verre en fonction du temps de recuit à 650°C pour des couches de silice pures ou dopées Al₂O₃ déposées sur verre. - 74 -

Figure 45 : Profils SIMS de différents oxydes pour des couches de 150 nm d'épaisseurs dopées Al₂O₃ (gauche) ou pures (droite) pour différents temps de recuit à 650°C. Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes et les traits en pointillés vert correspondent à la position de l'interface avant le traitement thermique. - 76 -

Figure 46 : Profils SIMS de la **Figure 45** pour 60, 120 et 240 min de recuit à 650°C remis à l'échelle dans le cas d'un phénomène diffusif proportionnel à la racine carré du temps. La position x_i correspond à la position de l'interface avant le recuit (145 nm de profondeur). Les concentrations en ordonnées sont données en % massiques d'oxydes. Recuits — 60 min, — 120 min, — 240 min. - 77 -

Figure 47 : Profils de diffusion de la silice simulés pour différents contrastes de viscosités entre la silice et le verre à 650°C après 1 heure. La position $x=0$ correspond à l'interface avant le recuit, les $x<0$ correspondent à la couche de silice et les $x>0$ correspondent au substrat de verre. - 81 -

Figure 48 : Profils de diffusion de la silice simulés pour différents temps de traitement thermique en prenant un contraste de viscosités entre la silice et le verre de 10^3 à 650°C. La position $x=0$ correspond à l'interface avant le recuit, les $x<0$ correspondent à la couche de silice et les $x>0$ correspondent au substrat de verre. Les temps sont exprimés en heures. - 81 -

Figure 49 : Diffusivités de l'interface (paramètre A dans la modélisation $d = A(t - t_0)$ de la **Figure 44**) en fonction du contraste de viscosités silice/verre. Les points expérimentaux sont donnés avec les carrés noirs et la courbe en pointillés noirs correspond à la diffusivité théorique de l'interface selon le modèle de Crank. Les flèches rouges indiquent que le modèle sous-estime la vitesse de décalage de l'interface observée expérimentalement pour les couches de silice contenant le moins d'alumine. Les droites en pointillés verts sont simplement des guides pour l'œil afin de pouvoir lire un contraste de viscosités silice/verre plus proche de la réalité dans nos échantillons, par rapport à ceux que nous avons utilisés pour simuler les profils de la **Figure 47**. - 82 -

Figure 50 : Profils SIMS d'une couche de silice dopée 4% Al₂O₃ (% masse) de 150 nm d'épaisseur (avant recuit) après 4h de traitement thermique à différentes températures. La zone en orange sur les profils correspond au décalage de l'interface SiO₂/verre. - 83 -

Figure 51 : A – Profil SIMS d'une couche de silice dopée alumine après 4h à 650°C correspondant aux profils de concentrations B à E tracés dans l'espace des compositions. L'interface avant le recuit se situe à 145 nm environ. Les couleurs permettent uniquement de repérer les zones correspondantes sur le profil SIMS. Les alcalino-terreux CaO et MgO ont été regroupés pour permettre une visualisation en 3D. K₂O, en très faibles quantités n'est pas représenté ici. Les représentations B et C ne font pas apparaître Na₂O mais Al₂O₃ et les représentations D et E font apparaître Na₂O au lieu d'Al₂O₃ afin de visualiser l'ensemble du profil de concentration dans toutes les directions de l'espace des compositions. - 85 -

Figure 52 : Variations de ΔG_m en fonction de la variation de l'entropie dépendante de la température, pour des températures basses T₁ et T₂ où l'entropie est minimum, et pour T₃ une température élevée où l'entropie est maximale. Inspiré du chapitre 4 du livre de D. R. Neuville et al. (2013). - 94 -

Figure 53 : Schématisation d'un dôme de démixtion dans un diagramme composition-température binaire (gauche) et évolution de l'enthalpie libre associée en fonction de la température (droite). Sont donnés sur les deux graphiques les points **A_n** et **B_n** permettant de construire la courbe de coexistence et les points **A'_n** et **B'_n** permettant de tracer la courbe spinodale. Inspiré du chapitre 4 du livre de D. R. Neuville et al. (2013) écrit par Sophie Schuller. - 96 -

- Figure 54** : Morphologies typiques obtenues après séparation de phases dans les liquides avec une microstructure interconnectée à gauche et des gouttelettes dans une matrice à droite. Tiré du rapport de stage de Quentin Hérault (2016). - 97 -
- Figure 55** : Séparation de phases dans un borosilicate de baryum massif présentant de la séparation de phases secondaire à l'intérieur des domaines riches en baryum. Image MEB.... - 97 -
- Figure 56** : Images MEB d'un borosilicate de baryum massif présentant des gouttelettes riches en BaO dans une matrice riche en SiO₂ pour différents temps de recuit à 1250°C. Le graphique de droite représente l'évolution du rayon des gouttes en fonction du temps de recuit à la puissance 1/3 pour trois températures : ▲ 1050°C - ■ 1150°C - ● 1250°C. (David Bouttes, 2014) - 100 -
- Figure 57** : Images de microtomographie X reconstruites du mûrissement à 1230°C de la phase riche en BaO dans un borosilicate de baryum massif (morphologie bicontinue). Le domaine percolant est représenté en jaune-vert et les objets isolés sont marqués en violet. Le graphique à droite représente l'évolution de la taille caractéristique de la microstructure en fonction du temps de recuit pour différentes températures. (David Bouttes, 2014; David Bouttes et al., 2015) - 101 -
- Figure 58** : *Gauche* - Images de microtomographie X reconstruites du mûrissement à 1130°C de la phase riche en BaO, dans un borosilicate de baryum massif (morphologie bicontinue) montrant de la fragmentation. Le domaine percolant est représenté en jaune-vert et les objets isolés sont marqués en violet..... - 102 -
- Figure 59** : Images TEM de couches minces de verre de composition SiO₂-BaO de 100nm d'épaisseur après irradiation in-situ avec le faisceau d'électrons à 75 keV (4% et 16% BaO) ou 100 keV (12% BaO). (Seward et al., 1968)..... - 104 -
- Figure 60** : Images MEB de couches minces de composition Na₂O-B₂O₃-SiO₂ après traitement thermique à 710°C (a) 5 min, (b) 30 min et (c) 120 min et attaque acide. Les images (d) et (f) sont des vues en tranche des échantillons (a) et (c) respectivement. (Aytug et al., 2015)..... - 105 -
- Figure 61** : images MEB après attaque acide de films de 30 µm d'épaisseur de composition SiO₂-Na₂O-B₂O₃ déposés par spray, montrant l'évolution de la structure en fonction du temps de recuit et de la température. La barre d'échelle correspond à 500 nm sur toutes les images. (Hwang et al., 2013)..... - 106 -
- Figure 62** : Simulations numériques du phénomène de séparation de phases dans des couches SiO_x conduisant à la formation d'une phase riche en silicium, en fonction de l'épaisseur h de la couche et du temps de recuit de gauche à droite. (Roussel et al., 2013) - 107 -
- Figure 63** : Simulation Cahn-Hilliard de la démixtion d'un film mince selon un mécanisme de SDSD modélisant l'évolution du phénomène en fonction du temps de gauche à droite. Une vue en tranche en donnée en haut et une coupe horizontale au cœur du film est représentée en bas pour chaque temps de simulation. La phase mouillant préférentiellement les interfaces est représentée en jaune et légèrement transparente sur les vues en tranches pour des questions de visibilité. (Carmack & Millett, 2015) - 109 -
- Figure 64** : Schéma de la première voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates en travaillant dans le système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃..... - 112 -
- Figure 65** : Diagramme de phase du système ternaire SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ en poids d'oxydes. Agrandissement du côté riche en silice. Les isothermes des limites des lacunes de miscibilité, calculés avec le logiciel Factsage® dans le système massif, sont données en traits colorés pour trois températures. Sont également représentées à titre d'exemple deux lignes d'interconnexion de la séparation de phases « tie-line » (●--●) pour montrer leur orientation parallèle au bord du diagramme de phase. La droite représentant les compositions avec un ratio atomique Na/Al=1,5 est également ajouté sur le graphique (---). - 112 -

Figure 66 : Schéma de la seconde voie envisagée pour obtenir de la séparation de phases dans des couches minces de silicates en travaillant dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ - 113 -

Figure 67 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$. Les concentrations des oxydes sont données en pourcentages massiques. Les isothermes des limites de la lacune de miscibilité dans le système massif sont données en traits orange pour différentes températures. Les trois compositions étudiées par la suite sont également représentées. Diagramme de phase tiré de la thèse de David Bouttes (David Bouttes, 2014)..... - 114 -

Figure 68 : Images MEB des verres massifs utilisés pour la fabrication des cibles. La phase claire sur les images est la phase riche en baryum et la phase sombre correspond à celle riche en silice. A- composition Vg, B- composition Ba1070°C, C- composition Bo1..... - 115 -

Figure 69 : Photos des différentes étapes de la préparation des cibles de verre de 50mm de diamètre : A- carottes de verre \varnothing : 70mm après élaboration B- découpe de tranches de \varnothing : 50mm C- Polissage 2 faces jusqu'à épaisseur 2mm et collage à l'indium sur une plaque de cuivre épaisseur 1 mm (gauche). - 116 -

Figure 70 : Cible de verre de 100 mm de diamètre : A- fabriquée à partir de quatre $\frac{1}{4}$ de disques épaisseur 5,5mm, B- collés sur une plaque de cuivre de 1mm d'épaisseur. - 117 -

Figure 71 : Images en microscopie optique d'une couche mince de verre Vg déposée uniquement sous plasma d'argon après stockage des échantillons plusieurs semaines. Des défauts peuvent être observés que ce soit avant recuit (A) ou après recuit par exemple 2h à 950°C (B). - 118 -

Figure 72 : Profil SIMS d'une couche de verre Vg de 60 nm d'épaisseur déposée sur wafer de Si dans le bâti MISSTIC à 40W (cible \varnothing : 50 mm) après une pré-pulvérisation de 15 minutes. Plasma Ar= 40sccm (cm^3/min), à une pression de 2 μbar dans la chambre..... - 120 -

Figure 73 : Evolution du potentiel de la cible de verre Vg (\varnothing : 100mm) lors du dépôt à 300W en mode RF sur le bâti MOSAIC. Plasma Ar= 30sccm - O_2 = 10 sccm, à une pression de 4 μbar dans la chambre. - 120 -

Figure 74 : Profil SIMS d'une couche de verre Vg de 100 nm d'épaisseur déposée sur wafer de Si dans le bâti MOSAIC à 300W (cible \varnothing : 100 mm) après 35 minutes de pré-pulvérisation. Plasma Ar= 30sccm - O_2 =10sccm, à une pression de 4 μbar dans la chambre..... - 121 -

Figure 75 : profils en épaisseur des couches de verre Vg en fonction du diamètre de la cible utilisée. Mesures effectuées au profilomètre pour une couche déposée sur le bâti MISSTIC (cible 2" - 70W - Ar=30 sccm - O_2 =10 sccm - P =2 μbar), et deux couches déposées sur le bâti MOSAIC (cible 4" - 300W - Ar=30 sccm - O_2 =10 sccm - P = 4 μbar) en position de dépôt standard ou avec le substrat éloigné de la cible de 40 mm supplémentaires..... - 122 -

Figure 76 : Images MEB du verre massif Ba1070°C utilisé comme étalon pour la quantification des couches minces $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ par microsonde électronique..... - 126 -

Figure 77 : Images MEB avant (A) et après (B) traitement thermique 2h à 950°C d'une couche de verre de composition Vg. Le défaut présent sur l'image -A- permet uniquement de s'assurer que le faisceau d'électron est bien focalisé à la surface de l'échantillon lors de l'acquisition de l'image..... - 127 -

Figure 78 : Images MEB prises au même endroit d'une couche mince de composition Ba1070°C après recuit à 1h à 950°C : A- avec le détecteur d'électrons secondaires et B- avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés..... - 128 -

Figure 79 : Images obtenues après chaque étape du traitement d'image : A- image MEB originale, B- après filtrage des hautes fréquences par transformée de Fourier, C- après suppression de certains niveaux de gris et augmentation de l'intensité des autres niveaux, D-

après augmentation adaptative du contraste, E- après binarisation, F- image originale avec tracé du contour des objets obtenus par la binarisation. - 130 -

Figure 80 : Images AFM d'une couche de silice de 250 nm dopée 4% Al_2O_3 (en masse) réalisées : A- après traitement thermique 2h à 650°C, B- après traitement thermique 1h à 650°C et attaque acide HF/ HNO_3 (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur wafer de silicium, C- après traitement thermique 1h à 650°C et attaque acide HF/ HNO_3 (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur verre et D- après traitement thermique 2h à 650°C et attaque acide HF/ HNO_3 (immersion 2 min – solution diluée 1/6) pour une couche déposée sur verre. - 134 -

Figure 81 : Images AFM d'une couche de silice 250 nm dopée 4% Al_2O_3 (en masse) réalisées après traitement thermique et attaque acide HF/ HNO_3 . Deux tailles d'images sont données pour chaque durée de recuit 2h ou 4h à 650°C. - 136 -

Figure 82 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ en poids d'oxydes calculés avec le logiciel Factsage® dans le système massif. Agrandissement du côté riche en silice. Les deux lacunes de miscibilité sont données pour 650°C. Le trait rouge représente la droite sur laquelle se situent les compositions des couches de silice après traitement thermique en raison de la diffusion du sodium jusqu'à atteindre un rapport Na/Al proche de 1,5. - 139 -

Figure 83 : Images MEB d'une couche de verre de composition Vg de 45 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique : A- 0,5h, B- 1h, C- 2h, D- 8h et E- 16h à 950°C. - 142 -

Figure 84 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO pour les différents temps de recuit. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps. Sont représentés sous forme de boîte à moustache la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—). - 143 -

Figure 85 : Taux de couverture de la surface des échantillons par des gouttelettes de la phase riche en baryum en fonction du temps de recuit à 950°C obtenu après traitement des images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps. - 143 -

Figure 86 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO en fonction du temps de recuit (min) en échelle log-log. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 83** pour chaque temps. Sont représentés : la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—). - 143 -

Figure 87 : Images MEB d'une couche de verre de composition Vg de 70 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après un traitement thermique de 2h à différentes températures : A- 650°C, B- 750°C, C- 850°C et D- 950°C. - 145 -

Figure 88 : Evolution du diamètre des gouttelettes riches en BaO en fonction de la température. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 87** pour chaque température. Sont représentés sous forme de boîte à moustache la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—). - 146 -

Figure 89 : Evolution de la densité de gouttelettes riches en BaO en fonction de la température. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 87** pour chaque température. Sont représentés sous forme de boîte à moustache la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (—), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (—). - 146 -

Figure 90 : Evolution du diamètre des gouttelettes de la phase riche en baryum en fonction de l'inverse de la température en échelle semi-logarithmique. La modélisation des points expérimentaux est donnée par la droite en traits pointillés. - 146 -

Figure 91 : Images en microscopie électronique d'une couche de verre de composition Vg de 110 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement

thermique 30 minutes à 950°C : A- vue en tranche prise en MET (champ clair) après préparation d'une lame FIB, B- vue de la surface du même échantillon prise en MEB à la même échelle.. - 148 -

Figure 92 : Images en microscopie électronique d'une couche de verre de composition Vg de 80 nm d'épaisseur (après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 16 heures à 950°C : A- vue en tranche prise en MET (champ clair) après préparation d'une lame FIB, B- vue de la surface du même échantillon prise en MEB à la même échelle. On constate que l'épaisseur de la couche après 16h à 950°C est bien supérieure aux 80 nm déposés au départ en raison d'une oxydation très probable du substrat de silicium en SiO₂ qui interagit avec la couche .
..... - 149 -

Figure 93 : Images MEB de couches de verre de composition Vg déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C pour différentes épaisseurs avant recuit : A- 20 nm, B- 45 nm, C- 80 nm et D- 115 nm. - 150 -

Figure 94 : Evolution de la densité de gouttelettes riches en BaO en fonction de l'épaisseur des couches de verre avant le traitement thermique. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 93** pour chaque épaisseur. Sont représentés la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (---), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (---)..... - 151 -

Figure 95 : Evolution de la taille caractéristique des gouttelettes riches en BaO en fonction de l'épaisseur des couches de verre avant le traitement thermique. Statistique obtenue après traitement de 10 images similaires à celles de la **Figure 93** pour chaque épaisseur. Sont représentés la médiane (—), les 1^{er} et 3^{ème} quartiles (---), les 1^{er} et 9^{ème} déciles (---)..... - 151 -

Figure 96 : Images MEB de couches de verre de composition Bo1 déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C pour deux épaisseurs différentes avant recuit : A- 100 nm, B- 1000 nm..... - 152 -

Figure 97 : Images MEB (vue en tranche) d'une couche de verre de composition Bo1 d'épaisseur 1000 nm déposée sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 2h à 950°C. Échantillon identique à celui de la **Figure 96-B**. - 153 -

Figure 98 : Images MEB de couches de verre de différentes compositions déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique à 950°C : A- verre Vg 115 nm - recuit 30 minutes, B- verre Bo1 100 nm - recuit 120 minutes et C- verre Ba1070°C 135 nm - recuit 30 minutes. La longueur de la barre d'échelle est identique pour les trois images et permet donc de se rendre compte de la différence de taille entre les objets. - 156 -

Figure 99 : Images MEB d'une couche de verre Bo1 (épaisseur 100 nm avant recuit) et d'une couche de verre Vg (épaisseur 115 nm avant recuit) déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique à 5 minutes ou 2 heures à 950°C. - 157 -

Figure 100 : Images MEB de couches de verre de composition Ba1070°C (épaisseurs 45 nm ou 135 nm avant recuit) déposées sur le bâti MISSTIC à 70W, après traitement thermique 15, 30 ou 60 minutes à 950°C. - 158 -

Figure 101 : Images MEB vue du dessus et inclinée (angle 15°) d'une couche de verre de composition Vg (épaisseur 115 nm après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W. Recuit 30 min à 950°C. - 161 -

Figure 102 : Images MEB vue du dessus et inclinée (angle 15°) d'une couche de verre de composition Ba1070°C (épaisseur 135 nm après dépôt) déposée sur le bâti MISSTIC à 70W. Recuit 30 min à 950°C..... - 161 -

Annexe B : Table des Tableaux

- Tableau 1** : Composition du substrat de verre Planiclear® en poids d'oxydes (%).- 32 -
- Tableau 2** : Récapitulatif des conditions de dépôts des couches de silice en fonction des bâtis de pulvérisation utilisés à Saint-Gobain Recherche. Les cibles Si : Al sont dopées 8% en masse..- 36 -
- Tableau 3** : Récapitulatif des éléments suivis lors des analyses SIMS et leurs facteurs de sensibilité RSF calculés dans les conditions standards d'analyses données **partie 1.2.4.1.**- 43 -
- Tableau 4** : Concentrations (% en poids d'oxydes) en SiO₂, Al₂O₃ et Na₂O mesurées dans une couche de silice dopée Al₂O₃ de 250 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique après traitement thermique 1h à 650°C, mesurées pour un même échantillon par SIMS, XPS et EPMA.....- 44 -
- Tableau 5** : Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice dopée 2,4% Al₂O₃ (en mol) de 150 nm d'épaisseur déposée sur un verre plat silico-sodocalcique - avant et après traitement thermique. Echantillons identiques à ceux des profils SIMS de la **Figure 19**. L'épaisseur de la couche de silice estimée lors des analyses ERDA pour obtenir une concentration atomique en hydrogène est de 135 nm. (Ribard & Guegan, 2017)- 48 -
- Tableau 6** : Concentrations en Na₂O (% massiques) à l'équilibre dans une couche de silice de 150 nm d'épaisseur dopée Al₂O₃ (4% masse) en fonction de la température du traitement thermique. Les valeurs correspondent à la concentration moyenne mesurée sur les profils SIMS de la **Figure 24** entre 40 et 120 nm de profondeur.- 55 -
- Tableau 7** : Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice pure ou des couches de silice dopées Al₂O₃ (en mol) déposées sur un verre plat silico-sodocalcique - avant traitement thermique.....- 60 -
- Tableau 8** : Récapitulatif des concentrations en Na₂O dans la silice en fonction de la teneur du dopage en Al₂O₃, obtenues grâce aux mesures SIMS ou aux calculs thermodynamiques.- 63 -
- Tableau 9**: Dosage du proton par mesures ERDA sur une couche de silice pure ou des couches de silice dopées Al₂O₃ (en mol) déposées sur un verre silico-sodocalcique - mesures effectuées avant traitement thermique et après 30 min à 650°C.....- 68 -
- Tableau 10** : Estimations de la viscosité à 650°C du substrat de verre et des couches de silice pures ou dopées alumine après diffusion des alcalins. Calculs effectués en utilisant la méthode Priven-2000 (Priven, 2004).....- 79 -
- Tableau 11** : Compositions massiques des verres utilisés comme cibles pour les dépôts par pulvérisation cathodique. Les compositions ciblées et dosées en chimie par voie humide sont reportées, ainsi que les T_g et T_{liq} estimées selon le modèle de Priven-2000 (Priven, 2004)...- 115 -

Tableau 12 : Récapitulatif des conditions de dépôts des couches de verre en mode RF en fonction du bâti de pulvérisation utilisé à Saint-Gobain Recherche..... - 123 -

Tableau 13 : Quantification des couches minces de verres Vg et Ba1070°C par microsonde électronique (EPMA). - 124 -

Tableau 14 : Compositions des verres (oxydes majoritaires uniquement) utilisés comme étalons en microsonde électronique, dosées en chimie par voie humide (% poids d'oxydes). - 125 -

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes concentrations et temps d'immersion dans la solution HF/HNO₃ testés sur une couche de silice de 250nm d'épaisseur dopée 4% (masse) Al₂O₃ déposée sur un verre silico-sodocalcique et recuite 2h, 4h ou 8h à 650°C. Le symbole ☑ indique qu'une texturation identique à celle de la **Figure 80-D** (pouvant correspondre à de la séparation de phases) est visible sur les images AFM. Le symbole ☒ indique qu'il n'est pas possible de distinguer de la séparation de phases après attaque acide, les images correspondant à celles de la **Figure 80-C**. - 135 -

Tableau 16 : Récapitulatif des différentes conditions de dépôt testées (bâti utilisé VMAG ou MOSAIC et pressions dans la chambre) pour des couches de silice de 250 nm d'épaisseur dopées 4% (masse) Al₂O₃ déposées sur un verre silico-sodocalcique. Différents traitements thermiques à 650°C entre 30 minutes et 16h sont effectués avant d'attaquer les échantillons en les immergeant 2 minutes dans la solution HF/HNO₃ diluée au 1/6. Le symbole ☑ indique qu'une texturation identique à celle de la **Figure 80-D** (pouvant correspondre à de la séparation de phases) est visible sur les images AFM. Le symbole ☒ indique qu'il n'est pas possible de distinguer de la séparation de phases après attaque acide, les images correspondant à celles de la **Figure 80-C**. - 137 -

Annexe C : Script Python utilisé pour le traitement d'images

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Mar 17 17:29:00 2016
@author: Quentin Hérault
"""

# Importation des modules nécessaires au traitement
from skimage import io
import matplotlib.pyplot as plt
from skimage.filters import threshold_otsu, threshold_adaptive, rank
from skimage import segmentation
from skimage import morphology
from skimage import measure
from skimage import exposure
from tkinter import filedialog
import tkinter
import numpy as np
import os
import ntpath
import copy
import PIL
import random
import math
import scipy

# Création d'un explorateur de document pour ouvrir les images
fenetreune=tkinter.Tk()
you=tkinter.Label(fenetreune,text='Fichier selectionne, cliquez sur la croix rouge')
tkinter.Label.pack(you)
```

Ouverture de l'image et stockage de ses caractéristiques : nom, dossier

```
nomdufich=filedialog.askopenfilename(parent=fenetreune,title="Selectionnez le fichier")
str(nomdufich)
nom=ntpath.basename(nomdufich)
fich=ntpath.dirname(nomdufich)
nom=nom[:-4]
str(nom)
nomdufichier=nomdufich[:-4]
doss=nomdufichier[-7:]

if os.path.exists(fich+'/' +doss) is False:
    os.mkdir(fich+'/' +doss)
fenetreune.mainloop()
```

Entrée du grossissement utilisé sur le MEB afin de calculer automatiquement la mise à l'échelle

```
fenetredeux=tkinter.Tk()
value=tkinter.StringVar()
s=tkinter.Spinbox(fenetredeux, from_=200, to=10000,textvariable=value)
t=tkinter.Label(fenetredeux,text=
    ('Selectionnez le grossissement en nm puis cliquez sur la croix rouge'))
tkinter.Label.pack(t)
tkinter.Spinbox.pack(s)
fenetredeux.mainloop()

t=value.get()
gro=int(t)
```

Création d'une liste de noms de fichier afin de stocker tous les noms des images utilisées dans le traitement

```
Anafile=[ ]
Anafile.append(nom+'.TIF')
```

*# Balayage du dossier avec une boucle **if** pour trouver toutes les images ayant le même grossissement que l'image choisie au départ et afin de les utiliser également dans le traitement*

```
for file in os.listdir(fich):
    if file.endswith('.TIF'):
        filec=file[:-4] # on enlève le .TIF
        if file[:-4]!=nom and filec[-6:]==nom[-6:]:
```

Anafile.append(**file**)

Création des listes de données caractéristiques qui vont être remplies

diametre=[]

taillec=[]

listcov=[]

densit=[]

Création de tous les dossiers nécessaires pour le classement des données

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Statistiques') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Statistiques')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Diametres') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Diametres')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Tailles caracteristiques') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Tailles caracteristiques')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Couverture') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Couverture')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Densite') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Statistiques/Densite')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Images') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Images')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Histogrammes') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Histogrammes')

if os.path.exists(fich+'/' +doss+'/Boites') **is** False:

os.mkdir(fich+'/' +doss+'/Boites')

On crée une boucle de traitement d'image qui va binariser l'image, mesurer les caractéristiques des objets détectés et enfin récupérer ces données

def traitement_image(img,nomimg,nomimgb,nomimgc):

On rogne l'image en supprimant la barre de caractéristiques du MEB, mais on conserve une copie pour mesurer l'échelle du grossissement

barre=copy.deepcopy(img)

img=img[:946]

plt.matshow(img, cmap='gray')

On sauvegarde l'image pour pouvoir la comparer à la binarisation à la fin du traitement

io.imsave(nomimg,img)

On effectue la transformée de Fourier des niveaux de gris de l'image

```

C=scipy.fftpack.fft2(img)
C=scipy.fftpack.fftshift(C)
m=C.shape[0]
n=C.shape[1]

```

On crée la matrice pour pouvoir conserver les basses fréquences qui sont au centre de la matrice C

```

d0=15
A=np.ones((m,n))
for i in range(1,m):
    for j in range(1,n):
        r1=(i-m/2)**2+(j-n/2)**2
        d1=math.sqrt(r1)
        if d1>d0:
            A[i,j]=0

```

Multiplication des matrices

```
Conv=A*C
```

Mesure de la valeur absolue de la TF pour pouvoir regarder les images

```

F=np.abs(C)
F=np.log(F)
plt.matshow(F, cmap='gray')

```

TF inverse pour retourner à l'image filtrée

```

D=scipy.fftpack.ifft2(Conv)
D=np.real(D)
D=np.abs(D)
plt.matshow(D)

```

Augmentation de l'intensité de l'image

```

p2, p98 = np.percentile(img, (2, 98))
E = exposure.rescale_intensity(D, in_range=(p2, p98))
plt.matshow(E)

```

Augmentation du contraste

```

G = exposure.equalize_adapthist(E, clip_limit=0.03)
plt.matshow(G, cmap='gray')

```

Seuillage, avec un seuil d'Otsu légèrement décalé (plus efficace)

```

seuil=threshold_otsu(G, nbins=256)
G=G>(seuil+0.2)

```

```

plt.imshow(G, cmap='gray')
plt.show()

# Calcul du taux de couverture des objets et son stockage dans la liste
cov=0
for i in range(0,len(G)):
    for j in range(0,len(G[i])):
        if G[i][j]==True:
            cov=cov+1
tc=cov/(1024*947)*100
listcov.append(tc)

# On nettoie les contours des différents domaines
img_seg=segmentation.clear_border(G)

# On supprime les petits objets en choisissant le filtre 500 pixels
img_withoutsmall=morphology.remove_small_objects(img_seg, 500)

# On ferme les ponts entre les différents objets
element=morphology.disk(10)
img_binclosing=morphology.binary_closing(img_withoutsmall, selem=element)

# On dilate légèrement les objets pour réduire l'incertitude du traitement
element2=morphology.disk(5)
img_binclosing=morphology.dilation(img_binclosing, selem=element2,
                                out=None, shift_x=False, shift_y=False)

# On dessine les contours des objets obtenus sur l'image de départ afin de vérifier que la
segmentation est bonne
plt.matshow(img, cmap='gray')
plt.contour(img_binclosing,[0.5],linewidth=2)
plt.axis('off')
plt.figure
plt.savefig(nomimgc,dpi=500,format='png',bbox_inches='tight')

# Labélisation des objets obtenus pour préparer à la mesure
a=measure.label(img_binclosing)

plt.show()

# Calcul de l'échelle de l'image en mesurant les pixels de la barre
barre=barre[957:958,310:720]
c=0

```

```

for i in range(0,len(barre)):
    for j in range(0, len(barre[i])):
        if barre[i][j]==255:
            c=c+1
print(c)
miseechelle=gro/c

# Mesure de différents attributs de la labélisation a l'aide de la fonction mesure
proportions=measure.regionprops(a)

# Récupération de la position des centres
obj=[]
for prop in proportions:
    b=prop.centroid
    b=(round(b[0]),round(b[1]))
    obj.append(b)

# On récupère la densité d'objets (nombre d'objet sur la taille de l'image) en nm-2. /\ on
oublie les quelques objets sur les bords qui ont été supprimés
taille=(1024*miseechelle)*(946*miseechelle)
densite=len(obj)/taille
densit.append(densite)

# On trace l'image sur laquelle on insert les contours de segmentation afin d'en vérifier la
qualité
plt.matshow(img, cmap='gray')
plt.contour(img_binclosing, [0.5], linewidths=2)
plt.matshow(a)

# On trace une autre image avec uniquement les centres d'objets : image "im"
im=np.ones((946,1024))

# Elargissement de la taille des centres pour pouvoir les voir sur l'image "im"
liste=[-5,-4,-3,-2,-1,0,1,2,3,4,5]
for couple in obj:
    for i in liste:
        for j in liste :
            im[couple[0]+i][couple[1]+j]=0

# Enregistrement de l'image "im"
plt.matshow(im, cmap='gray')
plt.savefig(nomimg[:-4]+' centre.TIF',bbox_inches='tight',dpi=1200)

```

```

for props in proportions:
    i=round(miseechelle*props.equivalent_diameter,1)
    diametre.append(i)

for prop in proportions:
    j=prop.perimeter
    if j!=0:
        i=(miseechelle*prop.area*2)/j
        taillec.append(i)

for props in proportions:
    i=props.eccentricity
    excent.append(i)

```

Ouverture des fichiers nécessaires au stockage

Données générales

```
fichier=open(fich+'/' +doss+'/' +nom+' Donnees.txt','a')
```

Diamètres

```
stat=open(fich+'/' +doss+' /Statistiques/Diametres/a.txt','a')
```

Taille caractéristique

```
stat2=open(fich+'/' +doss+' /Statistiques/Tailles caracteristiques/b.txt','a')
```

Taux de couverture (pas besoin de sortir de diigramme)

```
stat4=open(fich+'/' +doss+' /Statistiques/Couverture/d.txt','a')
```

Densité d'objets

```
stat5=open(fich+'/' +doss+' /Statistiques/Densite/e.txt','a')
```

Traitement sur toutes les images dont le nom a été précédemment listé

```
for file in Anafile:
```

On lit l'image et on l'affiche

```
img=io.imread(fich+'/' +file)
```

```
nomimg=fich+'/' +doss+' /Images'+'/' +file
```

```
nomimgb=fich+'/' +doss+' /Images'+'/' +file[:-4]+' bis'+'.TIF'
```

```
nomimgc=fich+'/' +doss+' /Images'+'/' +file[:-4]+' ter'+'.TIF'
```

```
plt.matshow(img, cmap='gray')
```

```
traitement_image(img,nomimg,nomimgb,nomimgc)
```

```
diametre=np.array(diametre)
```

```
taillec=np.array(taillec)
```

```
listcov=np.array(listcov)
densit=np.array(densit)
```

Stockage diamètres

```
plt.hist(diametre , 20 ,facecolor='r')
plt.xlabel(r'$Diametre\des\objets\:(nm)$',fontsize=14)
plt.ylabel(r"$Nombre\d'objets$",fontsize=14)
plt.ylim(0,len(diametre))
plt.grid(True)
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /histogrammes'+ '/histogramme diametres.png', dpi=1200)
plt.show()

plt.boxplot(diametre)
plt.ylabel(r'$Diametre\des\objets\:(nm)$',fontsize=14)
plt.xlabel(r'$Ensemble\des\objets$',fontsize=14)
plt.tick_params(axis='x', which='both', bottom='off', top='off', labelbottom='off')
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /boites'+ '/boite des diametres.png',dpi=1200)
plt.show()

v=np.var(diametre)
ecty=np.std(diametre)
m=np.mean(diametre)
```

```
fichier.write('DIAMETRES\n')
for i in diametre:
    fichier.write(str(i)+' nm'+'\n')
    stat.write(str(i)+'\n')
fichier.write('\n')
fichier.write('Moyenne diametre = '+str(m)+' nm'+'\n')
fichier.write('Variance diametre = '+str(v)+' nm'+'\n')
fichier.write('Ecart-type diametre = '+str(ecty)+' nm'+'\n')
fichier.write('\n')
```

Stockage des tailles caractéristiques

```
plt.hist(taillec, 20, facecolor='b')
plt.xlabel(r'$Taille\caracteristique\:(nm)$',fontsize=14)
plt.ylabel(r"$Nombre\d'objets$",fontsize=14)
plt.ylim(0,len(taillec))
```

```

plt.grid(True)
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /histogrammes'+
           '/histogramme des tailles caracteristiques.png', dpi=1500)
plt.show()

plt.boxplot(taillec)
plt.ylabel(r'$Taille\ :caracteristique\:(nm)$',fontsize=14)
plt.xlabel(r'$Ensemble\ :des\ :objets$',fontsize=14)
plt.tick_params(axis='x', which='both', bottom='off', top='off', labelbottom='off')
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /boites'+ '/' +boite tailles caracteristiques.png', dpi=1200)
plt.show()

vt=np.var(taillec)
ett=np.std(taillec)
mt=np.mean(taillec)

fichier.write("TAILLE CARACTERISTIQUE\n")
for i in taillec:
    fichier.write(str(round(i,2))+ ' nm'+ '\n')
    stat2.write(str(round(i,2))+ '\n')
fichier.write('\n')
fichier.write('Moyenne taille carac = '+str(mt)+' nm'+ '\n')
fichier.write('Variance taille carac = '+str(vt)+' nm'+ '\n')
fichier.write('Ecart-type taille carac = '+str(ett)+' nm'+ '\n')
fichier.write('\n')

```

Stockage des taux de couverture

```

plt.hist(listcov, bins=20, range=(0,100) ,facecolor='r')
plt.xlabel(r'$Couverture\:(\%)$',fontsize=14)
plt.ylabel(r"$Nombre\ :d'images$",fontsize=14)
plt.ylim(0,10)
plt.grid(True)
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /histogrammes'+ '/' +histogramme taux de couverture.png'
           , dpi=1200)
plt.show()

plt.boxplot(listcov)
plt.ylabel(r'$Taux\ :de\ :couverture\:(\%)$',fontsize=14)
plt.xlabel(r'$Ensemble\ :des\ :objets$',fontsize=14)

```

```

plt.tick_params(axis='x', which='both', bottom='off', top='off', labelbottom='off')
plt.savefig(fich+'/' +doss+'/boites'+'/Taux de couverture.png', dpi=1200)
plt.show()

vlc=np.var(listcov)
ectlc=np.std(listcov)
mlc=np.mean(listcov)

fichier.write('TAUX DE COUVERTURE\n')
for i in listcov:
    fichier.write(str(i)+' nm'+'\n')
    stat4.write(str(round(i,3))+'\n')
fichier.write('\n')
fichier.write('Moyenne taux de couverture = '+str(mlc)+'%\n')
fichier.write('Variance taux de couverture = '+str(vlc)+'%\n')
fichier.write('Ecart-type taux de couverture = '+str(ectlc)+'%\n')
fichier.write('\n')

```

Stockage densité d'objets

```

plt.hist(densit, bins=40, range=(0,0.00015),facecolor='r')
plt.xlabel(r'$Densite\:(nm^{A. et al.})$',fontsize=14)
plt.ylabel(r"$Nombre\ :d'images$",fontsize=14)
plt.ylim(0,10)
plt.xticks(rotation=40)
plt.grid(True)
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /histogrammes'+'/histogramme densite.png', dpi=1200)
plt.show()

plt.boxplot(densit)
plt.ylabel(r'$Densite\:(nm^{-2})$',fontsize=14)
plt.xlabel(r'$Ensemble\ :des\ :objets$',fontsize=14)
plt.tick_params(axis='x', which='both', bottom='off', top='off', labelbottom='off')
plt.savefig(fich+'/' +doss+' /boites'+'/Densite.png', bbox_inches='tight', dpi=1000)
plt.show()

vd=np.var(densit)
ectd=np.std(densit)
md=np.mean(densit)

```

```
fichier.write("DENSITE D'OBJET\n")
for i in densit:
    fichier.write(str(i)+' nm-2'+'\n')
    stat5.write(str(i)+'\n')
fichier.write('\n')
fichier.write('Moyenne densite = '+str(md)+' nm-2'+'\n')
fichier.write('Variance densite = '+str(vd)+' nm-2'+'\n')
fichier.write('Ecart-type densite = '+str(ectd)+' nm-2'+'\n')
fichier.write('\n')
```

```
fichier.close()
stat.close()
stat2.close()
stat3.close()
stat4.close()
stat5.close()
```


Annexe D : Communications

Publication

“Aluminum-enhanced alkali diffusion from float glass to PVD-sputtered silica thin films”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. Journal of the American Ceramic Society. (Soumis)

“Interdiffusion between PVD-sputtered silica barrier layers and float glass substrate”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. (En cours de rédaction)

Présentations orales

- “Kinetics and mechanisms of network modifiers migration from glass substrates to silica thin films”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **EUROMAT 2015** (European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes) - Varsovie - Pologne - Septembre 2015.
- “Diffusion à la surface du verre”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **“Journées du verre” USTV 2015** (Union pour la Science et la Technologie Verrières) - Nice - France - Novembre 2015.
- “Diffusion and phase separation on glass surface”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **HTMC 2016** (High Temperature Materials Chemistry) - Orléans - France - Mars 2016.
- “Diffusion between Silica Thin Film deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Glass substrate during annealing at High Temperature”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **RSD 2016** (Fifteenth International Conference on Reactive Sputter Deposition) - Gent - Belgique - Décembre 2016.
- “Diffusion between Silica Thin Film deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Glass substrate during annealing at High Temperature”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **ICMCTF 2017** (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films) - San Diego - USA - Avril 2017.
- “Kinetics and mechanisms of phase separation in barium borosilicate glass thin films deposited by magnetron sputtering”. IT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **GOMD 2017** (Glass & Optical Materials Division Meeting) - Hawaï - USA - Mai 2017.

- “*Diffusion and phase separation in silicate thin films*”. JT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, S, Grachev, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **Journée Gay Lussac 2017 de Saint-Gobain** - Aubervilliers - France - Juillet 2017.

Posters

- “*Kinetics and morphology of phase separation in silicate thin films*”. JT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **University Days of Saint-Gobain** - France - Juin 2015.
- “*Diffusion et séparation de phases à la surface du verre*”. JT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. “**Journées du verre**” **USTV 2015** (Union pour la Science et la Technologie Verrières) - Nice - France - Novembre 2015. **1^{er} Prix du Poster**
- “*MISSTIC et la séparation de phases*”. JT Fonné et H. Montigaud. **Session poster 2015 à Saint-Gobain Recherche** - Aubervilliers - France - Décembre 2015.
- “*Kinetics and morphology of phase separation in silicate thin films*”. JT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. **Journée Gay Lussac 2016 de Saint-Gobain** - Aubervilliers - France - Juin 2016.
- “*Diffusion et séparation de phases à la surface du verre*”. JT Fonné, E, Burov, E, Gouillart, H, Montigaud, D, Vandembroucq. “**Journées du verre**” **USTV 2016** (Union pour la Science et la Technologie Verrières) - Bordeaux - France - Novembre 2016. **2^{ème} Prix du Poster**