Séparation de phase dans les couches minces de verre pour la nanostructuration de surface

Barbara Bouteille

▶ **To cite this version:**

Barbara Bouteille. Séparation de phase dans les couches minces de verre pour la nanostructuration de surface. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS249 . tel-03346050

HAL Id: tel-03346050
https://theses.hal.science/tel-03346050

Submitted on 16 Sep 2021

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

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

THÈSE DE DOCTORAT
SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité

Science des matériaux

École doctorale physique et chimie des matériaux

réalisée aux laboratoires

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS – Saint-Gobain
Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 CNRS – ESPCI Paris

présentée par

Barbara BOUTEILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse

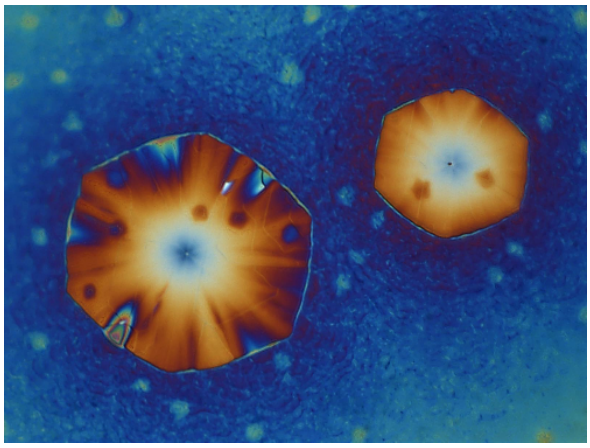
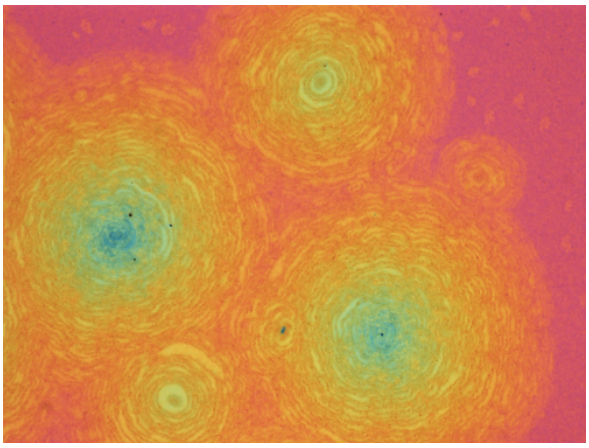
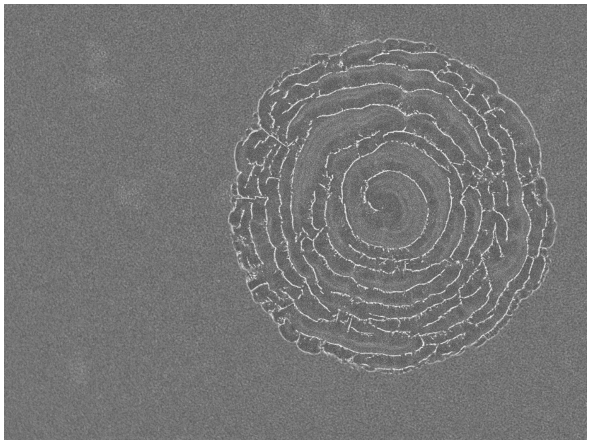
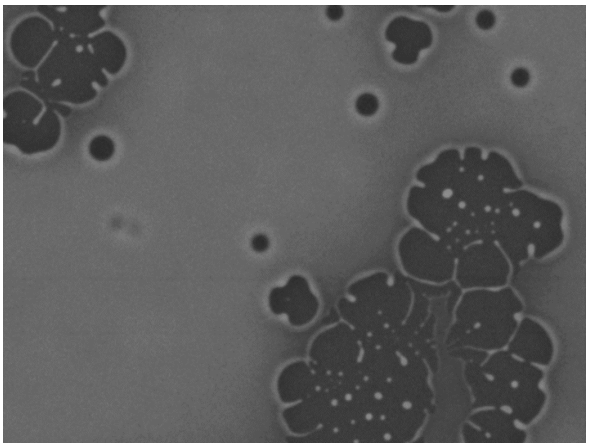
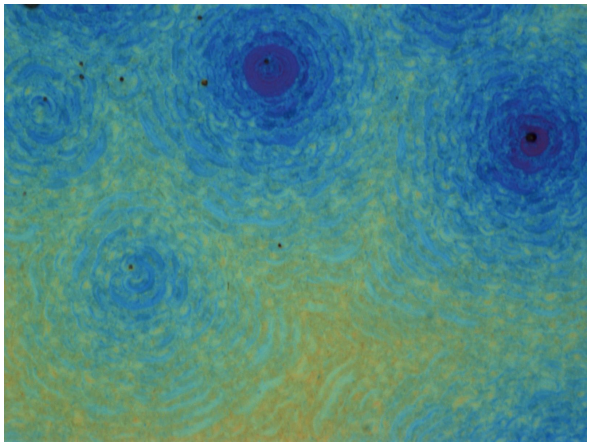
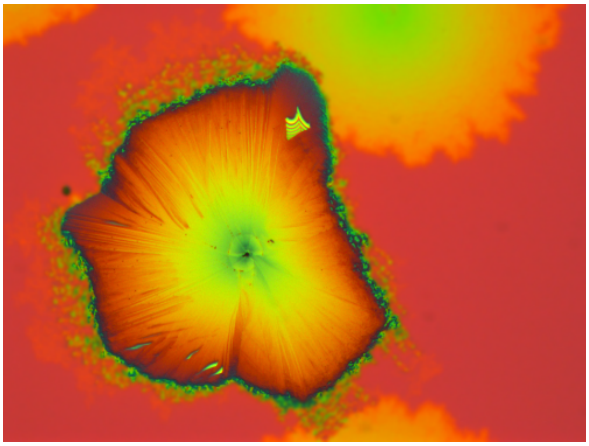
Séparation de phase dans les couches minces de verre pour la nanostructuration de surface

soutenue publiquement le 3 novembre 2020

devant le jury composé de :

M. Wilfried Blanc	Directeur de Recherche, INPHYNI	Rapporteur
M^{me} Annie Pradel	Directrice de Recherche, ICGM	Rapportrice
M. Yves Bréchet	Professeur, Saint-Gobain	Examinateur
M. Patrick Guenoun	Directeur de Recherche, LIONS	Examinateur
M. Geoffroy Prévot	Directeur de Recherche, INSP	Examinateur
M^{me} Sophie Schüller	Directrice de laboratoire, LDPV	Examinatrice
M^{me} Emmanuelle Gouillart	Ingénieure de Recherche HDR, SVI	Directrice
M. Damien Vandembroucq	Directeur de Recherche, PMMH	Co-directeur
M. Jean-Thomas Fonné	Ingénieur de Recherche, SGR Paris	Invité

Il ne faut jamais arrêter de poser des questions...
et le meilleur moyen c'est de continuer de s'émerveiller.

Remerciements

Ce manuscrit de thèse a été rédigé pendant le premier acte du confinement 2020 et la soutenance a eu lieu pour le deuxième acte. De nombreux acteurs méritent donc de chaleureux applaudissements pour m'avoir aidé à traverser cette période particulière.

Les établissements d'accueil

SVI et le PMMH pour leur accueil, ce sont deux laboratoires où les discussions sont toujours variées, divertissantes et constructives.

Saint-Gobain Research Paris pour le climat favorable aux thèses CIFRE et à la Recherche en générale. En particulier François Creuzet et Hélène Lannibois-Dréan pour le recrutement ; Yves Bréchet pour les discussions scientifiques et pédagogiques ; Isabelle et Isabelle pour l'organisation des évènements de vulgarisation. Le département d'élaboration du verre (EV) : Aurélie Ortiz, Corinne Claireaux, Erick Lamotte, Johnny Vallon, Franck Cotty, pour les équipements et les fusions. Le département dédié au couches minces (CM) : Michele Schiavoni, Denis Guimard, Jean-Thomas Fonné, Anne Lelarge, Benoit Louis, Nadia Zenid, Jean-Paul Rousseau, pour les équipements mais aussi le temps et les conseils. Le département de caractérisation (EMC2) : Corinne Papret, Lionel Homo, Sophie Brossard, Régine Faure, Thierry Cretin, Rémy Gronnwald, pour les analyses, l'accès au MEB et la disponibilité pour les conseils express. Nicolas Nadaud et Marion Ribeaudeau pour la découverte du monde des brevets et le dynamisme.

l'ANRT pour avoir subventionné cette thèse CIFRE, Sorbonne Université et l'ED397 pour la structure et les formations dispensées.

Les collaborateurs

Hervé Henry, PMC, pour la patience et les explications du principe des simulations à une novice un peu paniquée.

Pierre Jop, SVI, pour la patience de parler de modèle avec une novice un peu paniquée (oui même combat !), ainsi que tous les autres sujets de discussions en salle café autour de belles tasses et de caricatures aiguisées.

Bruno Bresson, SIMM, pour l'entraînement et les conseils sur les acquisitions AFM soignées.

Joseph Lautru et Renaud Podor, ICSM, pour la semaine de MEB *in-situ* du matin au soir, qui nous ont permis de belles avancées.

Julie Bourgon, ICMP, pour les expériences de TEM *in-situ*.

Jean-Philippe Banon, Langevin, pour les échanges sur l'optique des surfaces rugueuses.

Louise Daugas et Cédric Voulot, pour avoir accepté 6 mois de stage avec moi. Des félicitations spéciales pour Cédric d'avoir survécu aux rebondissements de 2020, bonne continuation. Des remerciements spéciaux pour Louise, le meilleur elfe de maison libre, pour tes travaux de stages rigoureux, tes data bien rangées, tes échantillons supplémentaires qui aurons tous servis (!) et ta bonne humeur. J'ai hâte de venir applaudir ta soutenance.

Ceux sans qui la rédaction confinée aurait été bien plus laborieuse, Marion pour la relecture minutieuse, Clément, Capucine, Ruma, Reda, Jo' et Elia pour vos centaines de messages et d'appels.

Les encadrants

Emmanuelle pour m'avoir initié à Python par le traitement d'image car c'était la bonne porte d'entrée pour moi, pour avoir eu la patience d'écouter mes plans A, B voire C, pour m'avoir fait confiance et m'avoir fait progresser, pour les conseils tous domaines confondus, pour le soutien sans faille même à distance et enfin pour être un modèle. Un très grand merci !

Damien pour l'impressionnante persévérance côté bonne humeur et soutien moral, pour les restaurants et le thé, pour les conseils de lectures en vue d'améliorer ma prose, pour les discussions vermiculaires autour de la science, des voyages, de la pédagogie, du gossip et de la cuisine.

Jean-Thomas pour avoir suivi la suite du projet, les cafés de remotivation et la rédaction des brevets. Hervé pour le soutien sur la caractérisation, sur mes lubies pour peaufiner les techniques, pour la mise en contexte et les croissants pendant les conférences, pour ta mémoire extraordinaire de toutes les études déjà faites à SGR. Katia et Iryna pour votre présence, votre soutien et vos idées.

Les gens

La famille et les amis de longue date François et Isabelle, Maryse, Patricia, Thaïs, pour avoir contribué à deux grandes passions le DIY et le chocolat, particulièrement utiles en thèse.

Les doctorants du PMMH toujours prêts à accueillir Casper : Reda, Manon, Mousse, Roméo, Bill, Valentin et les permanents qui ont toujours un mot gentil au passage José, Etienne, Evelyne, Sylvain, Philipe, Fred'.

Les amis d'études qui rédigeaient (ou non). Ceux de l'ESPCI Bibi, Fabien, Axel, Sarah, Julien, Anaëlle, Marie, Claire, Anne-Claire, Régis, Johanne, Jet, Yohann, Florian, Domitille, Bertille, JB, Noémie, mais aussi ceux du CEA, Valeriu, Sarah, Kera, ceux de SMNO, Claire et même des formations de l'ED, Gaëlle.

Bibi pour être toujours aussi attentionnée, pour toute cette complicité innée et acquise au fil des TPs, puis des week-end nippons, puis des brunch, goûter, resto. Merci pour tout !

Bien sûr « La famille SVI » ! Les aïeuls de la team Culbiture® Paul, Jean-Thomas, William, Corinne, Raphaël, les références, Colette, Maxime, Guillaume, les modèles Quentin et Quentin, les viking cuvée 2020 Sunniva et Justine, la relève Clément, Capucine, Kwami, Francesca, Sirine, Hamza, Maxime les bébés Amandine et Marie-Caroline. Deux mentions spéciales, pour les koburos Quentin et Driffa qui m'ont beaucoup (trop) entendu râler, et pour l'équipe des meilleurs stagiaires Louise, Lola, Erwan, Clara, Léo. Tous les autres membres du labo (et affiliés !) Jeff, Emmanuel, Valérie, Dejan, Fred, Mateo, Aurore, Pascal, Johan, Jérémy, Marc, Marion, Bruno pour les pique-niques, les mots-croisé, les pots de thèse, les concours gâteaux, les confetti, les cadeaux maison, les conférences, les repas russes, les mariages, les naissances, les photos, les randos, la plage, Bergen, Arca', Damgan...(liste non-exhaustive qui continuera j'espère à s'allonger)

Merci à ceux qui communiquent leur sourire sur le chemin ou dans les couloirs, qui sont là pour partager des chouquettes et du chocolat, qu'on peut retrouver autour d'un thé, d'un café ou d'un verre...bref tout ce qui a beaucoup manqué pendant le confinement ! Merci à ceux qui ont suivi les hauts et les bas, quelle que soit la fréquence, ceux qui ont soutenus, partagé, inspiré, proposé, corrigé. Merci à ceux qui se sont extasiés devant des photos (MEB, microscope, téléphone), devant des droites (!) ou devant des gifs. Un grand merci à tous pour vos discussions, aux sujets très, très variés, qui ont fait passer un peu trop vite ces trois années.

Introduction générale

Les couches minces sont aujourd'hui largement étudiées et utilisées, notamment dans les domaines des semi-conducteurs et de l'optoélectronique. Elles permettent par combinaison, ou superposition, de cumuler des propriétés optiques, mécaniques ou encore de conduction. Il est possible en microélectronique d'élaborer des matériaux par des procédés contrôlant très précisément, à la fois les compositions des couches minces, la taille et la géométrie des nanostructures. Par ailleurs, dans les domaines de l'énergie avec le photovoltaïque, ainsi que le bâtiment et ses vitrages, les couches minces sont un moyen d'apporter de nouvelles fonctionnalités au verre pour que les matériaux du futur soient durables et haute-performance (Figure 0.1). On peut citer les verres bas-émissifs [1], dont les couches minces d'argent améliorent l'isolation en empêchant les pertes thermiques dans l'infrarouge, les vitrages dynamiques électrochromes [2] qui contrôlent l'ensoleillement et se teintent sous tension, ou encore les vitres autonettoyantes [3] permettant la catalyse des pollutions. Dans tous les cas il est nécessaire de maîtriser finement les propriétés des couches minces à l'échelle de quelques nanomètres en épaisseur, et ce sur des surfaces de l'ordre du mètre carré.

a Vitrage bas-émissif Planitherm®

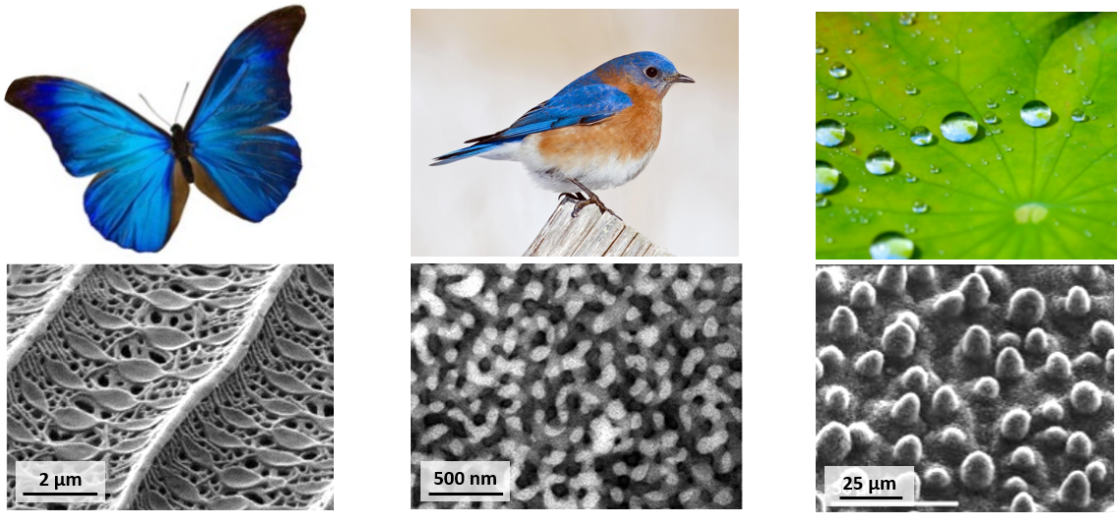
b Vitrage électrochrome SageGlass®

c Vitrage autonettoyant Bioclean®

Figure 0.1 Trois exemples de fonctionnalités obtenues grâce à des couches minces industrielles, issues des activités vitrage du Groupe Saint-Gobain.

La plupart de ces couches sont déposées sur le verre par pulvérisation cathodique magnétron, et par conséquent sont planes. Bien que les procédés de fabrication de nanostructures, comme la lithographie électronique, soient difficilement implémentables pour travailler sur de grandes surfaces, il serait intéressant d'utiliser des couches minces nanostructurées afin d'obtenir de nouvelles fonctionnalités. Pour réussir ce changement d'échelle, on peut se tourner vers une approche bio-inspirée et puiser dans les structures présentes dans la nature. On trouve alors des phénomènes physico-chimiques d'auto-organisation, de morphogénèse qui relèvent de la physique hors équilibre. Les nanostructures sont particulièrement étudiées, notamment pour leurs effets sur les propriétés optiques et leurs propriétés de mouillage. Par exemple, la rugosité de surface de l'ordre du micron procure une excellente hydrophobie chez de nombreux végétaux, dont l'exemple le plus connu est celui de la feuille de nénuphar (Fig. 0.2c). Les couleurs structurales

sont également à l'étude qu'elles soient irridescentes comme les ailes de papillons [4] (Fig. 0.2a) ou non comme les barbes de certains oiseaux [5] (Fig. 0.2b). Ce sont les tailles et l'organisation des structures qui permettent la réflexion, par diffraction ou diffusion de la lumière, et non des pigments. Les nanostructures photoniques amorphes sont assez répandues car ces assemblages non-cristallins ont la particularité d'être visibles de la même façon sous tous les angles [6, 7]. De plus, les propriétés finales sont plus robustes aux défauts tant que les tailles des structures aléatoires sont contrôlées. L'auto-organisation a parfois lieu par séparation de phase, comme chez certains insectes [8]. Cette dernière peut être vue comme une alternative à l'utilisation de pigments pour peu qu'on sache contrôler les tailles des domaines formés sur de grandes surfaces.



a Structure d'une aile de papillon Crédit : Stephan Borensztajn

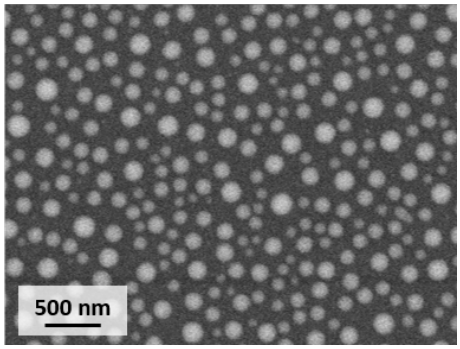
b Séparation de phase dans la barbe du merlebleu [5]

c Rugosité de surface du nénuphar [9]

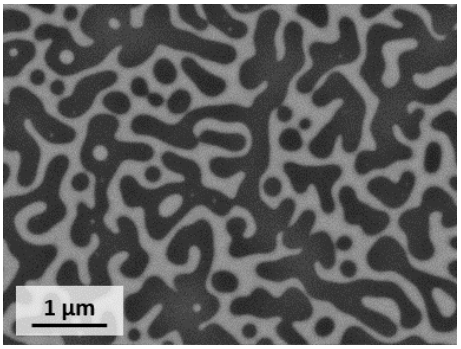
Figure 0.2 Trois exemples de nanostructures dans la nature donnant respectivement **a** des couleurs iridescentes, **b** des couleurs structurales non-iridescentes, **c** de l'hydrophobie.

La démarche suivie dans ce travail de thèse consiste à étudier la **séparation de phase dans les couches minces de verre comme moyen de nanostructuration de surface** : un procédé grande échelle donnant accès à des structures nanométriques contrôlées. On choisit le verre comme matériau d'étude car la thermodynamique de séparation de phase y est largement étudiée ; de plus la robustesse et la transparence permettent facilement de viser des applications. La stratégie expérimentale mise en œuvre est pertinente pour travailler sur de grandes surfaces et se décompose en trois étapes. L'élaboration des couches minces d'une centaine de nanomètres se fait par pulvérisation d'une cible de verre (pulvérisation cathodique magnétron sous vide) qui est le procédé de dépôt courant pour les vitrages industriels. Un traitement thermique, également adaptable sur des lignes de production, induit la séparation de phase liquide-liquide dans le verre. Puis une étape de dissolution par voie liquide est réalisée pour dissoudre l'une des deux phases et révéler les nanostructures. Dans la Figure 0.3 on peut voir les morphologies typiques, vermiculaires ou en gouttelettes disjointes, obtenues en couches minces et étudiées ici.

Ce projet, motivé par l'application, comporte une forte composante expérimentale pour la fabrication d'échantillons. Il a la particularité d'être aussi fondamental car pour maîtriser la morphologie et la taille des nanostructures nous avons cherché à comprendre la cinétique de croissance par **diffusion en milieu ultra-confiné**.



a Morphologie en gouttelettes, phase blanche disjointe



b Morphologie vermiculaire, deux phases interconnectées

Figure 0.3 Deux morphologies typiques obtenues par séparation de phase dans des couches minces de verre de l'ordre de 200 nm, images MEB.

Pour cela nous élaborons un **verre modèle**, un borosilicate de baryum, choisi pour son grand domaine d'immiscibilité donnant de la séparation de phase, mais aussi pour le contraste électronique apporté par le baryum. Cela permet, contrairement à beaucoup de systèmes, de s'affranchir de l'étape systématique de dissolution au cours de l'étude. Il est alors possible de distinguer directement les deux phases de verre par microscopie électronique à balayage (MEB) quelle que soit leur position dans la couche. En outre, ce contraste donne accès à des observations, uniques et précieuses, *in-situ* lors du traitement thermique.

La **géométrie 2D** est une autre caractéristique de nos systèmes modèles, car elle permet l'étude d'une monocouche d'hétérogénéités dans la couche mince. En évitant la superposition des objets, les tailles et les formes des structures deviennent représentatives. Afin d'extraire des données quantitatives, des outils numériques de traitement d'images ont été développés sous Python au laboratoire.

Cependant comme nous le verrons, la dépendance expérimentale entre la composition des couches minces, l'énergie de surface, l'épaisseur et le type de nucléation ne nous permettent pas toujours de trancher entre différentes hypothèses. Nous avons donc entrepris en complément un travail de **simulations** par champ de phase, en collaboration avec Hervé Henry au laboratoire PMC à Polytechnique. Grâce à cette combinaison de méthodes expérimentales et numériques, nous mettrons en évidence une cinétique de croissance anormalement lente par rapport au même système tridimensionnel, pilotée par l'ultra-confinement 2D du matériau.

Les trois morphologies différentes permises par la séparation de phase, trous, structures interconnectées et plots peuvent être formées à partir de couches minces de verre. Ce jeu d'échantillons particulièrement riche a donné deux axes d'applications : l'un sur les propriétés de diffusion de la lumière par les surfaces faiblement rugueuses et l'autre sur le démouillage d'argent sur surfaces nanotexturées.

En 2020 ce projet, issu des travaux de deux thèses précédentes, David Bouttes en 2014 [10] et Jean-Thomas Fonné [11] en 2017, reflète la collaboration de longue date entre trois acteurs : (i) Saint-Gobain Recherche, qui par la maîtrise des techniques industrielles de dépôt magnétron, a permis la mise en place d'un protocole robuste, (ii) le laboratoire Surface du Verre et Interfaces, qui étudie les phénomènes de surface et la nanostructuration, apporte l'expertise instrumentale et numérique pour les caractérisations, (iii) le laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes qui a les compétences en physique statistique hors équilibre.

Structure du manuscrit

Ce manuscrit est séparé en 2 parties principales. La première est orientée « matériau », elle se concentre sur la maîtrise de la composition des couches minces de verre pour obtenir grâce à la séparation de phase 3 systèmes aux nanostructures différentes. Le savoir-faire expérimental ainsi que la caractérisation et le traitement d'image permettent la compréhension physique des phénomènes de mûrissement dans la seconde partie. L'objectif est de savoir contrôler les tailles caractéristiques des morphologies obtenues. Enfin, une partie additionnelle très courte propose d'appliquer ces nanostructures pour la synthèse de nanoparticules par démouillage d'argent.

La première partie sur la **maîtrise des nanostructures** se décompose en trois chapitres. Tout d'abord le **Chapitre 1** présente le principe de la séparation de phase d'un point de vue thermodynamique, une introduction à la séparation de phase dans les verres massifs, ainsi que l'état de l'art sur les couches minces de verre. On insiste sur l'intérêt de contrôler la composition du système car différentes morphologies peuvent être obtenues, plutôt en gouttelettes ou sous forme d'un réseau interconnecté. Le **Chapitre 2** décrit le protocole expérimental, les étapes de pulvérisation magnétron de la couche mince de verre, le traitement thermique induisant la séparation de phase et la dissolution d'un des deux verres formés pour révéler les nanostructures. Deux types de microscopie sont utilisés pour la caractérisation de la morphologie, le MEB et l'AFM. Quant à la quantification de la composition du verre en couche mince, elle est présentée en détails **Chapitre 3**. En particulier la compréhension du facteur environnemental sur la chimie des couches minces a été déterminante pour obtenir *in fine* 3 compositions d'intérêt associées à 3 types de nanostructures : des trous, des surfaces rugueuses ou des plots.

La seconde partie concerne la **cinétique de séparation de phase en couches minces** ; elle est formée de 4 chapitres. Le **Chapitre 4** vient compléter l'état de l'art par l'étude du mûrissement des morphologies formées par séparation de phase, c'est-à-dire l'évolution temporelle des deux phases. On présente les études théoriques, numériques et expérimentales en milieu confiné issues de la littérature. Le **Chapitre 5** se concentre sur le mûrissement d'une assemblée de gouttelettes confinées en couche mince dans nos échantillons de verre. Afin de mieux appréhender les résultats de cette étude, des expériences numériques en 2D sont présentées dans le **Chapitre 6**. Ces simulations sur le modèle de Cahn-Hilliard explorent l'impact du confinement sur la croissance de gouttelettes. Pour finir, le **Chapitre 6**, s'intéresse au mûrissement de la morphologie interconnectée en couche mince et aux propriétés optiques des surfaces rugueuses obtenues.

La dernière partie, constituée du seul **Chapitre 8**, concerne l'application des nanostructures au démouillage d'argent. Le démouillage solide est une voie de synthèse de nanoparticules métalliques, compatible avec les procédés grandes surfaces. On utilise les surfaces texturées par séparation de phase possédant des trous de l'ordre de la centaine de nanomètres pour contrôler la taille des nanoparticules obtenues. Cet axe a récemment donné lieu à une demande de brevet.

On notera donc que l'**état de l'art** est réparti entre les Chapitres 1 et 4 afin que les parties 1 et 2 puissent se lire de manière quasi-indépendante. Le premier est centré sur la séparation de phase en fonction de la composition. Il décrit les matériaux, le verre et les procédés d'obtention de couches mince afin de comprendre l'intérêt du système modèle utilisé dans cette thèse. *L'objectif est de maîtriser le type de morphologie de nanostructures.* Le second chapitre s'intéresse par la suite à l'évolution temporelle de ces structures, aux processus physiques, la diffusion, l'hydrodynamique, les phénomènes d'interfaces. Il s'interroge sur le rôle du confinement à travers des études expérimentales et numériques. *L'objectif est de prédire et contrôler la taille des nanostructures.*

La **partie expérimentale** se trouve principalement Chapitre 2 pour le protocole de fabrication des échantillons, mais aussi chapitre 3 pour l'étude de la composition des couches minces. Par ailleurs on retrouvera la description des travaux numériques disséminée au début de chaque chapitre, car ce sont des notions spécifiques au chapitre où elles interviennent. Notamment le traitement d'image se trouve Section 5.1 pour la segmentation de gouttes sur des images MEB, et Section 7.1 pour l'analyse d'images MEB et AFM dans le cas de réseaux interconnectés. De plus, la description du code en langage C pour les simulations numériques est faite Section 6.1.

Bonne lecture !

Sommaire

Introduction **v**

I Fabrication et maîtrise de nanostructures à partir de couches minces de verre **1**

1 État de l'Art : séparation de phase **3**
1.1 Séparation de phase dans les liquides . . . 4
1.1.1 Origine thermodynamique . . . 4
1.1.2 Construction du dôme de démixtion . . . 5
1.1.3 Mécanismes de séparation de phase . . . 6
1.1.4 D'autres états d'équilibre . . . 8
1.2 Introduction aux verres . . . 9
1.2.1 Structure des verres . . . 9
1.2.2 Borosilicates et séparation de phase . . . 10
1.2.3 Diffusion et viscosité . . . 13
1.3 Couches minces de verres . . . 14
1.3.1 Techniques de dépôt de couches minces amorphes . . . 15
1.3.2 Séparation de phase dans les couches minces . . . 17

2 Méthodes expérimentales : Fabrication d'échantillons **23**
2.1 Description du protocole . . . 24
2.1.1 Stratégie expérimentale . . . 24
2.1.2 Étapes de fabrication d'échantillons . . . 26
2.2 Méthodes de caractérisation morphologique . . . 31
2.2.1 Microscopie électronique à balayage, MEB . . . 31
2.2.2 Microscopie à force atomique, AFM . . . 36

3 Maîtrise de la composition des couches minces **39**
3.1 Quantification de la composition . . . 40
3.1.1 SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy . . . 40
3.1.2 SIMS quantitatif . . . 41
3.2 Influence de l'atmosphère . . . 44
3.2.1 Acide borique . . . 44
3.2.2 Impact sur la composition . . . 45
3.2.3 Encapsulation . . . 47
3.2.4 Compositions atteintes en couche mince . . . 48
3.3 Trois compositions d'intérêt . . . 49
3.3.1 Nanostructures de type trous . . . 51

3.3.2 Nanostructures de type rugosité spinodale . . . 52
3.3.3 Nanostructures de type plots . . . 53

II Cinétique de séparation de phase en couches minces, expérimental et simulations 57

4 État de l'Art : cinétiques de mûrissement 59
4.1 Mûrissement en géométrie 3D . . . 60
4.1.1 Définition des interfaces . . . 60
4.1.2 Mûrissement diffusif $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$ . . . 62
4.1.3 Mûrissement hydrodynamique $\ell_c(t) \sim t$ . . . 64
4.1.4 Ingrédients physiques supplémentaires . . . 66
4.2 Mûrissement en géométrie confinée . . . 67
4.2.1 Systèmes d'étude . . . 68
4.2.2 Effets géométrique . . . 69
4.2.3 Effets d'interface . . . 71
4.2.4 Études sur les couches minces inorganiques . . . 73

5 Cinétique de séparation de phase en gouttes 77
5.1 Traitement d'image . . . 78
5.1.1 Étapes de segmentation . . . 78
5.1.2 Méthodes de binarisation . . . 79
5.1.3 Diagramme de Voronoï . . . 81
5.2 Cinétique de mûrissement en milieu confiné . . . 83
5.2.1 Cinétique lente . . . 83
5.2.2 Autosimilarité . . . 86
5.2.3 Impact de l'épaisseur . . . 89
5.3 Autres effets des interfaces . . . 91
5.3.1 Évaporation du bore . . . 91
5.3.2 Dilution de la composition . . . 92
5.3.3 Énergie de surface . . . 94

6 Expériences numériques 97
6.1 Simulations avec le modèle de Cahn-Hilliard . . . 98
6.1.1 Description du modèle . . . 98
6.1.2 Paramètres . . . 101
6.1.3 Traitement des données . . . 103
6.2 Effet de la distribution initiale . . . 104
6.2.1 Forme des germes . . . 104
6.2.2 Impact de l'organisation latérale . . . 105
6.2.3 Impact de la densité . . . 107
6.3 Effet de confinement . . . 108
6.3.1 Géométrie bulk et couche mince . . . 108
6.3.2 Nucléation hétérogène . . . 111
6.4 Modèle et perspectives . . . 113

7 Cinétique de séparation de phase spinodale, observations expérimentales 117
7.1 Traitement d'image . . . 118

7.1.1 MEB et longueurs caractéristiques latérales . . . 118
7.1.2 AFM et outils statistiques . . . 122
7.2 Cinétique de mûrissement spinodal en couche mince . . . 128
7.2.1 Croissance de la taille caractéristique : régime hydrodynamique . . . 128
7.2.2 Fragmentation . . . 129
7.3 Surfaces rugueuses spinodales . . . 130
7.3.1 Rugosité . . . 130
7.3.2 Impact de l'épaisseur . . . 134
7.3.3 Réponse optique . . . 136

III Applications de la texturation de surface 141

8 Démouillage d'argent sur surfaces texturées 143
8.1 Introduction au démouillage à l'état solide . . . 144
8.1.1 Mécanisme du démouillage solide . . . 144
8.1.2 Paramètres impactants . . . 145
8.1.3 Démouillage sur substrats texturés . . . 147
8.2 Protocole expérimental . . . 149
8.3 Distribution de nanoparticules sur substrat texturé . . . 150
8.3.1 Particules logées dans les trous . . . 150
8.3.2 Distribution bimodale des tailles de particules . . . 150
8.4 Contrôle de la taille des nanoparticules . . . 153
8.4.1 Influence de la taille de nanostructures . . . 153
8.4.2 Influence de l'épaisseur d'argent . . . 154

Conclusion 159

Annexes 165

A Scripts de traitement d'image 2D 167
A.1 Segmentation d'objets elliptiques aux bords diffus . . . 167
A.2 Segmentation de deux phases interconnectées . . . 170

B Compléments sur l'étude de la composition 173
B.1 Diagramme de séparation de phase . . . 174
B.2 Description détaillée d'un profil SIMS . . . 177
B.3 Expériences *in-situ* . . . 180

C Complément sur la morphologie gouttelettes 183

D Compléments sur les expériences numériques 187
D.1 Code en langage C . . . 187
D.2 Liste des simulations . . . 192
D.3 Résultats complémentaires . . . 193

E Compléments sur les surfaces rugueuses spinodales 197
E.1 Terminologie de l'indice de forme . . . 197
E.2 Effet de la taille de scan L . . . 198

E.3 Corrélation des longueurs caractéristiques 200
E.4 Mesures optiques définition des angles 201

Liste des références **203**

Première partie

Fabrication et maîtrise de nanostructures à partir de couches minces de verre

Chapitre 1

État de l'Art : la séparation de phase dans les couches minces de verres

Ce premier chapitre introduit quelques concepts sur la physique de la séparation de phase, puis se focalise sur la séparation de phase dans les verres, avant d'aborder la séparation de phase obtenue dans les couches minces. On s'intéressera tout d'abord à la description de la séparation de phase liquide-liquide dans les mélanges binaires d'un point de vue thermodynamique, et en particulier aux deux mécanismes de démixtion appelés nucléation-croissance et décomposition spinodale. Nous introduirons ensuite quelques éléments sur la structure des verres de silicates et parmi lesquels deux compositions de borosilicates attireront notre attention, le Pyrex® et le Vycor®. Dans ces deux verres industriels la structure résulte de la séparation de phase, ce qui apporte un intérêt applicatif. Enfin nous parcourrons les techniques de dépôt de couches minces de verres. La séparation de phase dans ces films minces est étudiée dans la littérature pour un large spectre de propriétés, en électronique, en optique ou encore en tant que matériau pour les batteries.

Sommaire du chapitre

1.1 Séparation de phase dans les liquides . . . 4
1.1.1 Origine thermodynamique . . . 4
1.1.2 Construction du dôme de démixtion . . . 5
1.1.3 Mécanismes de séparation de phase . . . 6
1.1.4 D'autres états d'équilibre . . . 8
1.2 Introduction aux verres . . . 9
1.2.1 Structure des verres . . . 9
1.2.2 Borosilicates et séparation de phase . . . 10
1.2.3 Diffusion et viscosité . . . 13
1.3 Couches minces de verres . . . 14
1.3.1 Techniques de dépôt de couches minces amorphes . . . 15
1.3.2 Séparation de phase dans les couches minces . . . 17

1.1 Séparation de phase dans les liquides

Les matériaux formant des verres sont liquides à haute température, même s'il s'agit parfois de liquides surfondus. On peut donc décrire les phénomènes d'immiscibilité dans les verres par la séparation de phase liquide-liquide. Cette section présente le vocabulaire essentiel mais pour un contenu plus complet on pourra consulter la référence classique pour les verres d'oxydes, Mazurin et Porai-Koshits [12], plus récemment, le chapitre rédigé par Sophie Schüller [13] dans le livre de l'USTV, ou encore en anglais le cours basé sur l'école d'été de l'ICG rédigé par María Jesus Pascual [14]. De manière plus générale, on retrouve les concepts de transitions de phases en physique statistique comme dans la revue de Bray [15].

1.1.1 Origine thermodynamique

Considérons un système binaire constitué de deux liquides, A et B, que nous voulons mélanger. Ces deux liquides peuvent être soit complètement miscibles, en toutes proportions à une température donnée, soit partiellement immiscibles dans une certaine gamme de composition. Le système tend à atteindre son équilibre thermodynamique en minimisant l'énergie totale. On peut alors décrire l'évolution d'un mélange en étudiant l'enthalpie libre G, appelée aussi énergie libre de Gibbs, telle que :

$$G = H - TS \tag{1.1}$$

Dans l'équation 1.1 on remarque la compétition de 2 termes : l'enthalpie H, qui caractérise les interactions entre atomes et la contribution entropique TS, qui représente le gain d'énergie lié à l'augmentation du désordre S, avec la température T.

On peut classiquement définir des grandeurs de mélange ΔG_m, ΔH_m et ΔS_m comme la différence entre l'état des corps purs avant mélange (Y_{tot}) et la solution une fois mélangée (Y_m).

$$\Delta G_m = G_m - G_{tot} = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{1.2}$$

Le terme d'entropie de mélange ΔS_m peut être décrit en fonction de la composition, c'est-à-dire des fractions molaires X_A et X_B des liquides A et B. En calculant le nombre de configurations microscopiques permises par le mélange on obtient l'équation 1.3 où R est la constante des gaz parfaits [16]. Ainsi le mélange est toujours favorable à l'augmentation du désordre d'où $-T\Delta S_m$ toujours négatif, Fig. 1.1.

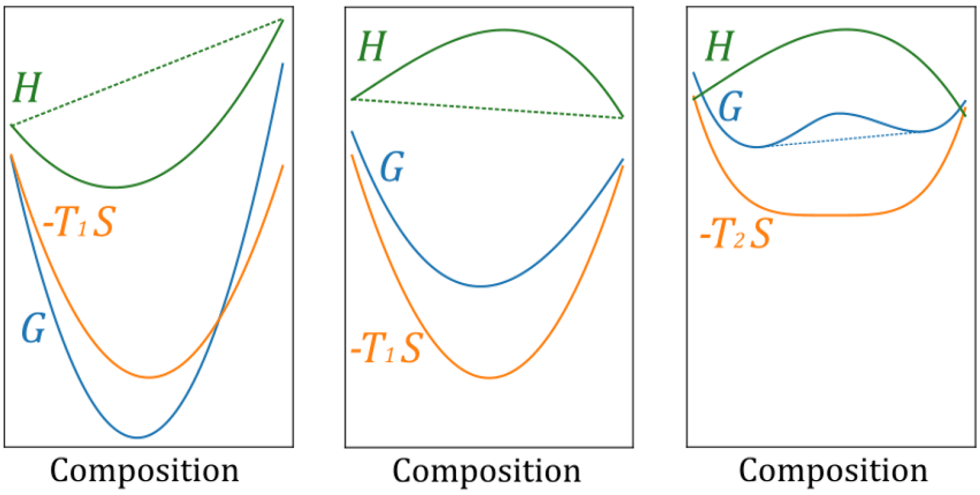
$$\Delta S_m = -R(X_A ln(X_A) + X_B ln(X_B)) \tag{1.3}$$

Plusieurs modèles sont possibles pour décrire ΔH_m en fonction de la composition. Dans le cas des solutions idéales, on considère qu'un composé A a une interaction indifférenciée avec ses voisins que ce soit une molécule B ou une molécule A. L'enthalpie est donc proportionnelle à la concentration et $\Delta H_m = 0$, représentée par une ligne pointillée sur les Figures 1.1 a et b. Un modèle plus complet est celui des solutions régulières qui prend en compte une force d'interaction Λ entre les liquides A et B (1.5), où Z est la coordinence, N_a le nombre d'Avogadro, E_{AA}, E_{BB}, sont les énergies d'interaction homonucléaire et E_{AB} l'énergie d'interaction hétéronucléaire.

$$\Delta H_m = \Lambda X_A X_B (1 + aX_A + bX_A^2 + ...) \tag{1.4}$$

$$\Lambda = -ZN_a(E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})) \tag{1.5}$$

Si les interactions hétéronucléaires sont plus fortes que les interactions homonucléaires, le cas est favorable au mélange. L'écart à l'idéalité se traduit par $\Delta H_m < 0$ et le mélange est exothermique



a $\Delta Hm \leq 0$ et $T = T_1$ **b** $\Delta Hm > 0$ et $T_1 \geq T_c$ **c** $\Delta Hm > 0$ et $T_2 < T_c$

Figure 1.1 Représentations schématiques des différents cas possibles de variation de ΔGm, **a-b** en fonction du signe de ΔHm, **b-c** en fonction de la température. La démixtion est possible quand ΔGm n'est pas convexe, lorsque à la fois l'enthalpie de mélange est défavorable et la température est insuffisante pour le mélange.

(Fig. 1.1 a). Au contraire si l'affinité entre les composés A et B est plus faible qu'entre AA et BB, Λ s'oppose à la miscibilité et $\Delta H_m > 0$. Le mélange est endothermique lorsque H est supérieure à la droite des solutions idéales (Figure 1.1 b).

C'est donc la compétition entre les convexités de H et TS qui définira la forme de G. La température joue un rôle important sur la démixtion et on peut définir une température critique T_c telle que :
– si $T > T_c$, l'énergie thermique est suffisante pour maintenir le mélange dans le système malgré $\Delta H_m > 0$, G ne possède qu'un minimum (Fig. 1.1 b),
– si $T < T_c$, 2 minima apparaissent pour G offrant au contraire au système la possibilité de se réarranger, c'est la séparation de phase (Fig. 1.1 c).

1.1.2 Construction du dôme de démixtion

Dans le cas où il existe de la séparation de phase ($\Delta H_m > 0$) il est possible de construire un diagramme de stabilité du mélange en fonction de la température et de la composition. Pour cela on décrit les points particuliers des variations de G et ce pour chaque température comme l'illustre la Figure 1.2. On remarque que dans la Figure 1.1 c, les deux minima de G n'atteignent pas les mêmes niveaux d'énergie et partagent des tangentes communes, représentées par une ligne pointillée. Pour simplifier la description et les schémas dans la suite, on peut effectuer un changement de variable en soustrayant l'équation de cette droite, les deux minima sont considérés à la même énergie comme sur la Figure 1.2.
– l'équation $\dfrac{d\Delta G_m(T)}{dx} = 0$ détermine tous les points $P(x,T)$ construisant la courbe de coexistence, ou binodale. Cette courbe, appelée dôme, est la frontière entre les régions stables et instables. Sous le dôme de démixtion, on observera la séparation de deux phases liquides, φ_A riche en liquide A et φ_B riche en liquide B, tandis qu'à l'extérieur du dôme le mélange reste stable, constitué d'une seule phase liquide φ_0.

– l'équation $\frac{d^2\Delta G_m(T)}{d^2x} = 0$ détermine tous les points $P'(x,T)$ construisant la courbe spinodale. Cette courbe est à l'intérieur du dôme de démixtion, en pointillés sur la figure. Elle correspond aux points d'inflexion de G, donc au changement de courbure. Lorsque $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} < 0$ le mélange est dit instable tandis que pour $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} > 0$ le système est dit métastable.
– l'équation $\frac{d^3\Delta G_m(T)}{d^3x} = 0$ est la définition mathématique de la température critique T_c. C'est le point où G passe de 1 à 2 minima donc le sommet des deux dômes.

On notera aussi qu'on représente souvent un dôme de démixtion symétrique, ce qui n'est pas forcément le cas pour un système réel où les deux liquides peuvent avoir des propriétés très différentes.

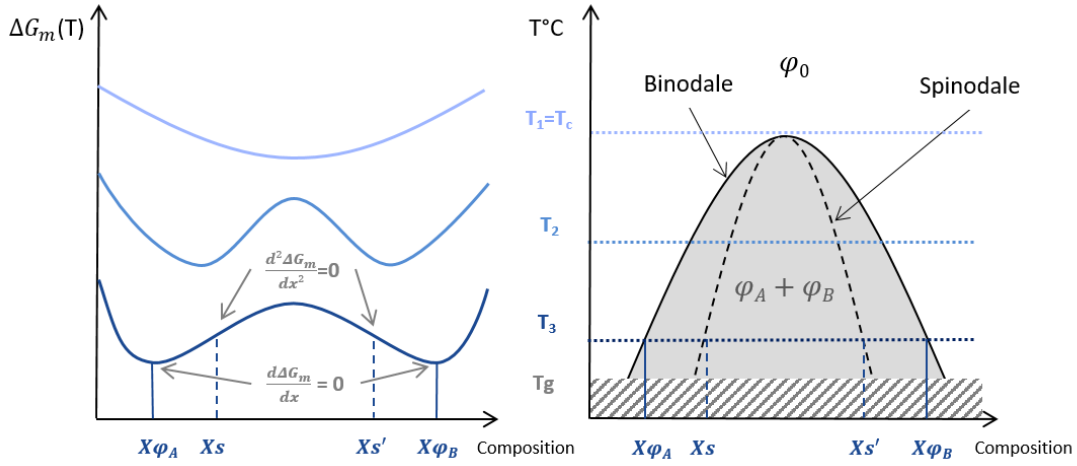


Figure 1.2 Construction du dôme de démixtion dans l'espace Température-Composition. Les minima d'enthalpie libre forment la binodale tandis que les points d'inflexion définissent la spinodale.

En conclusion on peut distinguer deux zones du diagramme. Sous le dôme de démixtion le système n'est pas thermodynamiquement stable et il se séparera en deux phases liquides φ_A et φ_B ; à l'extérieur du dôme on trouve une seule phase liquide φ_O, car le mélange est énergiquement favorable.

Il faut préciser que dans certaines gammes de température le mélange est en réalité figé. Le système peut devenir solide et créer un blocage cinétique empêchant la séparation de phase. Dans le cas des verres, c'est à la température de transition vitreuse T_g qui réduit très fortement la mobilité des atomes. T_g est définie comme une température critique où la viscosité devient supérieure à 10^{12} Pa.s, zone hachurée Figure 1.2, on reviendra sur cette notion à la section 1.2.3.

1.1.3 Mécanismes de séparation de phase

Pour expliquer les mécanismes de séparation de phase, il faut s'intéresser à la stabilité des fluctuations de composition ΔX autour de la composition initiale. Nous avons vu que le dôme de démixtion est sous-divisé en deux régions $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} > 0$ et $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} < 0$ où la courbure de G diffère, deux cas se présentent alors.

Nucléation-croissance (NC)

La zone de Nucléation-croissance correspond à $X_M \in [X_{\varphi_A}; X_S] \cup [X_{S'}; X_{\varphi_B}]$. Graphiquement sur la Figure 1.3, comme $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} > 0$ les fluctuations de composition proches de X_M, en rouge, augmentent l'énergie du système, elles ne sont pas stables et vont se dissoudre. Pour obtenir un gain énergétique, en vert sur la figure, il faut de plus grandes fluctuations qui se rapprochent des compositions d'équilibre. Une fois cette concentration locale atteinte, le germe créé doit de plus avoir une taille critique suffisante pour franchir une barrière d'énergie. Il existe en effet une compétition entre le gain d'énergie volumique décrit ici et le coût énergétique de la création d'interface. Le germe atteint ensuite très vite les compositions d'équilibre, puis va croitre latéralement. On conçoit que les grandes fluctuations sont moins probables donc que la nucléation de germes est une étape limitante du mécanisme, on évoquera chapitre 4 la théorie de la cinétique de nucléation.

Décomposition spinodale (DS)

La zone de décomposition spinodale correspond à $X_{M'} \in [X_S; X_{S'}]$. Cette fois toutes les fluctuations de composition sont stables vu la convexité de G, $\frac{d^2\Delta G_m}{d^2x} < 0$. Les fluctuations s'amplifient progressivement jusqu'à atteindre les compositions d'équilibre, correspondant au maximum de gain énergétique. Les fluctuations thermiques et les inhomogénéités du système suffisent à déclencher la séparation de phase [(1)].

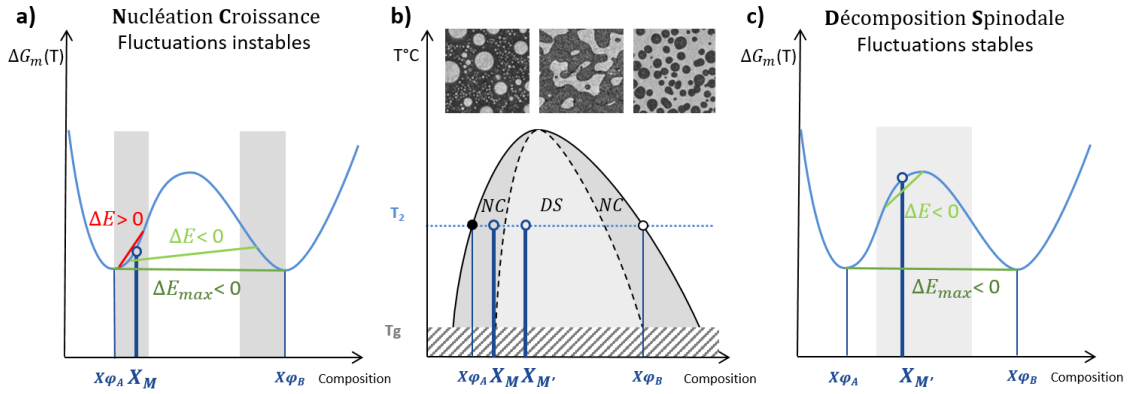


Figure 1.3 Illustration des morphologies classiques obtenues par séparation de phase suivant la composition initiale (inserts **b**). Schémas de la stabilité des fluctuations de composition dans le cas **a** de la nucléation-croissance et **c** de la décomposition spinodale.

Comme le montre l'insert de la Figure 1.3 b, pour des compositions M dans la zone de nucléation-croissance, on aura des germes de la phase minoritaire dans la phase majoritaire. Donc pour un mélange initialement proche de φ_A, on obtient des gouttelettes de φ_B (blanc) dans φ_A (noir), tandis que ce sera l'inverse pour des compositions initiales proches de φ_B. Pour des compositions M' dans la zone de décomposition spinodale, on aura une morphologie interconnectée où les deux

[(1)] Pour une description plus détaillée de ces deux mécanismes, on pourra se référer à la *lecture note* de Favvas et Mitropoulos [17] où ils schématisent l'évolution de la composition pour les différentes étapes. On notera quelques caractéristiques intéressantes différenciant les deux mécanismes comme les morphologies résultant de la répartition latérale des fluctuations, mais aussi la forme des interfaces entre les deux phases, ou encore l'évolution des compositions avec le temps jusqu'à équilibre.

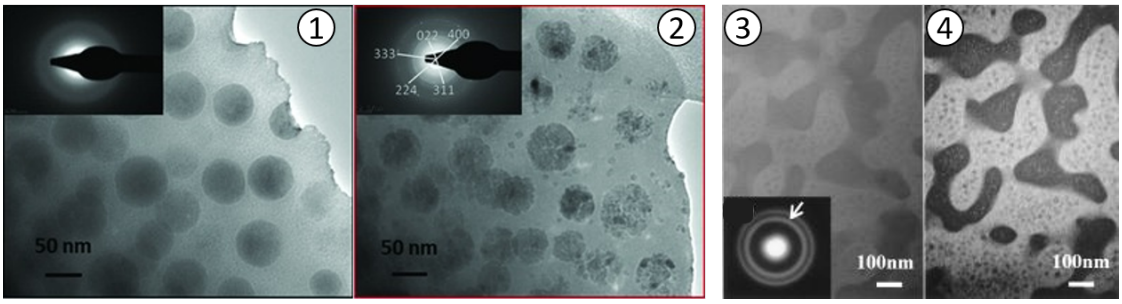
phases seront en proportions plus symétriques. On peut ici évoquer la règle des leviers inverses, permettant de calculer les proportions relatives des deux phases V_{φ_A} et V_{φ_B} à partir de la composition initiale X_M et des compositions d'équilibre X_{φ_A} et X_{φ_B} :

$$\frac{V_{\varphi_A}}{V_{\varphi_B}} = \frac{X_M - X_{\varphi_B}}{X_{\varphi_A} - X_M} \tag{1.6}$$

Il faut noter que ce raisonnement sur le type de morphologie n'est valable qu'aux premiers instants de la séparation de phase, car ensuite le système va continuer à se réarranger. Bien qu'ayant atteint les compositions d'équilibre, il va évoluer pour minimiser la quantité d'interfaces créées. C'est l'étape de mûrissement, que nous étudierons en détails chapitre 4 dans l'étude de la cinétique de séparation de phase.

1.1.4 D'autres états d'équilibre

Il est important de préciser que la séparation de phase n'est pas forcément l'état le plus stable. Il est d'ailleurs courant qu'il existe une gamme de composition et de température pour laquelle la cristallisation est le minimum d'énergie du système. Les phénomènes de cristallisation peuvent être limitants dans l'étude de la séparation de phase ou au contraire mis à profit. Il existe par exemple de nombreuses études où la séparation de phase est une étape intermédiaire permettant d'induire de la cristallisation de manière contrôlée comme présenté Figure 1.4 a. En effet lorsqu'il est plus simple de travailler avec une composition initiale non stœchiométrique par rapport à celle du cristal souhaité, la composition atteinte par séparation de phase peut permettre de s'approcher de celle du cristal [18]. Par ailleurs la distribution spatiale et les tailles caractéristiques de la séparation de phase peuvent contrôler la répartition des cristaux et améliorer les propriétés finales visées [19–23].



a Verre démixé et vitrocéramique obtenue, $ZnO\text{-}Ga_2O_3\text{-}GeO_2$, images TEM [19]

b Verre métallique, TiYAlCo, images TEM [24]

Figure 1.4 Exemples d'évolution d'un système après la séparation de phase **a** par cristallisation d'une des deux phases obtenues, **b** par séparation de phase secondaire de type nucléation-croissance suivant une première séparation de phase de type spinodale.

Dans le cas d'un traitement thermique non-isotherme, de la séparation de phase secondaire peut être observée si le refroidissement du système est trop lent par rapport à la cinétique de démixtion. En effectuant un traitement thermique à T_2 on obtient une première morphologie avec deux phases φ_{A2} et φ_{B2}, cependant si la température baisse lentement le système verra une température T_3 où ces compositions ne seront plus stables. On obtiendra localement une seconde démixtion pour atteindre l'équilibre des phases φ_{A3} et φ_{B3}, et ainsi de suite suivant l'histoire thermique du mélange. La Figure 1.4 b illustre une première séparation de phase dans

le domaine spinodal à T_2 suivie d'une seconde étape de nucléation-croissance à T_3 [24]. Il est donc nécessaire de contrôler expérimentalement les variations de température, mais aussi d'avoir la vitesse de refroidissement la plus rapide possible afin de figer le système dans l'état voulu. Dans le cas des verres on parle généralement de trempe. La séparation de phase secondaire est un phénomène qui peut aussi être utilisé pour créer des structures multiéchelles [25].

1.2 Introduction aux verres

Il n'est pas si facile de donner une définition simple d'un verre, mais de nos jours la communauté scientifique s'accorde sur les principales caractéristiques : un verre est un **solide non-cristallin**, avec un **ordre à courte portée**, présentant une **transition vitreuse**. Bien qu'ayant les propriétés macroscopiques d'un solide, le verre possède la structure «figée» d'un liquide. Par abus de langage, on continuera à parler de «verre» dans ce manuscrit pour désigner le matériau liquide silicaté métastable. Dans cette introduction, on s'intéressera particulièrement au cas des silicates (et notamment des borosilicates) qui sont les verres les plus communs dans notre quotidien : vitres, vaisselle, verrerie de laboratoire, etc... Cependant on peut garder à l'esprit qu'il existe d'autres verres d'oxydes [26, 27], voire des verres de chalcogénures (S, Se, Te remplacent l'oxygène) [28–30] ou encore des verres métalliques [31].

1.2.1 Structure des verres

A la différence d'un cristal qui possède une structure ordonnée, pour lequel la définition d'une maille élémentaire permet par translation de connaître la position de tous les atomes, aux défauts près, le verre ne présente pas d'ordre à longue distance. On peut cependant décrire l'ordre à courte distance constituant des unités structurales semblables à celles des cristaux (la coordinance, les premiers voisins, les distances interatomiques) mais aussi l'ordre à moyenne distance, c'est-à-dire le type de connexions entre ces unités structurales désordonnées (enchaînement statistique, angle). A partir du modèle aléatoire continu de Zachariasen [32] représenté Figure 1.5 on décrit traditionnellement différents rôles pour les atomes :

- les **formateurs** de réseau, comme Si, Ge, B ou P. Les formateurs s'entourent d'oxygènes par des liaisons covalentes. Ces polyèdres rigides constituent le réseau. Si un oxygène est relié à deux de ces polyèdres il est dit pontant (BO) à l'inverse s'il n'appartient qu'à un seul polyèdre il est non-pontant (NBO).
- les non-formateurs, comme Na, K ou Ca, Ba. Ils ne participent pas à proprement parler au réseau. Ils brisent les liens entre polyèdres en créant des liaisons ioniques avec des oxygènes non-pontants, ils sont dit **modificateurs** de réseau. Ils peuvent aussi s'insérer comme **compensateurs** de charges.
- les **intermédiaires**, comme Al ou Ti. Suivant la composition du verre ces atomes pourront avoir un rôle de modificateurs ou de formateurs si leur charge est compensée par des cations.

Concrètement pour les verres à base de silice on peut décrire l'environnement du silicium par un tétraèdre d'oxygènes, ces tétraèdres liés par leurs sommets forment des anneaux de tailles irrégulières (projection Fig. 1.5 b). Tandis que pour la même composition la répartition périodique des mêmes tétraèdres forment un cristal, qui peut être du Quartz dans le cas de SiO_2 (Fig. 1.5 a). Lorsque des cations, alcalins ou alcalino-terreux, sont insérés, ils dépolymérisent le réseau de silice (Fig. 1.5 c). Depuis les années 80, des expériences sur synchrotron ont montré que la répartition de ces modificateurs de réseau n'est pourtant pas complètement homogène. Certaines régions sont plus riches en formateurs de réseaux tandis que les modificateurs se rassemblent dans des structures quasi-1D dites «canaux». C'est le modèle de réseau aléatoire modifié, proposé

par Greaves [33], qui décrit l'existence de deux sous-réseaux interconnectés.

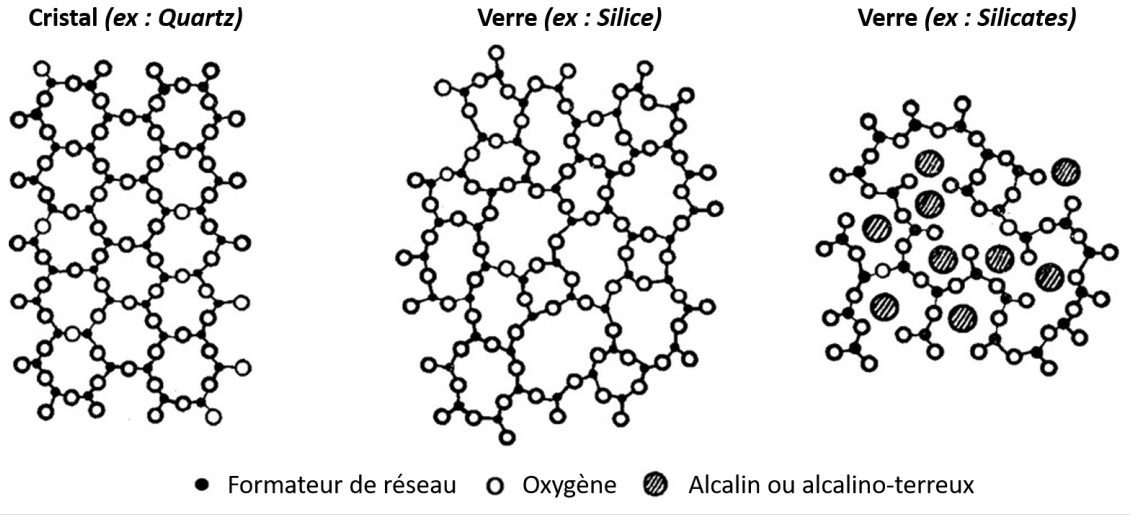
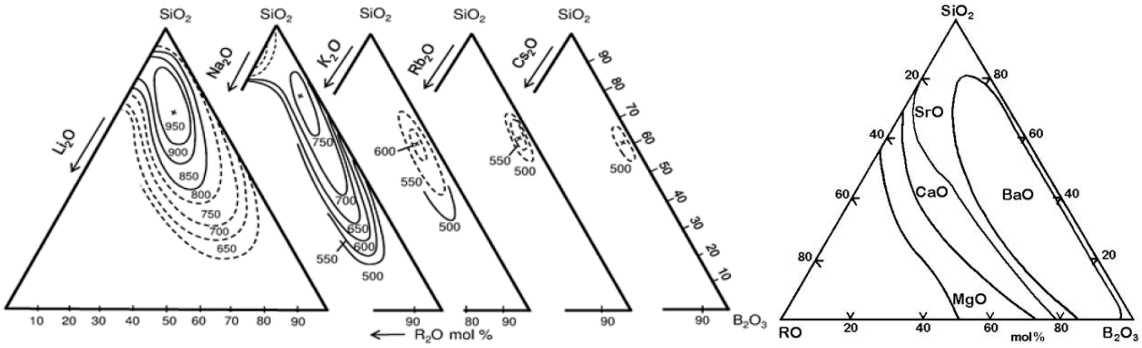


Figure 1.5 Schémas comparatifs de la structure ordonnée d'un cristal, de celle désordonnée d'un verre simple et d'un verre suivant le modèle de réseau aléatoire continu. Les formateurs de réseau constituent des triangles avec les oxygènes, projection de tétraèdres vus du dessus. Adapté de [34].

1.2.2 Borosilicates et séparation de phase

L'origine structurale de la séparation de phase dans les verres a été expliquée qualitativement dès les années 30 par Kracek [35], puis raffinée par Warren et Pincus [36]. Plus récemment Hudon et Baker [37] en ont donné une description précise dans les binaires. Il existe une compétition pour se lier aux oxygènes, entre les formateurs et les modificateurs de réseau, qui favorise la démixtion. Les formateurs de réseau ont des liaisons majoritairement covalentes avec les oxygènes (BO) tandis que les cations modificateurs forment des liaisons ioniques (NBO). L'impact des cations est décrit par le paramètre z/R, la force ionique, où z est la charge et R le rayon ionique. Plus la force ionique augmente, plus le système est apte à démixer car les interactions coulombiennes se renforcent.

Pour décrire les verres ternaires, on représente l'espace des compositions par un triangle où chaque sommet correspond à un oxyde pur. Plus on s'éloigne du sommet, plus on s'appauvrit en l'oxyde correspondant. Les côtés du triangle correspondent au binaire des deux composés à leurs extrémités. Conventionnellement pour les silicates on représente SiO_2 en haut du diagramme. La Figure 1.6 représente la projection des dômes de démixtion correspondant à différentes isothermes et ce pour les borosilicates d'alcalins et d'alcalino-terreux. Dans ces verres, le bore et le silicium sont tous les deux formateurs de réseau. Le silicium possède comme nous l'avons dit un environnement tétraédrique alors que le bore peut aussi former des triangles avec l'oxygène. Les unités structurales de bore peuvent soit se lier entre elles (diborate, anneaux boroxol) soit former des groupements structuraux mixtes B-O-Si [38]. Les diagrammes expérimentaux de la figure 1.6 montrent que la notion de force ionique reste consistante dans les ternaires. Pour les alcalins (RO) la lacune de miscibilité la plus large est celle de Li_2O, z/R étant le plus grand puisque le lithium est le plus petit ion de la série. De la même façon la lacune la plus petite pour les alcalino-terreux (R_2O) est celle du baryum qui est le cation le plus large, d'où z/R le plus faible.



a Borosilicates d'alcalin R_2O

b Borosilicates d'alcalino-terreux RO

Figure 1.6 Evolution des dômes de démixtion dans les ternaires de borosilicates en fonction des oxydes modificateurs de réseau RO ou R_2O. Les lacunes de miscibilité les plus larges correspondent aux forces ioniques z/R les plus grandes [12].

Parmi tous ces ternaires celui des borosilicates de sodium a été largement étudié car les températures d'élaboration de ces verres sont relativement basses. L'utilisation des propriétés induites par la séparation de phase a aussi permis le développement de produits commerciaux. On peut mentionner le Vycor® (Fig. 1.7 a) dont la composition donne lieu à de la séparation de phase spinodale et par là une morphologie interconnectée. En dissolvant la phase riche en sodium on conserve un squelette de silice quasiment pure dont la porosité est contrôlée. Cette silice poreuse trouve par exemple son intérêt pour la fabrication de membranes. Quant au Pyrex® (Fig. 1.7 c), la séparation de phase par nucléation-croissance produit des gouttelettes de quelques nanomètres qui ont été mises en évidence après échange ionique à l'argent [39]. Le fait d'avoir des gouttelettes plus riches en sodium permet que la matrice soit appauvrie en alcalins. Ce verre apparemment très riche en silice possède une excellente résistance aux attaques chimiques, tout en restant bas-coût grâce aux températures d'élaboration basses, ce qui en fait un matériau de choix pour la verrerie de laboratoire.

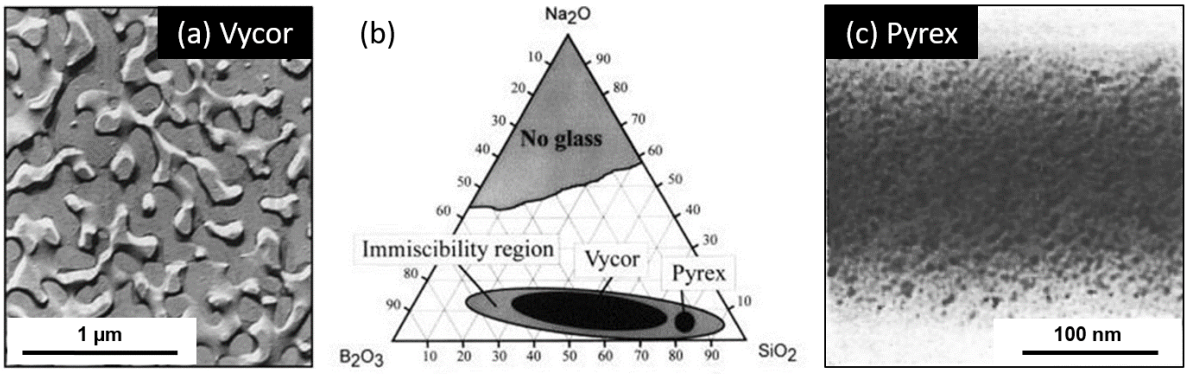


Figure 1.7 Microstructures des deux borosilicates industriels, exemples classiques du ternaire SiO_2-Na_2O-B_2O_3 présenté au centre de la figure [40]. **a** Le Vycor® présente une structure interconnectée visible après dissolution d'une des deux phases, microphotographie MEB (Vogel 1977 [41]). **c** Le Pyrex est un exemple de nucléation-croissance, les tailles caractéristiques sont de 30 Å, image MET après échange ionique à l'argent pour augmenter le contraste électronique (Doremus 1969 [39]).

Nous choisissons de travailler pour cette thèse dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3. Le diagramme

de phase de ce ternaire a été déterminé expérimentalement par le NIST dès 1953 car certaines compositions de ces verres ont un intérêt en optique [(2)], puis la zone de démixtion a été particulièrement explorée quelques années plus tard [42, 43]. Le diagramme présenté Figure 1.8 donne les limites de la zone d'immiscibilité pour plusieurs isothermes, sans tenir compte de la cristallisation : ce sera notre référence pour ce manuscrit [(3)]. Il a été tracé par FactSage®, un logiciel de calculs thermodynamiques comprenant notamment des bases de données pour les oxydes.

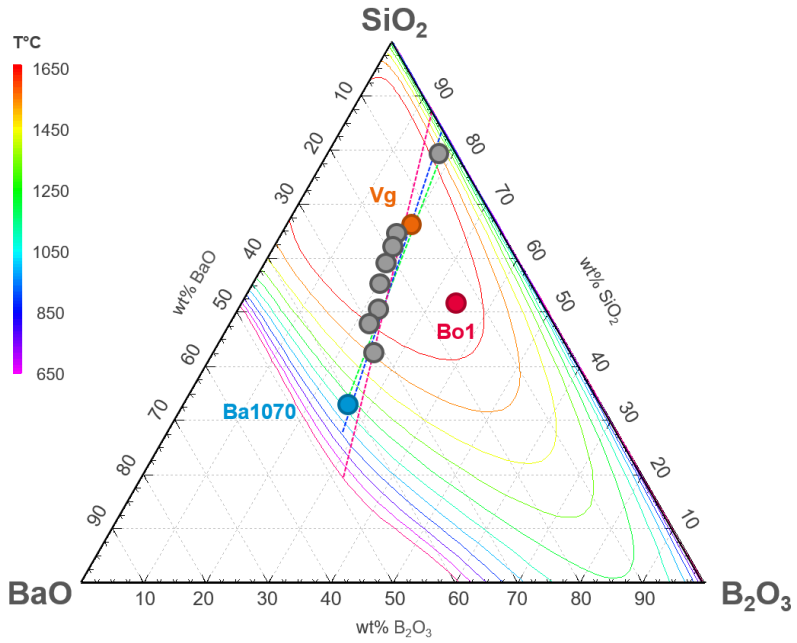


Figure 1.8 Ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en poids d'oxyde, représentant les isothermes de la zone d'immiscibilité tracées par Factsage® de 650 ˚C à 1650 ˚C. On représente les compositions étudiées par Bouttes [10] en tant que verres massifs et les points colorés sont ceux pour lesquels des couches minces ont déjà été déposées par Fonné [11]. Les lignes pointillées sont les conodes calculées pour trois températures d'intérêt, 1070 ˚C, 950 ˚C et 650 ˚C. Les compositions notées **Vg** et **Ba1070** correspondent aux deux verres massifs utilisés dans ce manuscrit.

Trois raisons principales motivent le choix de ce ternaire pour notre étude. Tout d'abord le sommet du dôme de démixtion est éloigné de plusieurs centaines de degrés de la température de transition vitreuse ($T_g \approx 650$ ˚C). Cela se traduit par une mobilité assez élevée dans le système qui permet d'observer la séparation de phase à des échelles de temps raisonnables expérimentalement. Ensuite les deux verres après démixtion ont des compositions très différentes, l'une riche en baryum (Ba/Si ≈ 0,5) et l'autre riche en silice et très pauvre en baryum (Ba/Si ≈ 0,001). Le baryum ayant un numéro atomique élevé (Z_{Ba}=56, Z_{Si}=14, Z_B=5) le contraste électronique par rapport au silicium est conséquent. Ces deux caractéristiques induisent donc un bon contraste pour les techniques d'imagerie comme les microscopies électroniques à balayage et en

[(2)] Les verres dit *crown* possèdent un nombre d'Abbe élevé. Cela correspond à de faibles aberrations chromatiques

[(3)] On choisit de présenter un diagramme en poids d'oxyde, ce qui est habituel dans le milieu des verriers. Cette représentation « agrandit » la zone de démixtion vu le poids relatif BaO/SiO_2 et permet de placer plus facilement les différentes compositions sur le diagramme. Par ailleurs on ne s'intéressera pas aux mécanismes réactionnels mais on donnera en Annexe B.1 un diagramme en mole pour comparaison (Fig. B.1).

transmission mais aussi l'absorption des rayons X, et toutes les caractérisations in-situ qu'elles permettent. Enfin ce système a été exploré lors de deux thèses au laboratoire par David Bouttes et Jean-Thomas Fonné [10, 11] : les procédés d'élaboration des verres sont maîtrisés, des paramètres comme la viscosité ont déjà été mesurés et la séparation de phase a pu être étudiée à la fois dans les verres massifs et en couches minces. On remarquera que les compositions étudiées, reportées Figure 1.8, se situent pour la plupart sur la même conode autour de 1000 ˚C. On gardera en tête que les compositions d'équilibre varient avec les températures, mais aussi que l'orientation des conodes évolue, par là les calculs thermodynamiques confirment les observations du NIST [43].

1.2.3 Diffusion et viscosité

Lorsque les verres sont portés à des températures supérieures à leur transition vitreuse (T_g) la mobilité dans le système augmente dans le liquide surfondu. On définit la T_g comme la température sous laquelle la viscosité est tellement élevée qu'on considère le système solide, ce pour une valeur arbitraire [(4)] de $\eta = 10^{12}$ Pa.s soit 15 ordres de grandeur supérieure à celle de l'eau. La nature de la transition vitreuse, comme changement de phase thermodynamique ou transition cinétique fait encore débat dans la communauté [45].

La mobilité régissant l'écoulement visqueux dans les verres est contrôlée par les formateurs de réseaux. Ceux-ci faisant partie d'un réseau rigide, les mécanismes de diffusion sont vus comme la rupture de liaisons Si-O. On conçoit que plus la température augmente plus il sera possible de briser ces liaisons et de réorganiser la structure. Ainsi l'évolution empirique de la viscosité en fonction de l'inverse de la température inverse est souvent décrite par une exponentielle. L'équation 1.7 propose deux modèles classiques, celui de Vogel-Fulcher-Tammann [46–48] où A, B et T_1 sont des variables ajustables, et celui d'Eyring [49] tenant compte de E_a une énergie d'activation physique liée aux mouvements élémentaires. On peut alors relier le coefficient de diffusion D à la viscosité η par l'équation 1.8 où k_B est la constante de Boltzman et λ une distance de saut atomique.

$$\eta_{VFT} = A \exp\left(\frac{B}{T - T_1}\right) \quad \text{ou} \quad \eta_{Eyring} = A' \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{1.7}$$

$$D_{visq.} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \tag{1.8}$$

De la même façon, on comprend que la composition du verre impacte sa viscosité. Si le réseau est partiellement dépolymérisé par la présence d'ions modificateurs, il sera moins contraint et donc plus fluide. On peut s'intéresser à la diffusion des cations eux-mêmes dans le verre qui comme nous l'avons vu, forment un sous-réseau dans les canaux de Greaves. Ils peuvent alors diffuser plus librement dans ces régions formant des chemins préférentiels. Les coefficients de diffusion $D_{diff.}$ varient énormément suivant les espèces ; le sodium est par exemple connu pour être très mobile dans les silicates même à des températures assez faibles [50]. On peut de plus introduire la notion de découplage entre les propriétés de diffusion et les propriétés de viscosité pour des températures proches de la température de transition vitreuse entre T_g et $1{,}2T_g$. Lorsqu'il est possible de mesurer indépendamment ces deux phénomènes on peut calculer un coefficient de découplage $\Pi_{dec.} = \dfrac{D_{diff.}}{D_{visq.}}$ entre la diffusion réelle et la diffusion attendue à viscosité donnée [51, 52]. De

(4) Cette valeur «arbitraire» correspond en réalité à un temps de relaxation du système de 1000 s, supérieur à 15 min, considéré comme long du point de vue expérimental [44].

nombreuses études sont en cours sur ce sujet, que ce soit dans les domaines de la géologie [53], pour la compréhension des propriétés des verres industriels [54] ou du vieillissement des verres nucléaires [55]. Enfin on peut garder à l'esprit que les phénomènes de diffusion dans les verres sont souvent couplés, induisant des réarrangements coopératifs. Les coefficients de diffusion des différents atomes sont alors interdépendants [56, 57]. C'est aussi pour cela qu'on choisit de travailler avec une composition de verre modèle, dans un ternaire ne comportant qu'un seul alcalino-terreux. Comme tous les atomes ne diffusent pas à la même vitesse, il est nécessaire lorsque l'on parle de coefficient de diffusion, de préciser quels éléments diffusent le plus.

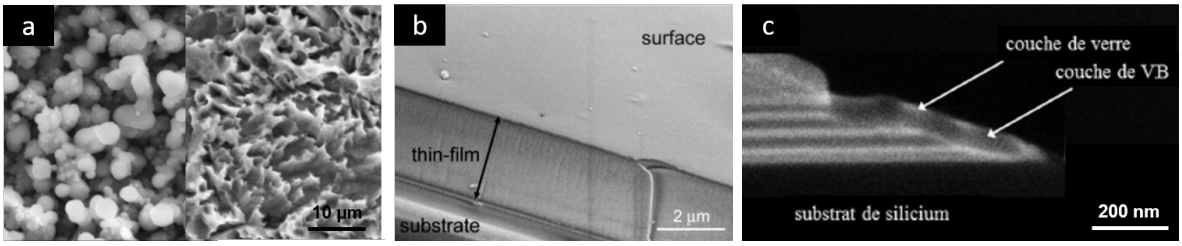
La viscosité a été mesurée expérimentalement par Bouttes [10] dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3, pour les compositions proches des bords du dôme de démixtion. Comme on peut s'y attendre pour des silicates, le verre riche en silice est beaucoup plus visqueux que celui contenant du baryum. Le contraste de viscosité vers 1100 ˚C est de plus de 5 ordres de grandeur. Il n'y a pas eu de mesures à des températures plus basses, lorsqu'on se rapproche de la température de transition vitreuse (T_g=570 ˚C pour le verre riche en Si contre T_g=640 ˚C pour le verre riche en Ba) et que la viscosité augmente encore. Cependant si les deux verres ont des comportements arrhéniens, le contraste peut s'accentuer [(5)]. Cette asymétrie de viscosité engendre une asymétrie de diffusion des espèces, la dynamique de transport est alors différente dans les deux verres. Cet effet d'asymétrie dynamique sur la séparation de phase a été étudié par Tanaka dans une revue abordant en outre les effets de viscoélasticité particulièrement observés dans des systèmes comme les polymères et les gels [59]. Nous verrons dans le chapitre 4 les conséquences pour la cinétique de séparation de phase et les changements de morphologie.

1.3 Couches minces de verres

Les couches minces de verre sont maintenant largement étudiées dans la littérature, mais aussi utilisées, notamment grâce au contrôle des procédés de dépôts de couches minces à l'échelle industrielle. On ne traitera pas ici des émaux ou des glaçures qui sont pourtant des couches vitrifiables très utilisées dans l'industrie, mais généralement plus épaisses. Différents types de verres sont employés. On peut citer notamment les verres métalliques qui combinent les propriétés des métaux avec les caractéristiques des amorphes, permettant de compenser les limites liées à la cristallinité [60]. En particulier les propriétés mécaniques comme la résistance à la fatigue sont améliorées. L'effet antibactérien et la très faible rugosité de surface de ces verres, les rendent utiles pour des applications médicales, comme les instruments de découpe chirurgicaux [61]. Le contrôle de la structure et de la haute densité de ces alliages apporte aussi des propriétés anticorrosion [62]. Les verres de chalcogénures (S, Se, Te) sont très utilisés en couches minces pour leurs propriétés électroniques et optiques, notamment pour leur transparence dans l'infrarouge. Leur intérêt réside dans leur haut indice permettant un effet guide d'onde, mais aussi des phénomènes non-linéaires. Les applications peuvent aller des cellules photovoltaïques aux capteurs physico-chimiques [30, 63]. Des travaux sont aussi réalisés pour obtenir des compositions minéralogiques, comme l'olivine, où le fait de travailler en couches minces est un outil d'étude des phénomènes de diffusion ou de cristallisation de surface [64]. Enfin du côté des verres d'oxydes on pourra trouver beaucoup de travaux sur les films minces de bioverres comme revêtement d'implants. En effet certaines compositions comme les phosphosilicates se sont révélées

[(5)] On suppose cependant que la phase riche en silice est un liquide fort, tandis que la phase riche en baryum risque d'être un liquide fragile, au sens d'Angell [58]. La fragilité d'un liquide est caractérisée par la grandeur T_1 dans l'équation(1.7). C'est un comportement classiquement observé lors de l'ajout d'alcalino-terreux dans les silicates.

bio-actives. Les alcalins contenus dans le verre s'échangent avec le milieu biologique pour stimuler la formation d'hydroxyapatite (Fig.1.9a [65]) permettant l'adhésion des cellules [66, 67]. De nombreuses autres propriétés sont utilisées chez les silicates parmi lesquelles, des revêtements anti-reflet SiO_2-PbO pour les lasers [68], des électrolytes solides (LiO_2-V_2O_5-SiO_2) en couches minces pour les batteries [69] (Fig. 1.9b), voire des couches anti-rayures auto-cicatrisantes par l'alternance de verre SiO_2-Al_2O_3-CaO-BaO et d'oxyde de vanadium [70] (Fig.1.9c).



a Verres bioactifs, avant et après immersion en milieu biologique [65]

b Electrolyte solide, verre LVSO [71]

c Verre auto-cicatrisant, empilement de 4 couches minces [72]

Figure 1.9 Exemples de couches minces de verres d'oxydes illustrant quelques propriétés dans des domaines comme le médical, l'énergie et les matériaux.

1.3.1 Techniques de dépôt de couches minces amorphes

On peut classer les méthodes de dépôt de couches minces en deux catégories, les dépôts par voie chimique, où une réaction chimique a lieu pour former le film mince, et les dépôts par voie physique où on empile les atomes jusqu'à l'obtention d'une couche mince.

Dépôts par voie chimique

Historiquement c'est la voie liquide par **sol-gel** qui a d'abord été étudiée dès les années 40 [73]. Des sels et des alcoolates servent de précurseurs, ils sont mis en solution où ils vont commencer à gélifier. On dépose des couches minces de quelques dizaines de nanomètres, voire quelques dizaines de microns, par trempage (*dip-coating*) [74], enduction (*spin-coating*) [75] ou spray [76]. Les polymérisations successives permettent alors d'obtenir un réseau vitreux, le verre peut ensuite être densifié par cuisson. Cette technique de chimie douce s'effectue à basse température, elle est assez légère du point de vue instrumental mais les cinétiques d'hydrolyse, condensation et séchage doivent être contrôlées pour obtenir les propriétés mécaniques adéquates. Le principal avantage est l'étape de mélange en solution qui permet d'obtenir des verres multi-composants, mais aussi d'introduire des dopants en haute concentration.

Les dépôts chimiques en phase vapeur (**CVD**) sont aussi largement étudiés [77]. Les précurseurs utilisés sont introduits sous forme de gaz, généralement dans une chambre sous vide, et vont réagir à la surface de l'échantillon pour former une couche mince. En variant les conditions opératoires ainsi que la chimie des précurseurs, on maîtrise entre autre la composition des films et leur densité. Les très grandes vitesses de croissance de couches permettent d'obtenir des revêtements épais sur des substrats de grandes tailles et de formes complexes (CVI *Chemical Vapour Infiltration*). L'inconvénient majeur est la décomposition intempestive des précurseurs hors de la surface d'intérêt du substrat qui entraîne des écarts de composition et des problèmes de stabilité du procédé (obturation des lignes d'alimentation, poudrage...). De plus, les sous-produits de réactions, résidus, doivent être évacués sous peine de s'insérer et de contaminer le

matériau en croissance. En outre, les températures nécessaires à l'activation des réactions qui peuvent être élevées ainsi que la toxicité des précurseurs sont autant de désavantages pour cette technique. Plusieurs variantes existent pour pallier l'un ou l'autre de ces problèmes, comme l'assistance plasma (PECVD [78]) qui conserve un taux de réaction élevé et permet de travailler à des températures plus basses, ou le dépôt de couches successives (ALD [79, 80]) qui permet d'obtenir une composition bien maîtrisée.

Pour une étude exhaustive, on pourrait également s'intéresser aux procédés électrochimiques comme la cathophorèse (EPD) particulièrement mise en œuvre dans l'industrie automobile [81, 82].

Dépôts par voie physique

Le concept le plus simple de dépôt par voie physique est l'**évaporation thermique** où une élévation de la température va engendrer la vaporisation du matériau cible. Il existe différents moyens pour chauffer la cible : par une source thermique, par résistivité ou encore par faisceau d'électrons. Généralement sous vide, les atomes en phase gaz vont se condenser sur le substrat pour former un film. Les phénomènes de croissance de couches minces et leurs différents mécanismes sont largement étudiés dans la littérature [83]. L'éjection d'atomes du matériau cible peut aussi être induit par un faisceau laser appelée ablation laser pulsée (**PLD**). Cette technique est répandue en laboratoire car elle permet une très bonne maîtrise de la stœchiométrie des couches minces et des vitesses de dépôt élevées, mais elle reste relativement limitée en taille d'échantillons [72]. Enfin la **pulvérisation cathodique** (*sputtering*) consiste à pulvériser le matériau sous l'impact d'ions générés par une décharge plasma [84]. Cette technique a d'abord été utilisée pour les métaux, mais grâce au développement du mode radiofréquence (RF), de l'assistance d'un magnétron, et de l'utilisation de gaz réactifs (O_2), on peut également déposer des oxydes. Les vitesses de dépôts sont assez faibles particulièrement pour les oxydes (quelques nanomètres par minute) et la composition des couches minces demande l'ajustement de nombreux paramètres comme la puissance et la pression [85]. L'état de surface et la rugosité dépendent de plus de la géométrie et des énergies en jeu [86]. Les matériaux de départ peuvent être des métaux qui seront oxydés lors du dépôt, ou directement des oxydes massifs. Pour les verres, on trouve des exemples de phosphosilicates [87] et de borosilicates [88], à partir de cibles de verres frittées qui demandent beaucoup d'ajustement sur les procédés de mise en forme (liants, températures, pression). Il est aussi possible d'utiliser des verres massifs commerciaux, notamment pour les compositions comme le Pyrex [89], ou de fondre ses propres verres lorsque les compositions sont complexes [90].

Le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, utilisée industriellement par Saint-Gobain, est la technique qui semble la plus prometteuse en termes d'application aux grandes surfaces. Cette méthode versatile permet une bonne homogénéité tout en travaillant à des vitesses de dépôt adaptées aux lignes de production. Elle a été développée dans les travaux de thèse de Fonné [11] pour déposer des couches de borosilicates de baryum à partir de cibles de verre massif. L'influence des différents paramètres sera discutée dans la partie expérimentale Chapitre 2 page 28.

Densité des couches minces amorphes

Nous avons vu précédemment que les verres possèdent une structure locale particulière. Le dépôt d'une couche mince par pulvérisation étant un processus hors équilibre, on obtient la plupart du temps un matériau **amorphe**, désordonné et dont la densité dépend de nombreux paramètres. C'est alors un abus de langage de parler de «verre». Cependant après un traitement

thermique les réarrangements sont possibles, le matériau passe en phase liquide visqueuse et après refroidissement on retrouve une structure de verre.

L'étude de la structure locale des couches minces après dépôt est un sujet de plus en plus étudié. Par exemple de nombreux travaux expérimentaux et numériques ont été faits sur l'ultra-stabilité des couches minces de verres organiques [91–93]. Ces films de plusieurs microns d'épaisseur obtenus par évaporation sont denses et possèdent une stabilité cinétique particulière, semblable à des verres de plusieurs centaines voire millions d'années. Par ailleurs, on s'intéresse à caractériser la porosité dans les couches minces amorphes. Celle-ci peut être nanométrique dans le cas des méthodes PVD [83,94] ou mésoscopique pour des couches de sol-gel, voire multi-échelles [95,96].

1.3.2 Séparation de phase dans les couches minces

On trouve depuis une cinquantaine d'années des travaux sur la séparation de phase dans les couches minces, particulièrement dans les films minces de polymères [97–99] ou encore dans les alliages métalliques [100–102]. Les travaux sont beaucoup moins exhaustifs pour la séparation de phase dans des silicates en géométrie confinée. Nous présenterons ici quelques études qui s'intéressent aux différentes morphologies possibles et à l'obtention de nanostructures. Elles n'étudient pas quantitativement la cinétique de séparation de phase. Les rares études en faisant mention [11,103,104] sont évoquées au chapitre 4 section 4.2.4.

Études de compositions binaires

Dès 1968 Seward *et al.* [105] ont voulu observer la séparation de phase en couches minces afin d'étudier les premiers instants de la démixtion et comparer les morphologies observées à celles vues dans les verres massifs. Pour cela ils développent une expérience très élégante en chauffant les couches in-situ. Ils détournent le faisceau d'électrons d'un MET (Microscope Electronique à Transmission) pour induire la séparation de phase puis imager les échantillons. Ils travaillent donc dans le binaire SiO_2-BaO afin d'avoir un bon contraste électronique entre les deux phases, protocole validé dans une autre de leur étude [106]. Des couches minces de 100 nm sont déposées par évaporation thermique sur une lame de microscope traitée avant d'être décollée pour l'observation par MET. Ils étudient 5 compositions 0, 4, 8, 12 et 16% de BaO et vérifient par diffraction des électrons que les films minces initiaux sont amorphes. La Figure 1.10 montre les deux morphologies observées selon la composition : des gouttelettes de phase « électro-optiquement dense [(6)] » d'environ 3-5 nm pour la nucléation-croissance et des structures interconnectées de l'ordre de 15 nm pour la décomposition spinodale. Bien que la température ne soit pas précisément contrôlée, les films minces témoins de silice pure restent homogènes et ne cristallisent pas.

Plus tard, l'utilisation de couches minces pour des applications en électronique motive de nouvelles études. Utsuno *et al.* [107] étudient le binaire SiO_2-Na_2O en déposant des couches minces de 30-700 nm d'épaisseur. La séparation de phase est cette fois induite pour des températures contrôlées entre 500 °C et 650 °C. Contrairement au baryum, le sodium ne crée pas un contraste électronique suffisant pour une observation directe en microscope électronique à balayage (MEB) ; une dissolution par attaque acide (HF) de la phase riche en alcalins doit être effectuée, l'étude in-situ n'est donc pas possible. Cette fois encore les morphologies gouttelettes et interconnectée sont observées pour deux compositions différentes (Fig. 1.10 b et d). Les auteurs remarquent que la composition moyenne en sodium de la couche mince est toujours inférieure à

[(6)] NB : Contrairement au reste du manuscrit où l'on montre des images MEB, dans les images MET en mode *Bright Field* présentées ici, la phase riche en baryum ressort noire car vue en transmission.

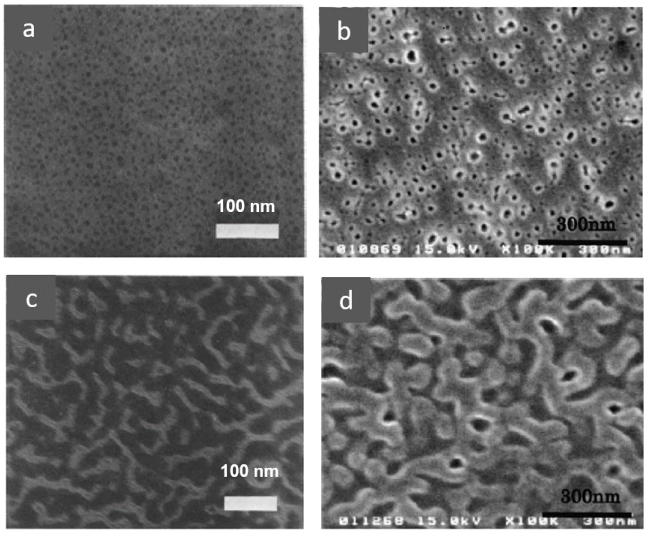


Figure 1.10 Séparation de phase en couches minces illustrant les morphologies obtenues par nucléation-croissance (a-b) et décomposition spinodale (c-d) dans une couche mince de verre. **a-c** Images MET de couches minces SiO_2-BaO irradiées sous faisceau d'électrons, 4 % et 12 % de BaO [105] **b-d** Images MEB de couches minces SiO_2-Na_2O après traitement thermique à 620 ˚C 10h, et gravure HF, pour deux concentration en Na_2O [107].

celle des matériaux cibles, et que la répartition est hétérogène en profondeur grâce à des analyses XPS. D'où le fait que la structure en dômes, due à des gouttelettes inversées, n'est pas observée en couches minces alors que le cas est possible pour les matériaux massifs témoins.

Nanostructure dans des compositions ternaires

Inspirée par les nombreuses études sur les verres poreux et notamment le Vycor®, le ternaire SiO_2-Na_2O-B_2O_3 a été exploré pour la fabrication de couches minces poreuses. Dans leurs travaux Hwang *et al.* [103] déposent des revêtements de l'ordre de quelques dizaines de microns par *screen-printing*. Ils étudient une gamme de composition dans la région spinodale, l'influence de la température entre 580 ˚C et 620 ˚C et du temps de traitement thermique entre 1 h et 9 h. C'est ici aussi la différence de composition des deux phases de verre démixées qui permet de dissoudre la phase riche en sodium pour obtenir une porosité interconnectée.

En parallèle Aytug *et al.* explorent les différentes propriétés permises par ces couches minces poreuses et publient de nombreux papiers et brevets [108–113]. Ils choisissent comme technique la pulvérisation cathodique magnétron, plus industrialisable, et obtiennent des couches minces homogènes, sans bulles, donc de meilleure qualité. Les épaisseurs étudiées sont entre 500 nm et 1 μm et les traitement thermiques rapides durent quelques dizaines de minutes autour de 700 ˚C (Fig. 1.11 a,b,c). Le contrôle de l'attaque acide, par la concentration en HF/NH_4F et le temps d'immersion, permet d'obtenir une surface rugueuse du squelette riche en silice restant mais aussi un gradient de porosité en profondeur de la couche (Fig. 1.11 d). Cette porosité formée de nanostructures sub-longueur d'onde constitue un gradient d'indice, compris entre 1 pour l'air et 1,5 pour la silice, donnant des propriétés antireflet (Fig. 1.11 e). La rugosité de surface elle-même permet des applications anti-trace de doigts voire *easy to clean* lorsque l'hydrophobie est ajoutée par une étape de silanisation (Fig. 1.11 f). Enfin quelques travaux ont

été faits pour obtenir des couches minces transparentes conductrices en recouvrant ces mêmes nanostructures d'une couche mince de quelques dizaines de nanomètres d'oxyde de zinc (AZO) et de nanoparticules d'or (Fig. 1.11 f).

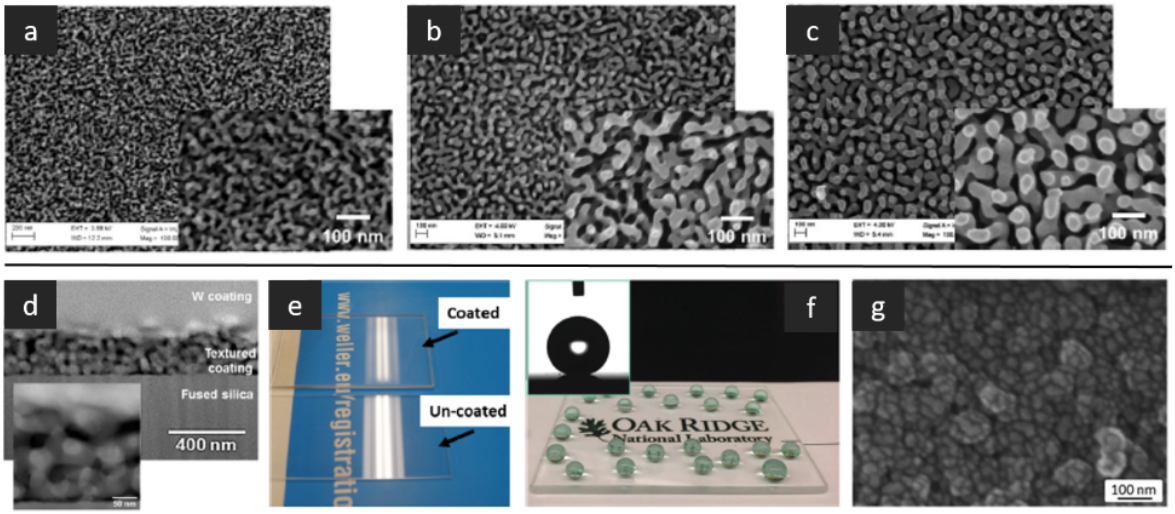


Figure 1.11 Evolution avec le temps de recuit de la porosité obtenue après dissolution d'un verre démixé. Images MEB de couches minces du ternaire SiO_2-Na_2O-B_2O_3, traitement thermique à 710 °C **a -** 5 min, **b -** 30 min, **c -** 120 min, **d -** vue en tranche. Des exemples d'applications étudiées par Aytug *et al.* sont aussi présentés **e -** les propriétés antireflet induites par le gradient d'indice, **f -** les propriétés superhydrophobes après silanisation améliorées par la rugosité **g -** obtention d'antireflet conducteur par dépôt d'une couche d'AZO et nanoparticules d'or. [108–110].

Bien que la grande majorité des études travaillent dans le domaine spinodal, les travaux de thèse de Fonné [11] explorent le domaine de nucléation-croissance. Généralement ce domaine n'est pas exploité pour obtenir des nanostructures, car pour dissoudre une phase il faut qu'elle soit accessible. Or ce n'est pas forcément le cas si la phase est discontinue, contrairement aux pores interconnectés des morphologies spinodales. Cela reste envisageable dans le cas de cette étude car la démixtion crée des gouttelettes affleurant la surface : après dissolution préférentielle des nanotrous sont obtenus. Des couches minces de ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron. La composition, les températures et les temps de recuits ont été étudiés post-mortem par microscopie électronique à balayage grâce au contraste apporté par le baryum. L'impact de l'épaisseur de la couche de verre initiale a également été mis en évidence pour des couches comprises entre 20 nm et 120 nm. À traitement thermique fixé, les tailles latérales des gouttes obtenues augmentent linéairement avec l'épaisseur (Fig. 1.12).

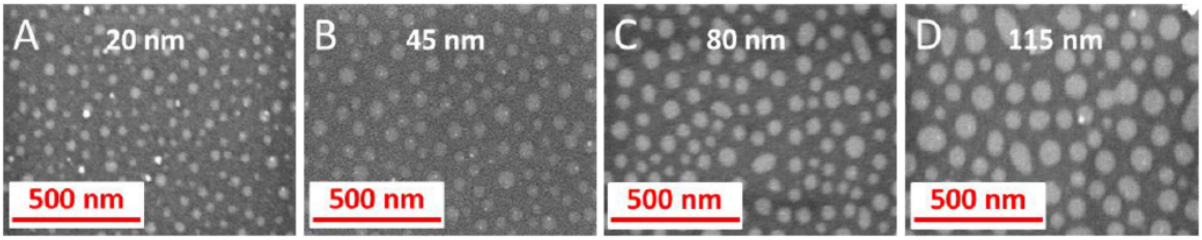


Figure 1.12 Séparation de phase par nucléation-croissance d'une phase riche en BaO (blanc) dans une matrice riche en SiO_2 (noir). La taille des gouttes augmente avec l'épaisseur de la couche initiale. Images MEB de couches minces de verre ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 (69 : 8 : 23 wt%), après traitement thermique de 2 h à 950 ˚C d'épaisseur **a -** 20 nm, **b -** 45 nm, **c -** 80 nm, **d -** 115 nm. [11].

Couches ultra-minces

Le rôle de l'épaisseur et notamment du confinement extrême a été questionné dans le milieu de l'électronique. La séparation de phase dans des couches minces de verre HfO_2-SiO_2 ultra-confinées est observée par Stemmer *et al.* par microscopie électronique à transmission (MET) et quantifiée par diffusion (GISAXS) [114]. Des couches de 4 nm d'épaisseur sont déposées par CVD pour deux compositions, 80 % et 40 % d'HfO_2. Après un traitement rapide à 1000 ˚C, cette dernière donne lieu à de la décomposition spinodale où la structure interconnectée a une taille latérale de l'épaisseur de la couche, puis à de la cristallisation dans la phase riche en Hf (Fig. 1.13 a).

Les études de Liu *et al.* [79, 80] font elles varier l'épaisseur de la couche mince entre 4 nm et 20 nm grâce à des dépôts par ALD. Cette fois des images en tranche au MET révèlent une stratification de la séparation de phase, dont l'alternance et la taille caractéristique dépendent de l'épaisseur (Fig. 1.13 b). La théorie de la séparation de phase orientée par la surface (SDSD *Surface Directed Spinodal Decomposition*) proposée par les auteurs est principalement révélatrice d'effets d'énergie de surface préférentielle car les inhomogénéités en profondeur existent déjà dès le dépôt de la couche mince.

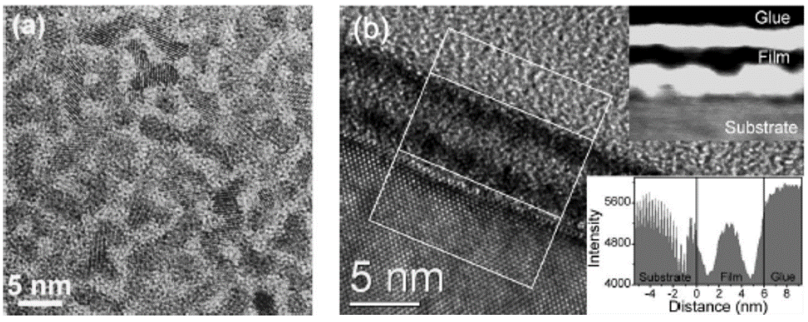


Figure 1.13 Séparation de phase spinodale dans des couches ultra-minces de HfO_2-SiO_2, mise en évidence d'une stratification. **a** Image MET d'une couche de 4 nm HfO_2 40 % après 10 s à 1000 ˚C, vue de dessus [114].**b** Image MET d'une couche de 6,4 nm HfO_2 25 % après 6 s à 800 ˚C, vue en tranche. [80].

Confinement dans les fibres

Un dernier cas de confinement mérite d'être évoqué dans les études sur le fibrage. La séparation de phase permet par exemple de concentrer certains dopants, notamment des terres rares, dans un environnement dont la structure les rend plus actifs. Il est alors nécessaire de maîtriser la morphologie des deux phases pour atteindre un optimum entre une grande concentration de dopant et de petites tailles de domaines pour ne pas engendrer de pertes par diffusion de la lumière. Les travaux récents de Blanc *et al.* [115] s'intéressent au cas de l'Er^{+} concentré dans des gouttelettes obtenues par nucléation-croissance dans des fibres de SiO_2-GeO_2-MgO-P_2O_3. Des reconstructions 3D de tomographie par sonde atomique (APT), présentées Figure 1.14, ont permis d'étudier quantitativement la concentration de ces gouttes, amorphes, inférieures à la dizaine de nanomètres. Contrairement au cas de couches cristallines, il est difficile d'obtenir plus que la composition moyenne dans les couches minces amorphes, où l'APT permet justement d'obtenir des informations locales. Il a été mis en évidence, ici que les gouttes denses en Mg et P s'enrichissent en grossissant (Fig. 1.14 c). Contrairement à la théorie classique décrite plus haut, la concentration des germes par nucléation-croissance pourrait donc évoluer avec leur taille, ce qu'il faudrait garder à l'esprit dans le cas de couche ultra-minces.

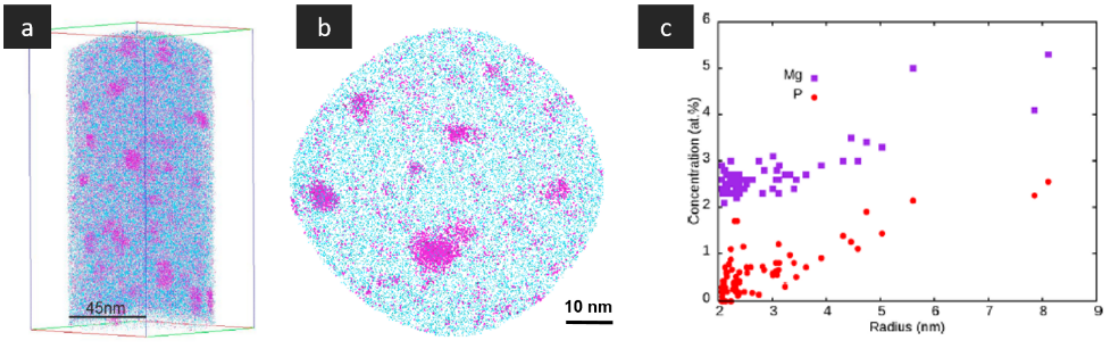


Figure 1.14 La tomographie par sonde atomique comme outil d'étude quantitatif de la séparation de phase. Nucléation-croissance dans un système SiO_2-GeO_2-MgO-P_2O_3 **a -** reconstruction 3D et **b -** coupe où l'oxygène est un bleu et le magnésium en rose. **c -** Quantification de la composition dans les gouttes en fonction de leur rayon. [115].

En résumé

La séparation de phase liquide-liquide est un phénomène thermodynamique qui peut avoir lieu pour des liquides immiscibles lorsque la température n'est pas assez élevée pour homogénéiser le mélange. Lorsque les termes entropique et enthalpique sont en compétition, la minimisation de l'énergie totale passe par la démixtion du système en deux liquides de compositions préférentielles. Cette démixtion peut avoir lieu par deux mécanismes, la nucléation-croissance et la décomposition spinodale. Les morphologies résultantes dépendent à la fois des mécanismes, donc de la composition et de l'histoire thermique du mélange mais aussi d'autres propriétés du système comme la viscosité.

Les verres sont des solides non-cristallins, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas d'ordre à longue distance. Cependant le réseau vitreux peut être décrit par des structures élémentaires, l'environnement des atomes et l'enchaînement de ces unités. On peut décrire différents rôles pour les atomes : formateurs de réseau, compensateurs de charge, modificateurs de réseau ou intermédiaires. En particulier dans les verres de silicates et les borosilicates, les alcalins et alcalino-terreux viennent dépolymériser le réseau par leurs interactions ioniques avec les oxygènes. La séparation de phase peut s'expliquer qualitativement par cette compétition pour les oxygènes, qui entraîne des structures locales plus stables lorsque deux types de régions se créent, l'une riche en alcalins et l'autre riche en formateurs de réseau. Les deux phases ainsi créées ont cependant des caractéristiques très différentes, comme la mobilité, la viscosité ou les coefficients d'expansion thermique.

Bien que les borosilicates de sodium aient longtemps été des verres classiques pour la séparation de phase, du fait de la commercialisation du Pyrex® et du Vycor®, on choisit ici de travailler dans un autre ternaire : SiO_2-BaO-B_2O_3. Les borosilicates de baryum ont une grande lacune de miscibilité permettant une gamme de compositions et de propriétés assez vaste. Ce ternaire est pour nous un système modèle principalement car le numéro atomique du baryum induit un contraste électronique suffisant pour distinguer les différentes phases obtenues par MEB, sans avoir à dissoudre l'une des deux phases après démixtion.

On retiendra de la littérature sur les couches minces de verre que de nombreuses techniques de dépôt permettent d'obtenir des films amorphes de l'ordre de la centaine de nanomètres. La maîtrise de la composition de ces couches minces est un point essentiel pour contrôler les morphologies et donc les nanostructures obtenues par séparation de phase. Le temps de traitement thermique, la température et l'épaisseur sont d'autres leviers pilotant les tailles caractéristiques. En outre la texturation de surface par séparation de phase a de nombreuses applications notamment en optique.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales : Fabrication d'échantillons et caractérisations morphologiques

L'objectif de ce chapitre est de détailler la stratégie expérimentale mise en place pour obtenir des nanostructures par séparation de phase. Le protocole se décline en quatre étapes. D'abord l'élaboration de cibles de verre, matériau de base, qui sera ensuite déposé par pulvérisation cathodique pour obtenir des couches minces de verre. Les échantillons subissent alors un traitement thermique afin que les deux phases de verre stables forment des nano-objets, la morphologie obtenue est étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Finalement une solution acide permet de dissoudre préférentiellement l'une des deux phases de verre, révélant les nanostructures dont les variations de hauteur sont mesurées au microscope à force atomique.

Sommaire du chapitre

2.1 Description du protocole 24
2.1.1 Stratégie expérimentale 24
2.1.2 Étapes de fabrication d'échantillons 26
2.2 Méthodes de caractérisation morphologique 31
2.2.1 Microscopie électronique à balayage, MEB 31
2.2.2 Microscopie à force atomique, AFM 36

2.1 Description du protocole

2.1.1 Stratégie expérimentale

Savoir réaliser des nanostructures de tailles et de morphologies contrôlées permet de conférer aux couches minces un ensemble de propriétés très variées. C'est par exemple le cas en optique où des structures sub-longueur d'onde permettent une fonctionnalité antireflet [108] tandis que les structures plus grandes sont utilisées pour leurs effets de diffusion de la lumière [116]. La stratégie de texturation de surface proposée ici, se base sur un phénomène d'auto-organisation de la matière : la séparation de phase. Elle se décompose en 4 étapes, comme l'illustre la Figure 2.1 :

1. L'élaboration d'une cible de verre de la composition souhaitée aux dimensions contrôlées.
2. Le dépôt d'une couche mince homogène de ce verre par pulvérisation cathodique.
3. Le traitement thermique permettant d'induire la séparation de phase dans la couche mince, en deux verres aux propriétés différentes, sans modifier le substrat. La température et le temps sont les leviers contrôlant les tailles caractéristiques.
4. La dissolution préférentielle d'une des deux phases de verre pour révéler les nanostructures.

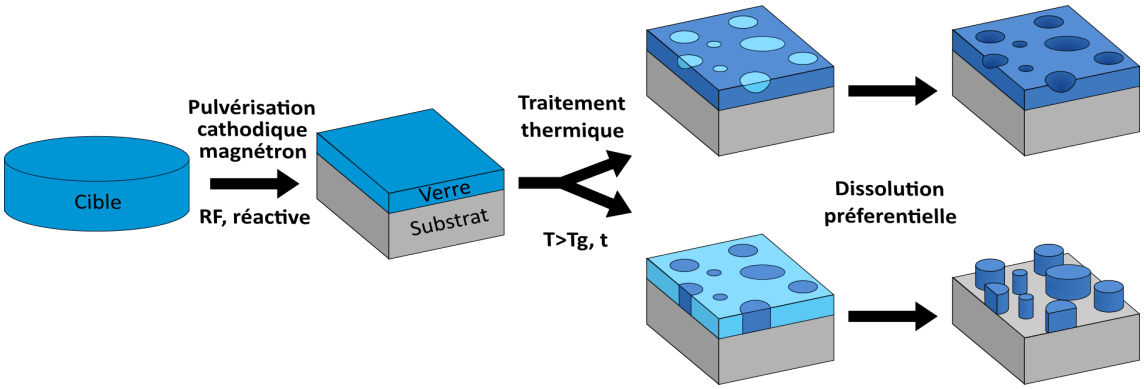


Figure 2.1 Schéma de principe de texturation de surface par séparation de phase d'une couche mince de verre. Suivant les quantités relatives des deux phases plusieurs alternatives sont possibles, on représente les deux extrêmes menant respectivement à l'obtention de trous ou de piliers après dissolution.

Compatibilité industrielle

L'intérêt de déposer une couche additionnelle pour obtenir des nanostructures est de conserver à la fois les propriétés initiales du matériau utilisé comme substrat mais aussi les procédés de mise en forme déjà optimisés. Plus particulièrement dans le cas des vitrages, de grandes plaques de verre sont fabriquées sur des lignes de production *float* et les fonctionnalités supplémentaires sont apportées par des couches minces, métalliques ou diélectriques. Toutes les étapes de fabrication des échantillons doivent donc être compatibles, ou facilement adaptables, avec les contraintes des procédés industriels actuels.

Parmi les nombreuses techniques de dépôt de couches minces utilisées dans la littérature (1.3.1 page 15), nous choisissons la pulvérisation cathodique magnétron car c'est le procédé déjà en place sur les *coaters* industriels. En effet cette technique permet de traiter de grandes surfaces, telles que les dimensions standards de l'industrie verrière de 3,2 x 6,0 m^2. Le traitement thermique est une étape aisée à ajouter sur une ligne de production, il est déjà appliqué pour les verres trempés ou le bombage des pare-brises par exemple. Quant à la dissolution partielle qui se fait jusqu'à maintenant par attaque acide, il est envisageable de remplacer cette étape par

une gravure par plasma fluoré (RIE, *Reactive Ion Etching*) bien qu'il faille porter attention aux potentiels phénomènes d'ombrage et de masquage par les résidus solides.

Système modèle

Un aspect fondamental de cette étude est de comprendre, grâce à la séparation de phase, la cinétique de diffusion dans des couches ultra-confinées. Pour réduire la complexité du système, on choisit un verre modèle pour réduire la variabilité expérimentale et isoler les paramètres principaux. Comme nous l'avons vu section 1.2.2 les borosilicates de baryum sont des verres donnant lieu à de la séparation de phase dans une grande gamme de composition. De plus le contraste électronique dû au baryum, et la nette différence de composition en pourcentage d'oxyde de baryum entre les deux phases formées, permet des observations par MEB avec un contraste suffisant pour des couches de 50 nm à 200 nm. On verra que l'intérêt de ces couches ultra-minces est leur géométrie 2D qui donne des monocouches d'objets. Avoir un seul objet dans l'épaisseur de la couche est un réel avantage pour le traitement des données. Cela évite les artéfacts dus aux cas de superposition d'objets, les vues de dessus donnent directement leur diamètre et leur forme.

Avoir accès à ces informations sans devoir systématiquement dissoudre l'une des deux phases a trois avantages. D'une part c'est un gain de temps, d'autre part cela augmente la confiance dans les formes observées en sachant qu'il n'y a pas de modification des rapports d'aspect. En outre il est possible de visualiser des objets qui n'affleurent pas la surface et par conséquent ne sont pas révélés lors de l'attaque acide (Figure 3.2.1 et Figure 3.9). Par ailleurs, des expériences de MEB-in-situ uniques, explicitées section 3.3 ont été déterminantes dans l'avancée de la thèse.

Le substrat est également un substrat modèle. On choisit d'utiliser des wafers de silicium (100) pour la plupart des études morphologiques et de la silice amorphe lorsque qu'il est nécessaire de travailler sur des substrats transparents pour des mesures optiques. En effet la contrepartie du système SiO_2-BaO-B_2O_3 est de travailler à des températures de traitement thermique, entre 650 ˚C et 1000 ˚C, supérieures à la température de transition vitreuse des verres silico-sodocalciques (Tg $\approx$ 550 ˚C), utilisés classiquement pour les vitrages. Le silicium et la silice amorphes sont compatibles avec des recuits jusqu'à 1100 ˚C sans déformations macroscopiques.

Il faut également signaler que les phénomènes de diffusion alimentant la séparation de phase ne se limitent pas à l'intérieur de la couche mince. Cette même diffusion chimique a aussi lieu entre le substrat et la couche, et peut être très rapide à ces températures pour les alcalins par exemple [11]. Les substrats modèles permettent de s'affranchir de la diffusion d'éléments contenus dans les verres industriels (Na, K, Ca, Mg...) qui, même présents en petites quantités, pourraient modifier la séparation de phase. En effet certains éléments sont susceptibles de créer des centres de nucléation, d'abaisser localement la viscosité ou encore de donner des domaines de séparation de phase mixte [(1)].

Paramètres étudiés

Le protocole expérimental a été mis en place lors de la thèse de Fonné [11] et il est appliqué dans ces travaux. Nous n'étudierons pas l'impact des paramètres de la pulvérisation cathodique, qui est utilisée comme un outil, afin de déposer des couches minces homogènes. Nous avons exploré différentes **compositions** de verre du ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3, permettant le contrôle

[(1)] Il existe par exemple un domaine de démixtion dans le quaternaire SiO_2-Na_2O/CaO-B_2O_3. Il est donc probable dans notre cas de modifier la séparation de phase en passant d'un ternaire à un quaternaire SiO_2-Na_2O/BaO-B_2O_3 si on permet la diffusion du sodium provenant d'un substrat.

de la morphologie (chapitre 3). L'impact du **confinement** fait l'objet du chapitre 5 avec en particulier une étude sur l'**épaisseur** des couches minces section 5.2.3. L'effet des **interfaces** a été brièvement exploré par des tests d'encapsulation et de changement de substrat 5.3. Pour comprendre la cinétique de diffusion dans ces milieux confinés nous avons fixé la température de travail et étudié les différents **temps de recuit**.

2.1.2 Étapes de fabrication d'échantillons

Élaboration des cibles de verre

La composition des verres utilisés n'étant pas conventionnelle, il n'est pas possible d'acheter directement des cibles de ces verres de borosilicate de baryum. Les verres massifs ont été fondus dans un four à flammes au département d'Élaboration des Verres de Saint-Gobain Research Paris. C'est grâce au savoir-faire d'Eric Lamotte et de Johnny Vallon, que ces verres ont pu être élaborés en grande quantité (1 kg) permettant ensuite leur mise en forme. On utilise comme matières premières de la silice, de l'acide borique et du carbonate de baryum, qui sont mélangées puis fondues à 1600 ˚C dans un creuset en platine. Le bore étant très volatile, il est surdosé de 5% de son poids pour atteindre la composition prévue. Le processus d'affinage dure environ 2 h et comprend 10 min de bullage sous argon afin d'homogénéiser le mélange.

Afin d'intégrer la cible de verre dans le bâti de pulvérisation cathodique assistée magnétron, des dimensions spécifiques doivent être respectées : disque de 4", soit environ 100 mm de diamètre et 5,5 mm d'épaisseur. Il est donc nécessaire d'usiner le verre massif [(2)]. On effectue une recuisson à 650 ˚C suivie d'une descente lente à température ambiante afin de relaxer les contraintes pour éviter la casse et la propagation de fissures à la découpe. N'ayant pas de creuset assez large, on utilise un creuset de 70 mm dans lequel on débite des disques d'environ 7 mm d'épaisseur. Des quarts de disques de rayon 50 mm sont découpés pour reconstituer la cible finale [(3)] puis polis 2 faces jusqu'à 5,5 mm. Afin d'obtenir des faces bien parallèles, l'usinage et le polissage se font chez l'entreprise OPA-Opticad. Pour un bon contact avec le magnétron les quarts de disques de verre sont finalement collés sur une plaque de cuivre de 1 mm d'épaisseur, à l'indium, dont la température de fusion d'environ 160 ˚C permet la manipulation sur une plaque chauffante.

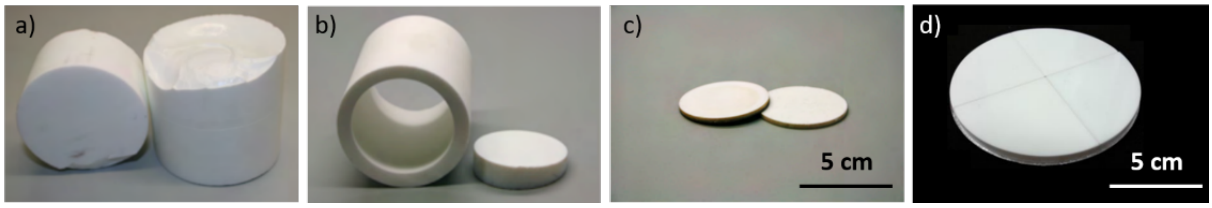


Figure 2.2 Photos des différentes étapes d'usinage d'une cible de 4". **a** Carotte de verre après recuit, **b** Découpe réussie validant la relaxation des contraintes, **c** Exemples de disques polis deux faces **d** Assemblage des quarts de disques, collés à l'indium sur plaque de cuivre. [11]

(2) On aurait pu choisir des méthodes de frittage comme Tiwari *et al.* [88] mais beaucoup de paramètres sont à contrôler comme la granulométrie, les liants, la température de frittage, le retrait lors du traitement thermique, et cela demanderait une étude spécifique.

(3) Il serait également possible de couler le verre sur plaque ou dans un moule, cependant le choc thermique génère beaucoup de contraintes résiduelles, difficiles à relaxer correctement en plus de la séparation de phase. En effet le test a été fait dans la thèse de Fonné [11], mais la différence de température de 1600 ˚C, lors de la coulée, est trop grande comparée à la différence de « seulement » 1000 ˚C vue lorsque le creuset est directement placé dans le four de recuisson.

Deux cibles ont ainsi été fabriquées, Vg riche en silice et Ba1070 riche en baryum, dont les compositions mesurées par analyse chimique sont données dans le tableau 2.1. Vg a été fabriquée lors de la thèse précédente et Ba1070 a été faite suivant le même protocole (Fonné, 2017, [11]). La source des matières premières est différente pour le sable et le carbonate de baryum utilisés, la fraction totale des pollutions reste comprise entre 0,1% et 0,5% en masse.

Verre	Composition (wt%)			Pollutions
	SiO_2	BaO	B_2O_3	
Vg	66,4	14,3	19,3	**Al_2O_3**, **Fe_2O_3**, **CaO**, TiO_2, K_2O, Na_2O
Ba1070	32,8	41,4	25,8	**SrO**, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, TiO_2, Fe_2O_3, MgO

Table 2.1 Compositions massiques, en poids d'oxydes, des cibles de verres élaborées et dosées par voie humide. Liste des pollutions dues aux matières premières, par ordre décroissant, la teneur des oxydes en gras est supérieure à 0.02wt%.

Pulvérisation de couches minces de verre

La seconde étape de fabrication des échantillons est le dépôt de la couche mince de verre, que nous effectuons par une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD), la pulvérisation cathodique magnétron. De nombreux matériaux sont industriellement déposés par ce procédé : métaux (Au, Ag, Pt, etc...), oxydes (TiO_2, ZnO, Al_2O_3, etc..), nitrures (TiN, Si_3N_4, etc...) ou encore alliages. Le principe est de générer un plasma dont les ions vont frapper le matériau cible pour en éjecter les atomes ; ceux-ci viennent ensuite se condenser sur les parois, recouvrant en particulier le substrat d'un film mince (Figure 2.3). Pour cela on injecte un gaz, inerte ou réactif, dans une chambre initialement sous vide secondaire. Le gaz est soumis à la différence de potentiel appliquée entre la cathode et les parois, ce qui génère un plasma froid. Les espèces positives du gaz ionisé sont attirées par la cathode, négative, appelée cible dans ce cas particulier où elle est constituée du matériau à déposer. Lors du choc avec la cible différentes interactions ont lieu : notamment l'émission d'électrons secondaires, de photons, d'ions et d'atomes. En effet, les ions incidents transfèrent leur quantité de mouvement, produisant une cascade de collisions à la surface qui mène à la pulvérisation des atomes. Ces atomes, non chargés, ne sont pas orientés par le champ électrique et se dispersent aléatoirement dans un cône jusqu'à atteindre pour certains l'échantillon placé en face de la cible.

La particularité de la pulvérisation cathodique assistée magnétron est de combiner avec le plasma un champ magnétique en plaçant des aimants sous la cathode, pour créer une force de Lorentz qui influence la trajectoire des électrons secondaires pour les confiner au voisinage de la cible. Dans cette zone la probabilité d'ionisation du gaz augmente, le plasma devient dense, ce qui accroît le taux de pulvérisation du matériau et donc la vitesse de dépôt. On remarquera que cela entraîne localement une augmentation de la température nécessitant le refroidissement de la cible.

Les cibles céramiques étant isolantes, il n'est pas possible de travailler en courant continu à cause de l'accumulation de charges en surface de la cible qui finissent par repousser les ions incidents, ce qui inhibe le dépôt. Il est donc nécessaire de travailler en champ alternatif pour éliminer les charges positives, qui ne peuvent pas s'évacuer classiquement par la cible, par l'attraction des électrons. Nous avons donc opté pour une décharge radiofréquence (RF).

Comme les cibles céramiques ont des comportements différents des matériaux classiques, il a fallu adapter les conditions standard. Fonné [11] a déterminé durant sa thèse les meilleures conditions pour obtenir des couches minces homogènes de l'ordre de 50 à 500 nm, qui sont résumées dans

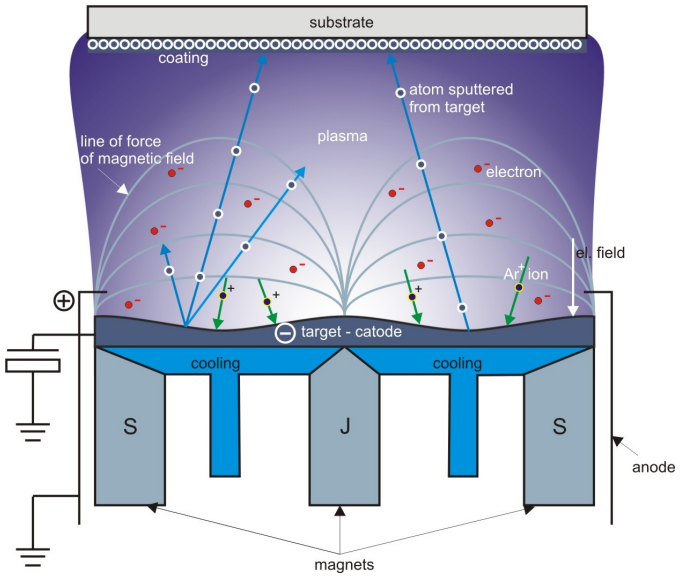


Figure 2.3 Schéma de principe de la pulvérisation magnétron, géométrie expérimentale utilisée avec la cible sous l'échantillon. (www.arzuffisrl.com/sputtering)

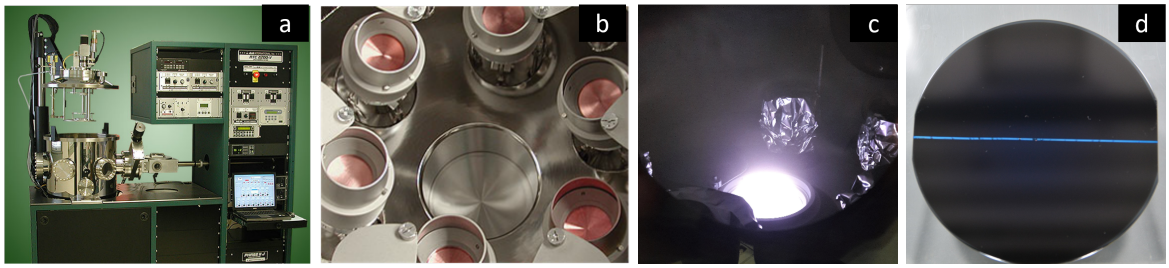


Figure 2.4 **a** Machine de dépôt type MOSAIC **b** Répartitions des cibles 2" et 4" **c** Plasma d'une cible de verre 4" **d** Échantillon type, avec trait de feutre pour mesure de marche - **a-b** photos constructeur (www.ajaint.com/sputtering-systems)

le tableau 2.2. Nous les réutilisons telles quelles, en commentant ci-dessous quelques points d'intérêt. Pour plus de détails, on pourra se référer au livre *Reactive Sputter Deposition* de Depla et Mahieu [84].

- **Le bâti :** La machine de dépôt utilisée est un bâti haut débit (MOSAIC, AJA international inc., Fig. 2.4a) du département Couches Minces de Saint-Gobain Research Paris. Il dispose de deux alimentations RF, nécessaires pour les cibles de verre. Son second avantage est la possibilité d'utiliser une cible large (4") ce qui permet d'obtenir des échantillons homogènes sur de plus grandes tailles latérales, même si cela implique des contraintes d'élaboration vues au paragraphe précédent.
- **Le dépôt réactif :** Malgré la présence d'oxygène dans le matériau céramique initial, ici le verre, on se place dans des conditions de dépôt réactif, c'est-à-dire en présence d'O_2 afin de conserver la stœchiométrie des oxydes. En effet certaines études mettent en avant que l'oxygène présent dans l'échantillon provient majoritairement de l'oxygène introduit dans la chambre et non de celui de la cible [84]. Cependant les vitesses de dépôt étant plus lentes avec de l'oxygène, on choisit un compromis en utilisant un mélange de gaz Ar/O_2 au ratio 1/1.
- **La distance cible-substrat :** Pour avoir un gradient d'épaisseur radial moins fort on choisit d'éloigner le substrat de la cible bien que cela entraîne une diminution très nette de la vitesse de dépôt. Une distance cible-échantillon de 26,5 cm permet une zone centrale homogène de

40 mm avec une variation de hauteur de moins de 10 %. Pour calibrer les épaisseurs déposées, un trait de feutre est tracé sur le wafer, puis dissout à l'éthanol 96 % dans un bain à ultrason (Fig. 2.4d). Ainsi la couche délamine proprement laissant une marche que l'on peut mesurer au profilomètre (Dektak, Bruker).

– **La pression et la puissance :** La pression dans l'enceinte pilote la densité du plasma, ainsi plus la pression diminue, moins il y a de collisions, plus le libre parcours moyen des atomes éjectées de la cible augmente. A distance du substrat fixée, la probabilité d'atteindre l'échantillon augmente. De même la densité du plasma est impactée par la puissance électrique. Dans le cas de couches amorphes, ces deux paramètres influencent principalement la vitesse de dépôt et la densité de la couche obtenue.
– **La prépulvérisation :** Lors de la première utilisation de la cible un décapage long de 2h est effectué pour éliminer des hétérogénéités de surface. Par la suite à chaque dépôt une prépulvérisation de 15 min est faite, avec cache fermé pour protéger l'échantillon, ce qui correspond au temps expérimental de stabilisation du potentiel électrique. En effet le matériau cible est un verre démixé donc il faut un certain temps pour équilibrer les probabilités de dépôt de tous les éléments. [(4)] De plus on évite les chocs en allumant et en éteignant la cible avec des rampes de puissance.
– **L'encapsulation :** Dans ce bâti il est possible d'avoir de petites cibles 2" supplémentaires en périphérie (Fig. 2.4b-e), nous utilisons pour certains types d'échantillons une cible de SiO_2 céramique non dopée afin de déposer une couche de silice de protection, en restant sous vide. Nous verrons dans la suite l'importance de cette encapsulation sur l'étude et la maîtrise de la composition des couches minces. La caractérisation de la composition des couches minces d'oxydes a fait l'objet d'un travail de développement particulier, elle sera présentée en détail dans le chapitre suivant et notamment dans la section 3.1.2, page 41 et le détail des compositions obtenues est donné dans le Tableau 3.2 et dans le ternaire de la Figure 3.6.

Cibles	Vg ou Ba1070	SiO_2
Diamètre	4"	2"
Géométrie	droit	tilté
Distance à la cible	26,5 cm	21 cm
Puissance RF	300 W	100 W
Pression	1,5 mTorr	3 mTorr
Débit Ar/O_2	20/20 sccm	30/10 sccm
Pré-pulvérisation	15 min	15 min
Vitesse de dépôt	1,5 à 3 $nm.min^{-1}$	0,33 $nm.min^{-1}$

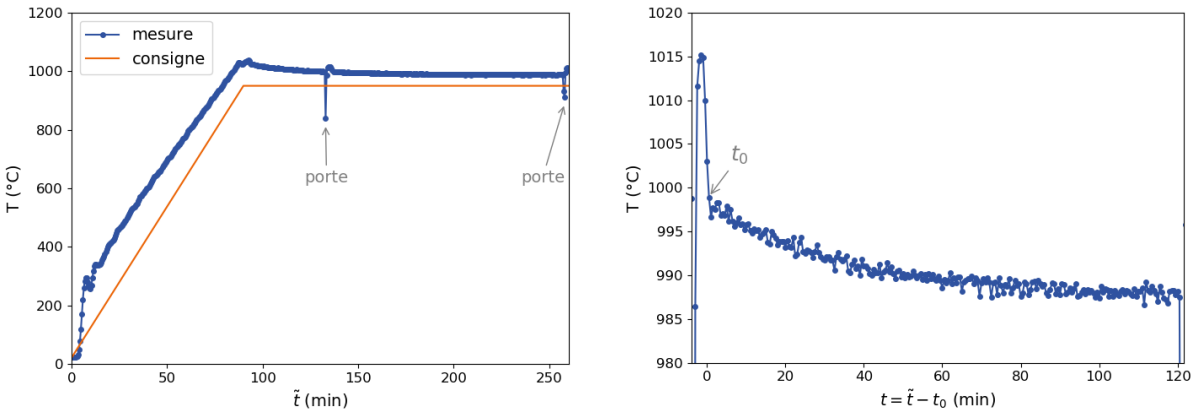
Table 2.2 Récapitulatif des paramètres utilisés sur le bâti MOSAIC pour la pulvérisation cathodique assistée magnétron de couches minces de verre.

[(4)] Les éléments aux taux les plus élevés vont être arrachés rapidement, découvrant une aire plus grande d'éléments aux taux plus faibles, ce qui va en retour augmenter leur probabilité de dépôt. Ces taux dépendent de la masse des atomes Si/B/Ba mais aussi de leur énergie de liaison qui n'est probablement pas la même dans les 2 phases de verre. Ainsi pour avoir des aires respectives des deux phases à l'équilibre il faut pulvériser la surface pendant suffisamment longtemps [11, 83, 117, 118].

Traitement thermique

Une fois la couche de verre déposée on induit la séparation de phase par traitement thermique au four, à atmosphère ambiante. Le four haute-température (Thermoconcept) du département d'Élaboration des Verres permet d'atteindre 1600 ˚C. Nous utilisons ici une gamme de températures allant de 650 ˚C à 1000 ˚C. Les échantillons sont enfournés à chaud dans une barquette réfractaire déjà à température dans le four. La barquette est recouverte de sable pour faciliter la préhension des échantillons de petites tailles avec les équipements de protection anti-chaleur. Après des durées entre 1 min et 32 h, ils sont sortis à chaud également afin de subir la trempe thermique à l'air ambiant la plus rapide possible (sans l'assistance d'un flux d'air).

Le four est programmé pour effectuer une rampe de montée en température d'environ 10 ˚C/min. Il est ainsi relativement stable lors de l'enfournement, et revient à sa température de consigne en 3 min environ (Fig. 2.5b). Pour avoir une idée de l'histoire thermique vue par un échantillon, on peut mesurer la température avec un thermocouple de type K placé à l'intérieur du four juste au-dessus de la barquette. On remarque qu'il y a un écart d'environ 40 ˚C entre la valeur de consigne et la température réelle, cependant les températures indiquées dans tout le manuscrit resteront les températures de consigne.



a Température du four

b Traitement thermique

Figure 2.5 **a** Courbe de montée en température du four pour une consigne de 950 ˚C. Les flèches indiquent les ouvertures de la porte. **b** Température vue par un échantillon lors d'un traitement thermique de 2 h. Environ 3 min après l'enfournement, la température se stabilise, on prend t_0 comme début du traitement thermique.

Dissolution préférentielle

Une méthode classique pour dissoudre les verres silicatés est l'attaque chimique par de l'acide fluorhydrique. Une attaque acide va dissoudre plus rapidement un réseau silicaté peu polymérisé que de la silice pure, notamment s'il est riche en modificateurs de réseau comme les alcalins. Pour les borosilicates de sodium, on peut avoir un facteur de l'ordre de l'ordre de 100 à 1000 en faveur de la phase riche en sodium pour des verres contenant 70 wt% à 40 wt% de SiO_2 [119]. Dans notre cas, après traitement thermique, la couche mince de verre s'est séparée en deux phases : un verre riche en silicium, donc en formateur de réseau, et un second verre riche en baryum, modificateur de réseau. Lors d'une attaque acide les deux phases seront dissoutes mais avec des vitesses différentes, plus rapide pour la phase riche en baryum qui est beaucoup moins

polymérisée. C'est pour cela que l'on parle de dissolution préférentielle.

Les échantillons sont placés 3 min dans une solution aqueuse de HNO_3/HF concentrée à 0,3 %/0,3 %, (solution type *P-etch* [120]). Ils sont ensuite rincés à l'eau DI. L'utilisation d'acide fluorhydrique requiert des conditions de sécurité drastiques. Les attaques acides ne sont pas faites au laboratoire mais par Rémy Gronnwald, au département de chimie analytique de Saint-Gobain Research Paris. Dans la littérature on trouve des vitesses de gravure de 2 Å.s^{-1} pour la silice thermique, de 10 Å.s^{-1} pour la silice moins dense déposée par pulvérisation [121] et de 30 à 1200 Å.s^{-1} pour les borosilicates. On estime ici la vitesse de gravure à quelques dizaines de nanomètres par minute pour la phase riche en baryum.

2.2 Méthodes de caractérisation morphologique

Les tailles caractéristiques des morphologies obtenues par séparation de phase ont été étudiées, par des méthodes directes comme la microscopie confocale pour des mélanges de polymères [122–124], ou réciproques comme la diffusion des rayons X (SAXS) dans les matériaux volumiques [125–127]. Les méthodes dans l'espace réciproque fournissent des grandeurs moyennées et restent difficilement applicables dans le cas de couches minces de matériaux amorphes, bien que des mesures de diffusion X en incidence rasante pourraient être envisagées (GISAXS) [128]. Nous nous tournons vers des méthodes d'observation directe qui ont l'avantage de donner des informations de tailles, de morphologie et de répartition, comme la microscopie électronique à balayage [41] et la microscopie à force atomique [129]. Ces deux méthodes ont une résolution de l'ordre du nanomètre, compatible avec les tailles que l'on s'attend à observer pour des couches minces d'environ 100 nm. Le MEB a été la technique de caractérisation systématique tandis que l'AFM, qui demande une étape de dissolution d'une des deux phases, nous a servi à consolider les résultats.

2.2.1 Microscopie électronique à balayage, MEB

Le microscope électronique à balayage est un microscope haute-résolution dont le faisceau incident n'est pas constitué de photons mais d'électrons. Leur longueur d'onde est plus petite que celle de la lumière permettant ainsi d'avoir une résolution plus fine que la centaine de nanomètres. On utilise un MEB-FEG (7600F, Jeol) dont la technologie de canon à émission de champ améliore la résolution qui est proche d'un nanomètre.
L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère plusieurs types de particules et de rayonnements comme illustré Figure 2.6. Suivant la nature des processus physiques en jeu, ces émissions ont des énergies différentes : plus elles sont énergétiques plus elles sont produites en profondeur. Classiquement c'est l'intensité des électrons secondaires, de basses énergies, qui est collectée pour reconstruire l'image topographique de la surface de l'échantillon. En chaque point d'impact cette intensité va dépendre à la fois du relief et de la nature chimique de l'échantillon. Donc en balayant le faisceau sur la surface, on obtient une cartographie dont le contraste traduit ces deux types d'hétérogénéités. Contrairement à un microscope optique cette technologie nécessite cependant de travailler sous vide.

La préparation d'échantillons d'environ 1 cm^2 consiste à faciliter l'évacuation des charges de surface, générées par le faisceau primaire, de nos échantillons isolants vers le support métallique. Pour cela on colle l'échantillon à l'aide d'une pastille conductrice en carbone double-face. Puis, un contact électrique est fait grâce à de la laque d'argent déposée pour faire un pont entre le support et l'échantillon. Enfin, une couche de 0,7 nm de platine est déposée par pulvérisation

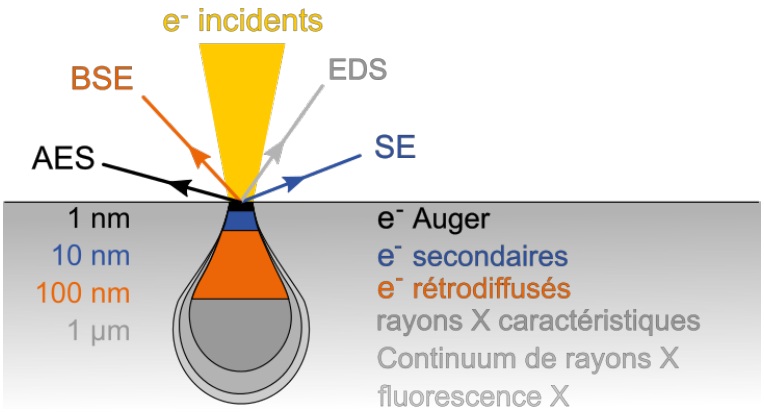


Figure 2.6 Schéma de la poire d'interaction à la surface d'un échantillon sous un faisceau d'électrons (MEB).

dans un métalliseur sous vide secondaire, suffisamment fine et conforme pour ne pas modifier la topographie de la surface. Les échantillons peuvent alors être insérés dans la chambre sous ultravide à 10^{-4} Pa.

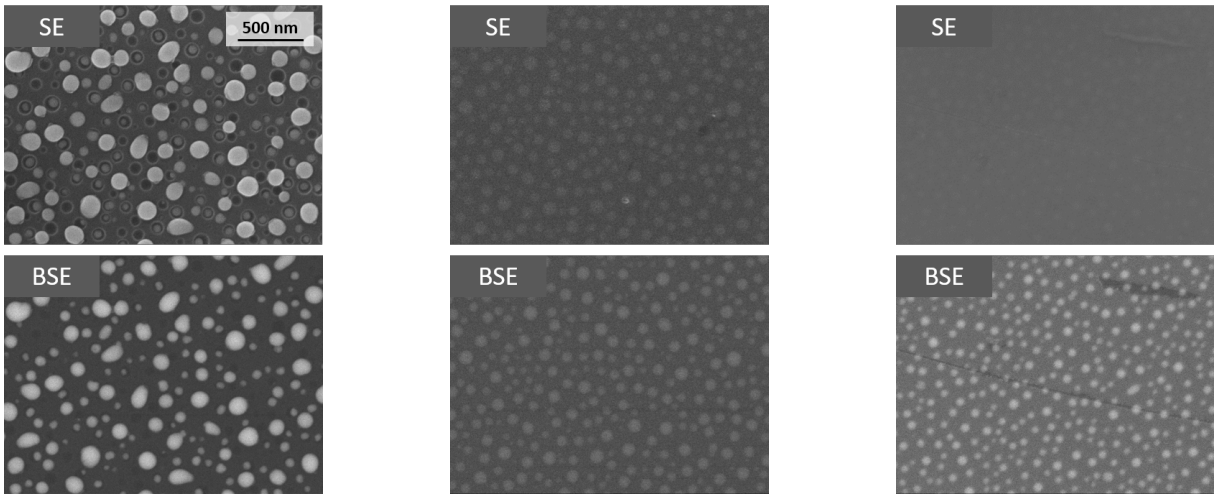
Les images sont prises à plusieurs grandissements pour comparaison entre différentes séries (typiquement x20 000, x50 000 et x100 000) puis on acquiert un ensemble de 10 images représentatives à un grandissement adapté. Un bon contraste et des tailles caractéristiques suffisamment grandes sont nécessaires pour les étapes de segmentation du traitement d'image (sections 5.1.1 et 7.1.1). Notamment dans le cas de morphologies discontinues, on cherche à toujours observer une centaine d'objets par image afin d'avoir une statistique suffisante.

Différents types de détecteurs

Communément, les images MEB sont obtenues à partir des électrons secondaires, cependant toutes les interactions peuvent être utilisées, voire combinées. En extrême surface des électrons Auger sont éjectés (AES) dans les quelques premiers nanomètres, puis en surface dans les premières dizaines de nanomètres les électrons secondaires (SE) sont émis, et jusqu'à quelques centaines de nanomètres des électrons rétrodiffusés (BSE) sont produits. Pour finir des photons X caractéristiques (EDS) et de la fluorescence X sont générés sur plusieurs microns. Donc les électrons secondaires sont plus sensibles à la topographie de surface et donnent une meilleure résolution latérale, tandis que les électrons rétrodiffusés sondent un volume plus important.

La nature physique des processus d'émission des électrons SE et BSE est différente. Les électrons secondaires résultent d'interactions électroniques inélastiques, tandis que les électrons rétrodiffusés proviennent d'interactions élastiques avec le noyau. En particulier ces derniers dépendent du numéro atomique de l'élément : plus l'atome est lourd plus le coefficient d'émission est grand [130, 131]. Les détecteurs BSE donnent ainsi des informations sur la composition du matériau.

Le MEB utilisé possède deux détecteurs, SE *in-lens* et BSE, qui peuvent faire des acquisitions simultanées. La Figure 2.7 illustre les différences entre les images obtenues pour trois types d'échantillons en couches minces : la séparation de phase avant gravure (b et c) et après utilisation des nanostructures gravées pour l'obtention de nanoparticules d'argent par démouillage (a, détails chapitre 8). On voit sur la Figure 2.7a que les niveaux de gris du détecteur SE révèlent trois catégories de reliefs : le substrat plat gris, les nanoparticules en blanc et les trous en noir. L'image du détecteur BSE, elle, est bimodale et ne distingue que les nanoparticules d'argent



a Nanoparticules d'argent sur substrat texturé

b Nucléation en surface

c Nucléation sous la surface

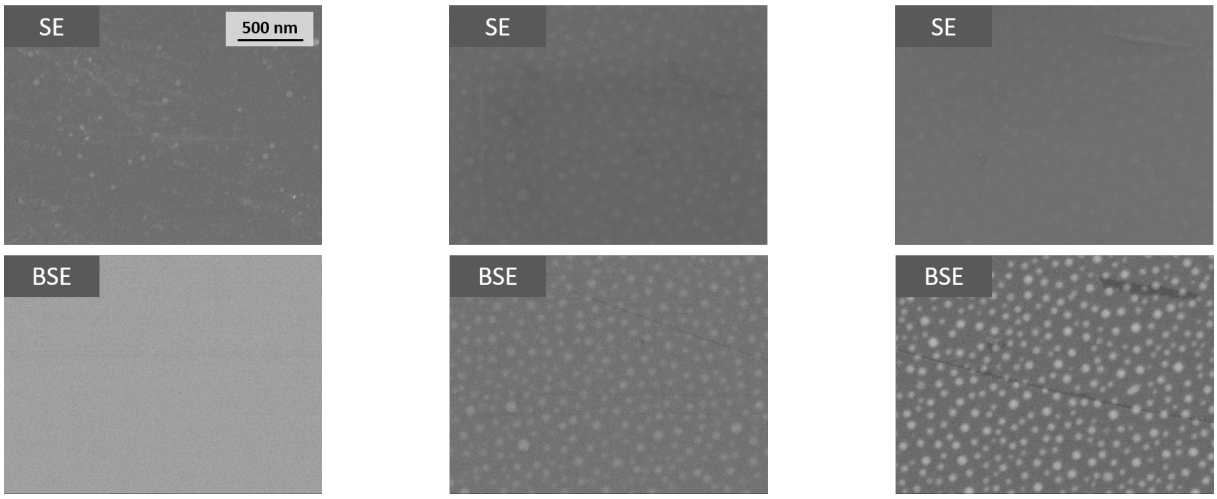
Figure 2.7 Images MEB de trois échantillons, acquisition simultanée par deux détecteurs, illustrant les différences entre : SE, électrons secondaires et BSE, électrons rétrodiffusés.

brillantes sur substrat de silice sombre ($Z_{Ag} > Z_{Si}$) puisque les variations topographiques ne génèrent pas de contraste. De même pour la séparation de phase, Fig. 2.7b, on différencie dans la couche mince la phase riche en silice, matrice foncée, de la phase riche en baryum, gouttes claires ($Z_{Ba} \gg Z_{Si}$). On notera en comparant les images b et c qu'on peut discriminer le type de nucléation, en surface ou dans la couche. Les objets apparaissent moins nets, voire imperceptibles, lorsqu'ils sont sous la surface sur les images en électrons secondaires.

On utilisera principalement le détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'analyse quantitative d'images puisqu'il permet d'avoir des aplats de niveaux de gris correspondant aux différentes phases du matériau. Quant au détecteur d'électrons secondaires, il nous apporte des informations qualitatives de profondeur. Pour compenser la perte de résolution latérale on fera particulièrement attention aux réglages d'alignement de la colonne, du plan focal et de l'astigmatisme.

Influence du voltage

Comme évoqué précédemment, la poire d'interaction électron-matière dépend de la tension utilisée, son volume augmente avec l'énergie des électrons incidents, qui peuvent pénétrer plus profondément. Généralement pour travailler avec la meilleure résolution permise par un MEB-FEG, on utilise des tensions faibles afin de réduire le volume sondé par la poire d'interaction. Comme on le voit sur la Figure 2.8, les poussières en surface ressortent très bien à 2 kV en SE puis sont noyées dans le signal de la couche. Le contraste des clichés acquis en BSE avec des électrons primaires de 10 kV nous apparaît optimal pour nos configurations d'échantillons, ce sera donc la tension utilisée pour toutes les images évoquées par la suite.



a 2 kV **b** 5 kV **c** 10 kV

Figure 2.8 Images MEB d'un même échantillon de couche mince de verre démixée, illustrant l'impact du voltage sur la détection d'objets : plus le voltage augmente plus la profondeur sondée est grande. Le détecteur BSE n'est suffisamment résolu qu'à partir de 10 kV.

Analyse chimique

Un détecteur EDS (analyse dispersive en énergie des rayons X) est également disponible sur ce MEB. En même temps que l'image classique, il est possible d'acquérir une cartographie par élément chimique comme présenté Figure 2.9. En effet les photons X émis par désexcitation des atomes ont une énergie caractéristique de l'élément, chaque raie peut être identifiée.

A titre d'exemple, on peut vérifier qualitativement que la phase majoritairement claire en BSE (zone 2) correspond bien à la phase riche en baryum. Les trois raies dans la gamme 4-5 keV du spectre de cette zone sont attribuées au Ba, alors qu'elles sont dans le niveau de bruit pour la phase riche en silice [(5)]. Il y a cependant deux inconvénients majeurs à cette méthode d'analyse chimique. D'une part seuls les éléments avec un numéro atomique supérieur à 5 peuvent être détectés ici, donc il n'est pas possible de voir les quantités relatives de B dans les deux phases de verre. D'autre part la résolution spatiale est beaucoup moins bonne, de l'ordre du micron, et n'est pas suffisante pour la majorité des échantillons où les tailles typiques de séparation de phase sont de l'ordre de 100 nm.

MEB environnemental, HT-ESEM

Quelques expériences de MEB in-situ ont aussi été réalisées en collaboration avec Renaud Podor et Joseph Lautru, à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Ce MEB-FEG environnemental (FEI Quanta 200) permet d'introduire une platine chauffante dans la chambre du microscope. Les températures atteintes peuvent être de 1300 °C avec un système de mesure fiable à +/-5 °C, développé par l'équipe de l'ICSM [132]. Un bouclier thermique protège

(5) Ces conditions d'acquisition ne sont pas optimales pour une quantification EDS, cependant le contraste entre les deux phases sur l'image BSE diminue lorsque la profondeur d'intégration augmente. L'énergie primaire devrait en principe être au moins 2,5 fois supérieure à l'énergie de la raie analysée (2,5×5 kV>10 kV). On remarque que la métallisation au platine est aussi détectée, ainsi que des pollutions d'indium qui sert à coller la cible lors du dépôt de couche mince.

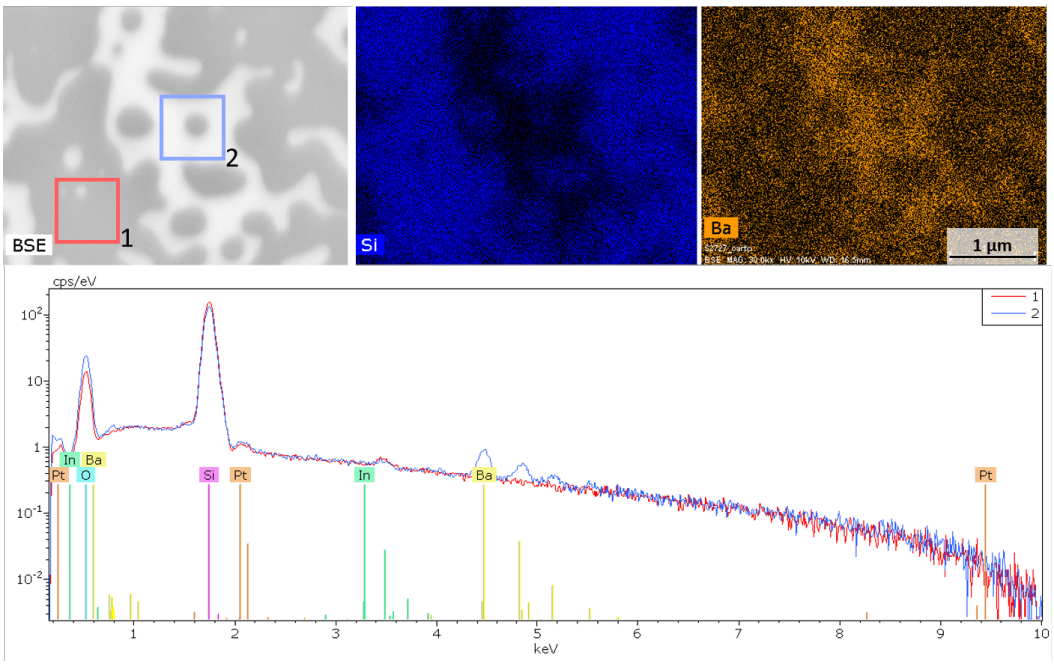


Figure 2.9 **Haut** Image MEB et cartographies EDS pour le silicium et le baryum **Bas** - spectre de fluorescence X acquis avec un faisceau primaire de 10 kV confirmant la différence de chimie des deux phase démixées.

la colonne et la taille des échantillons est réduite à 2 mm × 2 mm. En plus de la possibilité de travailler à haute-température, le contrôle de l'humidité, de la nature et de la pression du gaz dans la chambre permet des études uniques de cristallisation [133], de démouillage [134] ou encore d'hydratation [135, 136].

On introduit l'échantillon à 500 ˚C, en-dessous de sa température de transition vitreuse, puis on applique la rampe la plus rapide possible, 100 ˚C/min, jusqu'à 950 ˚C ou 1000 ˚C. La pression résiduelle de la chambre est de type vide secondaire (10^{-3} Pa) tandis qu'autour de l'échantillon une pression d'air sec de 200 Pa est maintenue, mimant au mieux les conditions de recuit au four classique.

A haute température les acquisitions sont relativement difficiles car l'échantillon se déplace sous le faisceau à cause des dilatations thermiques. Pour rester focalisé sur la même zone il faut donc compenser continument par un déplacement manuel, c'est là toute l'habileté des expérimentateurs de l'ICSM. Les paramètres d'acquisition ont d'abord été déterminés sur un échantillon où la séparation de phase était déjà induite : on choisit une tension de 8 kV pour une distance de travail de 23 mm. On peut travailler à des grandissements entre x2 500 et x20 000.

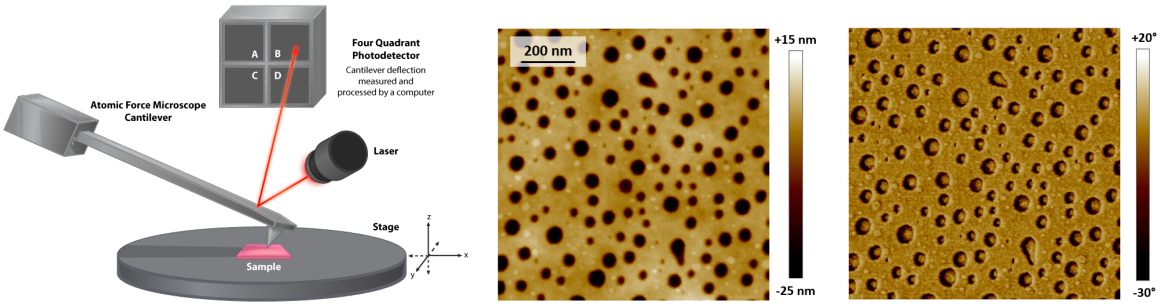
Nous avons cependant constaté un effet de faisceau relativement important lors de la séparation de phase. La zone sous le faisceau d'électrons se réorganisait plus rapidement et la coalescence de gouttes semblait favorisée. Pour éviter cet effet, il est nécessaire d'abaisser la tension au maximum et d'augmenter la vitesse de balayage. Pour certains échantillons, nous sommes même allés jusqu'à imager trois zones différentes en parallèle, à trois grandissements différents, pour rester focalisé au même endroit le moins longtemps possible. Avec ces précautions nous avons réussi à obtenir des images représentatives de l'échantillon, en sacrifiant la fréquence d'acquisition à une image toutes les 2-3 min. Les résultats, bien que qualitatifs, ont été déterminants pour la suite du projet et sont présentés section 3.3.

2.2.2 Microscopie à force atomique, AFM

Le microscope à force atomique est un outil classique pour étudier les couches minces [137] mais également la séparation de phase dans des verres [138]. Dans un premier temps nous nous servons de l'AFM comme d'une technique d'imagerie. Nous décrivons succinctement son principe ici tandis que la section 7.1.2 détaille plus amplement les grandeurs statistiques que l'on peut extraire à partir de la distribution des hauteurs.

Le principe de l'AFM est de balayer la surface de l'échantillon avec une pointe nanométrique placée à l'extrémité d'un cantilever afin d'en caractériser la topographie. Pour cela un faisceau laser se réfléchit sur la face supérieure du cantilever avant d'être collecté par un photodétecteur : on suit ainsi les mouvements de la pointe. Plusieurs modes d'acquisition existent, nous nous servons uniquement du mode *Soft Tapping* qui n'est qu'en contact intermittent avec la surface. Cette technique consiste à faire vibrer l'ensemble cantilever/pointe proche de sa fréquence de résonance afin que les interactions à courte portée viennent modifier cette fréquence lorsqu'on s'approche de la surface. Une rétroaction électrique fixe une distance de travail constante pour ajuster le déplacement de la pointe aux variations du relief. Ce mode donne deux types d'images : l'une de hauteur (Fig. 2.10b) qui équivaut à la variation d'amplitude du signal, l'autre de phase (Fig. 2.10c) qui traduit le décalage entre l'excitation sinusoïdale et la réponse de la pointe. Cette dernière peut apporter des informations sur la chimie de surface.

La précision des mesures de hauteur atteint l'Ångström, alors que la résolution latérale est de l'ordre de quelques nanomètres car elle dépend de la finesse de la pointe. Les pointes de silicium utilisées ont un rayon de courbure inférieur à 10 nm et un revêtement en aluminium améliore la réflexion de la face arrière (Tap300Al-G, Nanoandmore). En effet l'une des principales limitations de l'AFM est due à la forme de la pointe qui convolue la topographie. Elle peut être trop large par rapport à des structures en creux et ne pas atteindre le fond d'un relief, ou avoir un rayon de courbure trop grand par rapport aux structures à imager. En particulier, les variations de hauteur abruptes ne seront pas résolues. De plus, des motifs répétitifs sur une images peuvent par exemple être le signe d'artéfacts dus à l'érosion. La pointe doit être changée régulièrement surtout en travaillant sur des surfaces abrasives comme les verres de silice.



a Schéma de principe **b** Image de hauteur **c** Image de phase

Figure 2.10 Schéma de fonctionnement d'un AFM, et images d'un échantillon après dissolution préférentielle, prise en hauteur et en phase, montrant l'absence d'effet de pointe. (**a** schéma issu de open.oregonstate.education/generalmicrobiology)

Pour nos échantillons, une fois dissoute la phase riche en baryum, l'AFM (ICON, Bruker) est complémentaire du MEB. Il confirme les tailles latérales, la morphologie, mais donne aussi accès à la profondeur des nanostructures. Pour chaque échantillon, six images sont enregistrées toujours afin d'obtenir des données statistiques suffisantes. Les images ont une taille typique

allant de 1 µm × 1 µm à 2 µm × 2 µm. La pointe est changée avant chaque série d'images, préférentiellement en laissant une nuit de stabilisation [(6)]. On exploite principalement l'image en hauteur tandis que l'image de phase permet de vérifier la qualité de l'acquisition (pas de dérive de l'amplitude ou d'effet de pointe).

[(6)] Il a été observé expérimentalement qu'une décroissance rapide de l'amplitude de vibration de la pointe a lieu lorsqu'on la change, induisant parfois un décrochage. La pointe ne voit plus la surface et il faut réajuster les paramètres d'acquisition comme l'*Amplitude Setpoint*. Pour s'affranchir de cet effet et permettre des paramètres d'acquisition stables sur une même série, soit une demi-journée, la pointe est laissée en vibration une nuit. La qualité des images pour les surfaces peu rugueuses en est nettement améliorée

En résumé

On envisage l'obtention de larges surfaces nanostructurées en quatre étapes : l'élaboration de cibles de verre, la pulvérisation cathodique magnétron de ce matériau pour déposer des couches minces, le traitement thermique haute température des échantillons donnant lieu à de la séparation de phase et enfin la dissolution préférentielle du verre le moins polymérisé. Toutes ces étapes utilisent des procédés transposables industriellement afin de garder des perspectives d'applications grandes échelles.

La pulvérisation cathodique magnétron est une méthode versatile qui permet des dépôts homogènes sur de grandes surfaces. Elle est notamment employée pour déposer des couches minces sur les vitrages par Saint-Gobain. Le bâti utilisé permet de déposer des couches d'oxydes grâce à une alimentation radiofréquence et l'introduction de gaz réactifs, mais cette méthode est vue comme un outil. Les paramètres ayant été optimisés lors de travaux précédents, on adaptera seulement le protocole à de nouvelles compositions de verre sans chercher à contrôler tous les mécanismes. La composition des couches minces n'est pas exactement celle du matériau cible car elle est impactée par de nombreux paramètres (pression, puissance, géométrie...) et nécessite une quantification. Cette mesure de la composition des couches minces est donc essentielle, elle fait l'objet du chapitre suivant.

D'une part la microscopie électronique à balayage permet de distinguer les deux phases de verre grâce au contraste apporté par le baryum. On pourra étudier les morphologies, leurs tailles caractéristiques latérales, la répartition des objets et le type de nucléation, en surface ou dans la couche mince. D'autre part la microscopie à force atomique permet d'étudier les nanostructures après dissolution d'une des deux phases de verre. On peut ainsi confirmer les résultats MEB mais de plus obtenir des informations de profondeur et de rugosité.

Le MEB environnemental a joué un rôle majeur grâce à des observations in-situ de séparation de phase à haute température. Bien que la limite de résolution rende difficile la quantification de la cinétique, ces films ont permis à la fois de vérifier les mécanismes de séparation de phase et de sonder les gammes de températures d'intérêt.

Chapitre 3

Maîtrise de la composition des couches minces

Le premier chapitre sur la thermodynamique des phénomènes de séparation de phase a mis en évidence l'impact de la composition sur les morphologies obtenues. En particulier dans les borosilicates, les mécanismes de nucléation-croissance ou de décomposition spinodale sont déterminés par la quantité relative d'alcalins et de silice. De plus, comme nous avons pu le voir dans la littérature, il est important de s'intéresser à l'homogénéité de la composition dans l'épaisseur du film mince. Il est donc essentiel de caractériser la composition des couches minces de verres déposées.

Dans nos études les couches sont ultra-minces, de l'ordre de la centaine de nanomètres, donc la technique la plus adaptée pour obtenir un profil de composition est le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*). Cette méthode nécessite une calibration pour être quantitative et donc le recours à des références couplées avec d'autres analyses par voie humide et par EPMA (*Electron Probe Micro Analysis*), explicitées dans ce chapitre. Ces informations quantitatives permettent notamment d'expliquer le rôle de l'humidité ambiante sur l'évolution de la composition des couches minces de verre, et par là de maîtriser les différentes morphologies. Trois compositions d'intérêt peuvent ainsi être atteintes, donnant lieu à trois types de nanostructures finales : des trous, des plots et de la rugosité de surface.

Sommaire du chapitre

3.1 Quantification de la composition 40
3.1.1 SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy 40
3.1.2 SIMS quantitatif 41
3.2 Influence de l'atmosphère 44
3.2.1 Acide borique 44
3.2.2 Impact sur la composition 45
3.2.3 Encapsulation 47
3.2.4 Compositions atteintes en couche mince 48
3.3 Trois compositions d'intérêt 49
3.3.1 Nanostructures de type trous 51
3.3.2 Nanostructures de type rugosité spinodale 52
3.3.3 Nanostructures de type plots 53

3.1 Quantification de la composition

Toutes les mesures SIMS ont été faites par Corinne Papret et Thierry Cretin du département d'analyses EMC2 de Saint-Gobain Research Paris. Un grand merci pour leurs conseils, leur temps et leur implication dans le projet.

Pour comprendre les phénomènes de séparation de phase il est nécessaire de connaître la composition moyenne du matériau. On choisit ici de quantifier la composition des couches minces de verres par SIMS pour obtenir des profils de concentration dans l'épaisseur de la couche. Associée à l'utilisation d'étalons bien choisi, cette technique nous permet d'une part de vérifier l'homogénéité en profondeur des couches minces après dépôt et d'autre part d'en suivre l'évolution, notamment la diffusion des espèces, après traitement thermique.

3.1.1 SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy

Principe

La spectroscopie de masse des ions secondaires, SIMS, consiste à abraser couche après couche un échantillon et à en analyser les ions émis pour remonter à la concentration moyenne de chaque strate. Comme présenté Figure 3.1, un faisceau d'ions primaires (Cs^+) bombarde la surface d'un échantillon entrainant l'émission d'atomes neutres, de photons, d'électrons, d'ions majoritairement monochargés (A^+ ou A^-) et de complexes entre les ions incidents et le matériau (ACs^+). Seuls les ions secondaires positifs ou négatifs sont collectés par un extracteur polarisé puis identifiés par spectroscopie de masse [139]. Dans le cas d'un analyseur par temps de vol (ToF *Time of Flight*), la discrimination des ions suivant leur temps de parcours dans le spectromètre donne alors accès à leur masse [139].

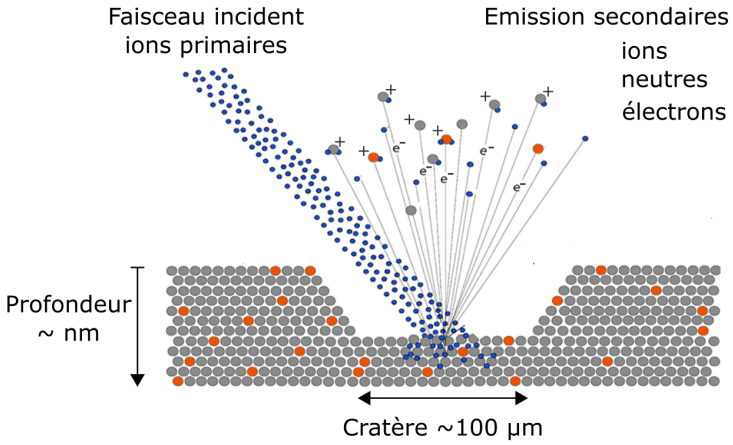


Figure 3.1 Schéma de principe du SIMS, un faisceau d'ions primaires, ici Cs^+, permet le décapage de l'échantillon. Parmi la matière éjectée, les ions sont ensuite analysés par spectroscopie de masse (modifié à partir de www.cameca.com).

Prenons l'exemple du suivi de l'émission de cations. L'intensité $I(A^+)$ du signal reçu pour chaque ion A^+ dépend de sa concentration c_{A^+} mais aussi de paramètres à la fois, instrumentaux, spécifiques à l'élément, et à la matrice M au sein de laquelle l'élément A est présent (Eq. 3.1). L'efficacité de détection spécifique à l'ion D_{A^+} peut être calibrée, l'abondance isotopique f_{A^+} est connue. Cependant le taux de pulvérisation global du matériau, et principalement de la matrice, Y_M et surtout le rendement d'ionisation de l'atome A $\gamma_{A^+(M)}$ peuvent varier de plusieurs ordres

de grandeur car ils dépendent des énergies de liaison propres à l'environnement local. Pour pouvoir quantifier la concentration, il est donc nécessaire de comparer l'intensité reçue à des références de compositions connues ayant des structures locales proches [140].

$$I(A^+) = D_{A^+} I_0 f_{A^+} Y_M \gamma_{A^+(M)} c_{A^+} \tag{3.1}$$

La sensibilité du SIMS est très bonne avec une limite de détection de quelques ppm suivant les atomes. De plus contrairement aux techniques basées sur la fluorescence analysant les énergies d'émission, il n'y a pas de difficultés à détecter les éléments légers. Il existe cependant de nombreux artéfacts dus au procédé d'émission ionique secondaire. On peut citer le régime transitoire en extrême surface à cause de l'implantation des ions primaires, la ségrégation aux interfaces et la diffusion de certains éléments comme le sodium sous le faisceau d'ions (illustrations en Annexe B.1). Par des cycles successifs de décapage et d'analyse, le SIMS permet une résolution en profondeur très fine de l'ordre du nanomètre. Latéralement la résolution maximale est de l'ordre de 100 nm bien que nous utilisions ici un signal moyenné sur plusieurs microns. Cette technique est destructive pour une faible partie de la surface et s'effectue sous ultravide (10^{-9} mbar).

Equipement

Le Tof-SIMS utilisé (TOF.SIMS 5, ION-TOF GmbH) possède une colonne à double source combinant un faisceau de décapage au césium (Cs^+, 2 keV et 140 nA) qui génère un cratère de 200 μm x 200 μm, et un faisceau d'analyse de plus haute énergie au bismuth ($Bi_1{}^+$, LMIG, 30 keV et 2 pA) impactant le centre de la zone sur 50 µm x 50 µm afin de minimiser les effets de bords [(1)]. On s'intéresse aux signaux des isotopes d'ions positifs, $^{11}B^+$, $^{28}Si^+$, $^{138}Ba^+$ les éléments majoritaires de nos verres mais aussi CsB^+, $SiCs^+$, $CsBa^+$, Cs_2O^+ les complexes de Cs^+ dont l'intensité est plus faible mais qui sont moins sensibles à l'environnement local [141, 142]. On notera aussi la possibilité de détecter les impuretés en faibles concentrations comme Na^+, K^+, Mg^+, Ca^+, Sr^+, Al^+, Cr^+, Fe^+ provenant des matières premières.

Les profils bruts sont obtenus en fonction du temps de décapage, en secondes. Cependant la vitesse de décapage dépend du matériau et de sa densité locale, elle sera en particulier différente, suivant la composition du verre mais aussi entre la couche mince et le substrat. Il est donc nécessaire pour remonter à des profils en nanomètres de mesurer la profondeur de chaque cratère. Leur profondeur est mesurée avec un profilomètre (Dektak, Bruker), elle est de l'ordre de 150 nm soit un peu plus que l'épaisseur de la couche mince afin d'atteindre le substrat. On normalise le profil comme présenté Figure 3.4 en utilisant deux vitesses de part et d'autre de l'interface, v_{Si} =1,5 nm.s^{-1} constante pour tous les échantillons et v_{verre} calculée suivant la profondeur mesurée [(2)].

3.1.2 SIMS quantitatif

Pour rendre l'intensité des profils SIMS quantitatives et étudier des gradients de composition en profondeur, il faut mettre en place un système de références où la structure locale, matrice,

[(1)] L'analyseur par temps de vol requiert un faisceau d'ions incidents pulsé, à la différence des analyseurs classiques qui peuvent fonctionner avec un faisceau primaire continu. Donc l'intensité moyenne du faisceau primaire Bi^+ est très faible et conduirait à des vitesses de décapage du matériau extrêmement réduite. Pour travailler avec des temps d'analyse acceptables, on utilise un second canon Cs^+ d'intensité plus importante afin de décaper la surface entre chaque séquence d'analyse de masse.

[(2)] Cela reste une approximation car v_{verre} est considérée constante dans l'épaisseur de la couche malgré les éventuels changements de composition.

doit être la plus proche possible de celle des échantillons. Comme les couches minces de verre déposées par magnétron n'ont initialement pas la même structure (composition, densité,...) que le verre massif, il n'est pas possible de prendre directement la cible comme référence. On illustre Figure 3.2 le système de références couplées et la résolution de chaque technique. On commence par analyser la cible macroscopique par voie chimique, qui devient l'étalon pour la microsonde EPMA. Puis des couches minces de verre modèles sur germanium sont analysées par EPMA pour servir de références au SIMS. Le SIMS devient alors quantitatif sur nos échantillons sur substrat de silicium.

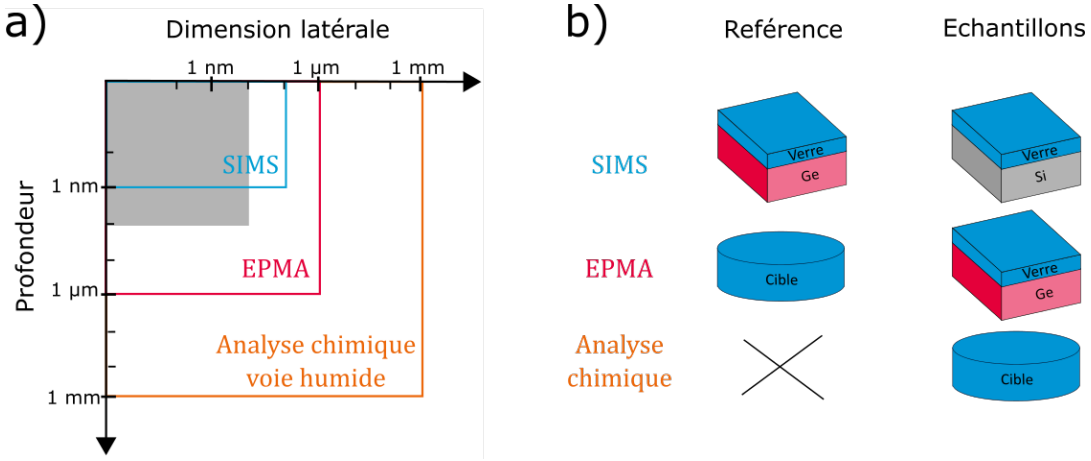


Figure 3.2 **a** Comparaison des échelles des trois méthodes de quantification de la composition dans nos conditions d'analyse. La zone grisée correspond aux tailles caractéristiques de notre système. Inspiré de [143] **b** Tableau récapitulatif des références et type d'échantillon analysés pour chaque technique.

.

Analyse chimique par voie humide

La première étape est de quantifier la composition des cibles de verre. On prélève 80 g de verre massif issu des fusions, qui est ensuite dissout pour être analysé par ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif). Les compositions des deux cibles Vg (riche en silice) et Ba1070 (riche en baryum) seront données dans le tableau 3.2, l'erreur est de l'ordre de 0,1 %. De petits blocs de quelques centimètres cubes sont enrésinés et polis pour servir de référence à la microsonde [(3)].

Microsonde életronique, EPMA

La microsonde électronique (EPMA *Electron Probe Micro Analysis*, appelée aussi microsonde de Castaing) est basée sur le même principe que l'analyse EDS 2.2.1. Un faisceau primaire d'électrons de plusieurs keV interagit avec les atomes de l'échantillon. Parmi les différentes particules émises lors de l'ionisation, la désexcitation conduit à l'émission de rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La différence majeure avec la technique EDS du MEB est le dispositif d'analyse de ces rayonnements X qui améliore la résolution spectrale. La microsonde (SXFive, Cameca), est équipée de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS). L'avantage de cette technique réside donc dans un meilleur pouvoir séparateur des raies suivant

[(3)] Nos verres étant hygroscopiques, il a fallu refaire des références au cours de la thèse à cause de la dégradation de l'état de surface. Les références doivent être conservées sous vide. L'homogénéité latérale de la composition moyenne malgré la séparation de phase microscopique a été vérifiée, écart-type des valeurs de maximum 0,3 %.

leur longueur d'onde, mais aussi dans sa sensibilité de l'ordre de la centaine de ppm selon les éléments [144]. On peut ainsi détecter les éléments légers comme le bore dans notre cas.

Bien que la poire d'interaction (Fig.2.7) reste la même que pour l'EDS, de l'ordre du micron en profondeur, on peut quantifier la composition de couches minces par des reconstructions avec des logiciels comme STRATAGEM (Samux). Ces calculs utilisent des modèles de stratification $\varphi(\rho z)$ tenant compte des rétrodiffusions, du profil d'absorption en profondeur et de la fluorescence [145, 146]. Il est cependant nécessaire de connaître précisément les épaisseurs des différentes strates. La quantification se fait par le rapport de l'intensité mesurée avec l'intensité d'une référence connue, dans les mêmes conditions d'acquisition. Tout comme le SIMS il est préférable d'utiliser des références dont la composition est proche de celle des échantillons, en particulier lorsque les éléments ont des numéros atomiques très différents.

Des échantillons spécifiques sont réalisés pour l'analyse microsonde, les couches minces sont déposées sur des substrats de germanium pour faciliter la quantification [(4)]. Les verres massifs eux doivent au préalable être polis (qualité optique) afin d'avoir un état de surface très lisse. Les échantillons sont recouverts d'une couche de carbone d'environ 15 nm pour éviter les effets de charge. Les mesures sont réalisées à 15 keV sur une zone d'analyse de 120 µm x 80 µm. Les raies sélectionnées sont Si-K_α, Ba-L_α, B-K_α, O-K_α et Ge-L_α. La composition des échantillons de référence sur germanium est donnée dans le tableau 3.1. On prendra les valeurs calculées avec STRATAGEM par stœchiométrie pour l'oxygène, bien que les valeurs mesurées révèlent des écarts de quelques pourcents, ce sera notre barre d'erreur.

Facteurs de sensibilité du SIMS

Les échantillons sur substrat de germanium sont aussi analysés au SIMS pour lequel ils serviront d'étalons pour tenir compte des effets de matrice en évaluant les facteurs de sensibilité. Travailler avec les intensités des clusters de césium $SiCs^+$, CsB^+ et $CsBa^+$, plutôt que des ions simples permet de s'affranchir d'une partie des artefacts [142]. A partir des concentrations mesurées par EPMA on peut définir des facteurs de sensibilité relatifs (RSF) suivant l'équation 3.2 [147]. Pour les verres de silicates on choisit de prendre le silicium comme élément de référence, et donc de figer le facteur $RSF_{Si/Si} = 1$ pour l'intensité du signal $SiCs^+$. Ensuite pour chaque point du profil SIMS, on retrouve les concentrations en poids d'oxyde en normalisant la somme des contributions à 100 % (Eq. 3.3).

$$RSF_{X/Si} = \frac{I_{XCs^+} \times M_{XOx.}}{Nb_X \times C_{XOx.(wt\%)}} \div \frac{I_{SiCs^+} \times M_{SiO2}}{Nb_{Si} \times C_{SiO2(wt\%)}} \tag{3.2}$$

$$C_{XOx.(wt\%)} = \frac{I_{XCs^+}}{RSF_{X/Si}} \div \sum_{k=1}^{N} \frac{I_{X_kCs^+}}{RSF_{X_k/Si}} \tag{3.3}$$

X l'élément (ici B ou Ba)
XCs^+ le cluster de césium avec l'élément X
$XOx.$ l'oxyde correspondant à l'élément X
Nb le nombre d'atome X dans l'oxyde
$C_{(wt\%)}$ la concentration massique
M la masse molaire
I l'intensité du signal SIMS

(4) L'avantage d'utiliser un substrat dont les éléments ne sont pas présents dans la couches mince, ici le germanium, est de vérifier que la couche est effectivement analysée dans toute son épaisseur. Si au contraire aucun signal de germanium n'est détecté le matériau peut être considéré comme massif. On minimise le risque d'erreurs commises par STRATAGEM

Le Tableau 3.1 précise les valeurs utilisées en intensité et en concentration pour le calcul des facteurs RSF. On remarque que pour deux échantillons de référence sur substrat de germanium, l'un de type Vg et l'autre de type Ba1070, le triplet RSF varie énormément. Vg sera donc la référence pour les échantillons de matrice proche (riches en silice) tandis que Ba1070 sera la référence pour les échantillons riches en B. [(5)] Idéalement il serait bon d'avoir plusieurs étalons de compositions intermédiaires, pour adapter et extrapoler les facteurs RSF dans l'espace des compositions afin de diminuer les incertitudes. Dans tous les cas il est nécessaire de toujours travailler dans les mêmes conditions d'analyse, sources d'ions incidents, énergie du faisceau, niveau de vide.

Oxydes (XOx.)		SiO_2	BaO	B_2O_3
Ion secondaire (XCs^+)		$SiCs^+$	$CsBa^+$	CsB^+
Masse molaire en g/mol ($M_{XOx.}$)		60,08	153,3	69,6
Nombre d'atome X dans l'oxyde (Nb)		1	1	2
Intensité mesurée SIMS en cps (I)	Vg	378	128	24
	Ba1070	321	146	167
Concentration mesurée EPMA ($C_{XOx.(wt\%)}$)	Vg	81,5	10,1	8,4
	Ba1070	35,5	14,6	49,9
Facteur de sensibilité ($RSF_{X/Si}$)	Vg	1	7,0	0,36
	Ba1070	1	2,8	0,21

Table 3.1 Données utilisées pour le calcul des facteurs RSF pour deux types de matrices, Vg (riche en silice) et Ba1070 (riche en bore), à partir des échantillons de référence sur germanium, dans les conditions d'analyse SIMS fixées. On remarque que la composition des couches minces mesurées par EPMA est différente de celle des cibles de verre, d'où la nécessité de la quantification (voir Tableau 3.2).

Finalement des échantillons centimétriques de verres massifs dont la concentration est caractérisée par ICP servent de référence à la microsonde. Ainsi des couches de références sur germanium peuvent être mesurées par EPMA et deviennent elles-mêmes des étalons afin de calculer des facteurs de sensibilité pour le SIMS. Le SIMS étant la méthode disponible la plus résolue au moins dans une dimension, la profondeur, servant à vérifier l'homogénéité des couches minces. Pour atteindre des échelles encore plus petites, et notamment quantifier indépendamment la composition des deux verres obtenus par séparation de phase, il faudrait utiliser des techniques comme la sonde atomique (APT). Le microscope électronique à transmission (MET) avec une analyse de perte d'énergie (EELS) permettrait aussi de détecter à la fois le bore et le baryum à condition de préparer des échantillons par découpe FIB (*Focused Ion Beam*) afin d'avoir un seul objet dans la tranche.

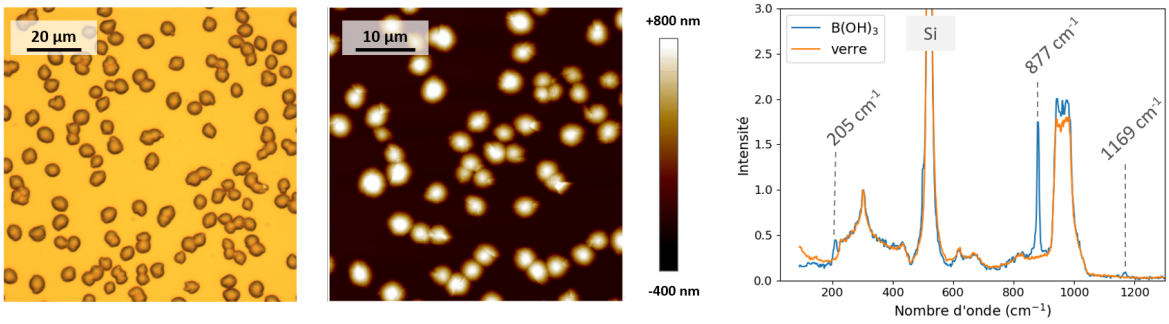
3.2 Influence de l'atmosphère

3.2.1 Acide borique

Les couches minces de verre sont fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron ce qui implique de travailler sous vide. A la sortie du bâti, lors de la remise à l'air, les échantillons

[(5)] A titre d'exemple : si on estime la concentration de l'échantillon de référence Ba1070 avec les facteurs RSF_{Vg} (1 ; 7,01 ; 0,36) plutôt que RSF_{Ba1070} (1 ; 2,82 ; 0,21), on induit une erreur de l'ordre de 10% sur la concentration en bore et sur la concentration en Ba. Et vice versa.

sur substrat de silicium sont réfléchissants et colorés, suivant leur épaisseur grâce à un effet d'interférences. Cependant, on a pu remarquer qu'après quelques dizaines de minutes ou quelques jours la surface devient floue du fait de l'apparition de petits dômes micrométriques diffusant la lumière. Les images au microscope et à l'AFM Figure 3.3 montrent des lentilles solides d'environ 5 µm de diamètre et 1 µm de hauteur. De par leur grande taille et leur faible densité, il a été possible d'acquérir deux spectres Raman sur le même échantillon flou, respectivement sur la couche de verre et sur ces objets (Fig. 3.3 c). On remarque que de fins pics se superposent au signal du verre et du substrat de silicium. Les pics à 205 cm^{-1}, 877 cm^{-1}, 1169 cm^{-1}, (et aussi 3160 cm^{-1} et 3247 cm^{-1} sur les spectres étendus) sont caractéristiques de l'acide borique, $B(OH)_3$ d'après Krishnan *et al.* [148]. On retrouve d'ailleurs ces mêmes pics par analyse Raman de la surface des verres massifs, lorsqu'ils n'ont pas été stockés sous vide : ces verres sont connus pour être hygroscopiques.



a Image microscope optique **b** Image AFM **c** Spectre Raman

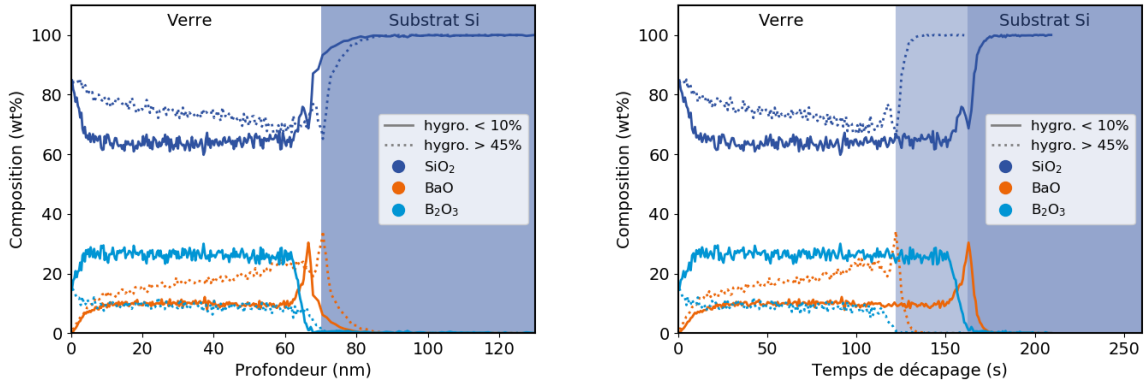
Figure 3.3 Couche mince de verre conservée en conditions classiques de laboratoire, à plus de 45% d'humidité. Des dômes d'acide borique d'environ 1 µ*m* de hauteur et 5 µ*m* de diamètre donnent un aspect flou aux échantillons.

La formation de cristaux d'acide borique a par exemple été observée par Jean *et al.* [149] à température ambiante pour des films minces hybrides de 200 µm, contenant des polymères et des poudres de borosilicates de sodium. Ces auteurs ont notamment étudié l'influence du taux d'humidité sur la quantité de cristaux formés. Dans notre cas des mesures systématiques de l'hygrométrie ambiante dans le laboratoire ont été réalisées. Alors que la température est contrôlée et reste constante entre 21 °C et 22 °C, l'hygrométrie varie entre 30 % et 70 %. Un seuil empirique à 45% a pu être déterminé, sous lequel les échantillons restent réfléchissants et au-dessus duquel de l'acide borique se forme en grande quantité. Suivant le taux d'humidité et la concentration en bore de la couche, la cinétique de la réaction de formation d'acide borique augmente. Parfois on observe une couche recouvrant toute la surface de l'échantillon. On s'attend donc à un changement de composition dans la couche de verre lié à la consommation du bore.

3.2.2 Impact sur la composition

Pour mesurer l'effet de l'apparition d'acide borique sur la composition de la couche mince, on contrôle le stockage de l'échantillon jusqu'à l'analyse SIMS. Après dépôt, un wafer a été coupé en deux : une moitié est placée dans un dessiccateur à une hygrométrie de 10 %, tandis que l'autre reste dans des conditions standards à plus de 45 %. Les transferts entre le bâti et le dessiccateur, puis entre le dessiccateur et la chambre de pompage du SIMS ont été les plus rapides possibles et ont pris moins d'une minute. Les profils de concentration sont donnés Figure 3.4.

La concentration initiale d'oxyde de bore après dépôt de couche mince est de 26,3 wt% tandis qu'après l'hydratation du verre et la formation d'acide borique en surface, cette concentration chute à 8,4 wt%. On peut aussi s'intéresser à la forme du profil de B_2O_3 : celui-ci est constant dans les deux échantillons, la consommation de bore semble se faire dans toute l'épaisseur de la couche.



a Profil normalisé en profondeur

b Profil brut en temps de décapage

Figure 3.4 Profil de composition SIMS en poids d'oxydes, pour un échantillon sur substrat de silicium de type Vg, dont une moitié est conservée au dessiccateur, $H_2O < 10$ %, et l'autre dans des conditions standards, $H_2O > 45$ %. On retrouve la même épaisseur pour les deux moitiés lorsque l'échelle des abscisses est normalisée en nanomètres **a**, mais la vitesse de décapage est plus rapide pour la couche dans les conditions standards **b**.

Par ailleurs la Figure 3.4 b, indique une différence de temps de décapage de 40 s alors que les deux moitiés d'échantillons restent bien de la même épaisseur. On attribut ici cette différence à un changement de densité. Pour former de l'acide borique en utilisant du bore dans toute la couche mince, le phénomène d'hydratation doit modifier la structure locale. La couche est moins dense, probablement plus poreuse, elle est donc plus facile à pulvériser. La différence de densité impacte les valeurs des facteurs RSF calculés pour la quantification. Cette remarque nous pousse à nous interroger sur la structure du matériau amorphe déposé (paragraphe 1.3.1) et à plus forte raison lorsque la couche a été hydratée en atmosphère humide, mais aussi sur leur vieillissement. Avant le recuit des couches minces on est probablement assez loin de la structure d'un verre. Des mesures Raman sur des couches plus épaisses, de 500 nm, sont envisagées grâce à l'amélioration du protocole expérimental au laboratoire SVI dans le cadre de la thèse de Sirine Ben Khemis [(6)].

Finalement on constate que la composition des trois oxydes est constante dans l'épaisseur de la couche telle que déposée. La méthode de pulvérisation cathodique magnétron permet donc d'obtenir des couches minces de compositions homogènes en profondeur. Cependant après hydratation de la couche à atmosphère ambiante le profil de composition évolue, avec un rapport Ba/Si qui augmente linéairement. Cette évolution peut en partie venir d'un changement de structure

[(6)] L'inconvénient des couches minces de verre est la faible intensité de leur signal qu'il est difficile de décorréler de celui du substrat. Une couche mince intermédiaire peut cependant être déposée afin de réfléchir le faisceau laser après la couche et masquer le substrat. La méthode se révèle efficace pour des couches de silice d'environ 200 nm. Un papier est actuellement en soumission (Sirine Ben Khemis *et al.*, *Structural analysis of sputtered amorphous thin silica films : a Raman spectroscopy investigation*) et des expériences sont prévues prochainement pour utiliser la méthode sur nos couches de borosilicates.

locale, mais quoi qu'il en soit cette variation en profondeur risque d'impacter les mécanismes de séparation de phase.

3.2.3 Encapsulation

Nous avons vu que les conditions atmosphériques impactent la cinétique de réaction de formation de l'acide borique. Pour éviter les variabilités on cherche soit à empêcher la réaction, soit à en atteindre l'état final. D'une part pour une réaction complète on choisit de systématiquement laver les échantillons à l'éthanol 96 % sous ultrasons. La petite quantité d'eau dans le solvant permet de tirer l'équilibre vers la formation d'acide borique si la réaction n'a pas déjà eu lieu à l'air. Ensuite on dissout les cristaux de surface pour retrouver une surface quasiment lisse, seules des empreintes de 1 à 2 nm de profondeur persistent.

D'autre part pour empêcher l'hydratation de la couche, la conservation des échantillons sous dessiccateur n'est pas une solution à long terme. En effet les temps de transferts et de manipulation, lors du recuit par exemple, ne sont pas reproductibles. On choisit d'encapsuler la couche mince de verre par une couche de 10 nm de silice déposée par pulvérisation magnétron. On dépose cette couche dans le même bâti afin que l'échantillon reste sous vide. La cible SiO_2 utilisée est de la silice pure, sans dopage, pour ne pas introduire de nouvelles espèces.

Une épaisseur de 10 nm pour l'encapsulation est suffisante pour former une couche percolante et faire barrière à l'humidité. Les échantillons conservés à l'air en conditions humides ne deviennent pas flous lorsqu'ils sont encapsulés. Plus précisément comme le montre la Figure 3.5 la composition est identique, pour les trois oxydes, entre une couche conservée sous dessiccateur et une couche de verre encapsulée mais conservée dans des conditions d'humidité supérieures à 45%. L'encapsulation a le double intérêt de garantir la maîtrise de la composition et de l'état de surface sans défauts des échantillons.

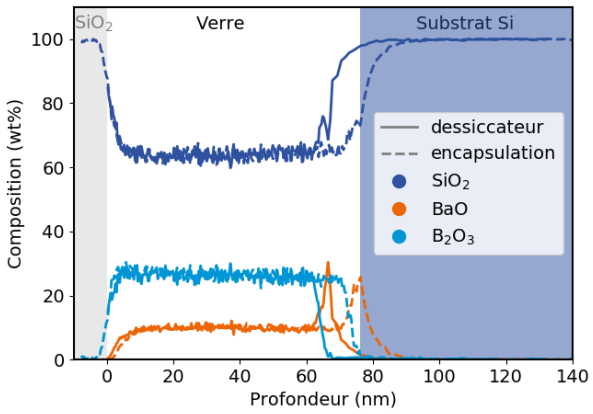


Figure 3.5 Profil de composition SIMS en poids d'oxydes, pour deux échantillons sur substrat de silicium de type Vg, l'un conservé au dessiccateur sans encapsulation, $H_2O < 10$ %, et l'autre avec 10 nm de SiO_2 dans des conditions standards, $H_2O > 45$ %. Les profondeurs «positives» (zone grisée) correspondent à la couche de silice, l'abscisse a été décalée pour une meilleure visibilité.

3.2.4 Compositions atteintes en couche mince

Le diagramme ternaire de la Figure 3.6 recense les 4 compositions qu'il est possible d'atteindre par pulvérisation cathodique magnétron à partir de deux cibles de verre de composition Vg et Ba1070. On trouvera les valeurs précises dans le Tableau 3.2. Les points appelés «couches minces» sont les compositions mesurées sur des échantillons encapsulés par 10 nm de SiO_2, tandis que les points «couches minces hydratées» correspondent aux couches non encapsulées, où l'acide borique s'est formé puis a été dissout par lavage à l'éthanol (voir Figure B.9 en Annexe).

On remarque tout d'abord que lors du dépôt magnétron, il y a un écart entre la composition initiale du verre massif et la composition de la couche mince. Plus précisément la quantité de baryum diminue au profit de celle du bore. Cet écart est de seulement 4 points pour Vg la cible riche en silice, mais de plus de la moitié, soit 26 points, pour la cible Ba1070 riche en Ba. Le B, plus léger que le Ba, semble avoir un libre parcours moyen favorisant son incorporation dans la couche. A première vue il est difficile d'atteindre de grandes concentrations de baryum à cause de cette différence de masse. Soit le baryum est plus difficile à arracher de la cible à cause des énergies de liaison, soit il n'atteint pas le substrat à cause de la géométrie de la chambre ou de son énergie cinétique incidente. Il faudrait plus de compréhension sur le dépôt magnétron RF et notamment sur les taux de pulvérisation des trois oxydes, données peu référencées hormis pour la silice [150]. Des mesures de flux d'énergie permettraient également de connaître les énergies des ions arrivant à la surface de l'échantillon, de brefs essais pendant la thèse ont soulignés l'impact de la pression sur les compositions obtenues.

Nous avons vu aux paragraphes précédents que la composition de la couche mince évolue à cause de l'humidité atmosphérique. Lorsque les couches non encapsulées sont conservées à plus de 45 % d'humidité, la formation d'acide borique en surface consomme une grande partie du bore de la couche. Nous avions vu l'exemple des compositions obtenues à partir de la cible Vg Figure 3.4, cela reste vrai pour les couches minces de type Ba1070. Là encore, la quantité de bore diminue de plus de moitié, tout en conservant un rapport $\frac{BaO}{SiO_2 + BaO}$ en mole quasiment constant. Par chance on obtient de cette façon une composition sur la conode étudiée par David Bouttes, correspondant au verre nommé VBa dans sa thèse [10]. Cette composition était suffisamment enrichie en baryum pour changer de région dans le dôme de séparation de phase et obtenir un verre massif avec des gouttes riches en silice dans une matrice riche en baryum.

Verre		Composition (wt%)			Composition (mol%)		
		SiO_2	BaO	B_2O_3	SiO_2	BaO	B_2O_3
Vg	Massif	*66,4*	*14,3*	*19,3*	*74,9*	*6,3*	*18,8*
	Couche Mince	63,6	10,1	26,3	70,5	4,4	25,1
	CM hydratée	**81,5**	**10,1**	**8,4**	**87,9**	**4,3**	**7,8**
Ba1070	Massif	*32,8*	*41,4*	*25,8*	*46*	*22,8*	*31,2*
	Couche Mince	**35,5**	**14,6**	**49,9**	**42,1**	**6,8**	**51,1**
	CM hydratée	55,5	25	19,5	67,6	11,9	20,5

Table 3.2 Compositions massiques et molaires, des cibles de verres élaborées et dosées par voie humide (*italique*), ainsi que des couches minces encapsulées et hydratées, quantifiées par analyses EPMA (**gras**) et SIMS (droit).

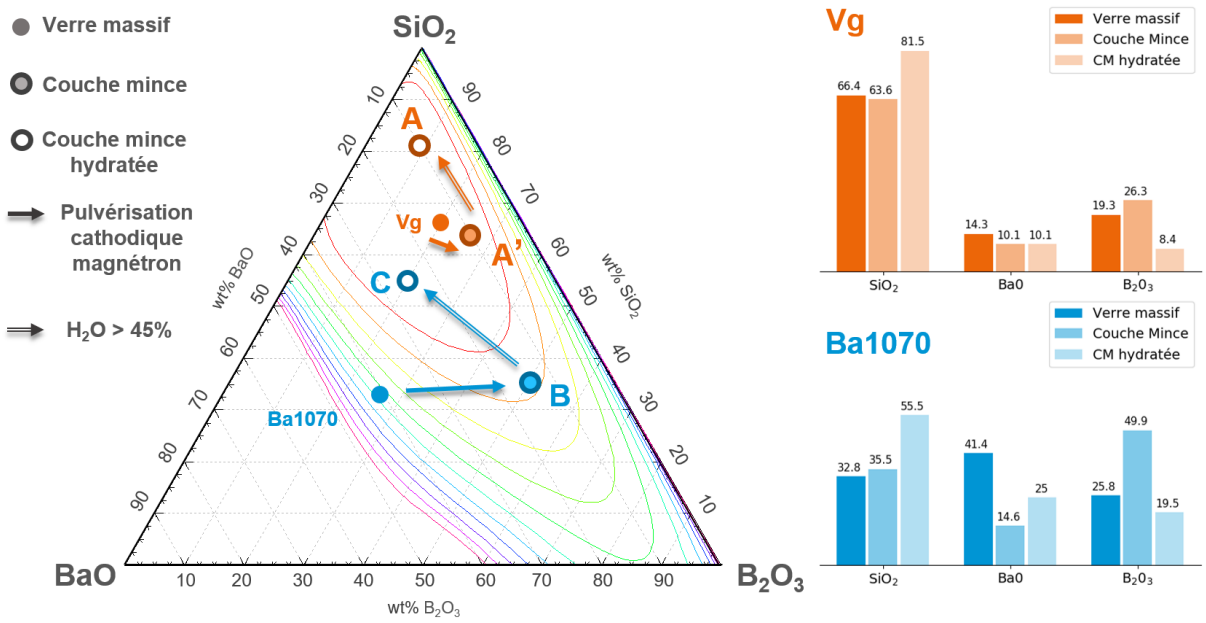


Figure 3.6 Évolution de la composition massique des couches minces dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3. Lors de la pulvérisation magnétron la concentration en baryum diminue au profit du bore par rapport à la cible de verre. Lors de l'hydratation à l'atmosphère la quantité de bore diminue par la formation d'acide borique. Pour les compositions en mol% et un tableau récapitulatif, voir Annexe B.1.

3.3 Trois compositions d'intérêt

Nous avons décrit dans le chapitre d'introduction les deux mécanismes de séparation de phase, qui sont déterminés à la fois par la composition et la température. On se concentre sur trois compositions d'intérêt, réparties dans les trois régions du diagramme de séparation décrit dans la partie thermodynamique. On les appellera A, B, C pour alléger les dénominations (Fig. 3.7).

- La **composition A**, obtenue par dépôt de couche mince type Vg après hydratation en conditions humides, est relativement proche du bord du dôme côté silice. On s'attend à de la séparation de phase de type nucléation-croissance de gouttes riches en baryum dans une matrice riche en silice. C'est ce qui est observé à la fois dans les verres massifs chez Bouttes [10] et dans les couches minces chez Fonné [11].
- La **composition B**, obtenue par dépôt de couche mince par la cible Ba1070 avec encapsulation de 10 nm de silice, est plutôt dans la région d'immiscibilité centrale, sous le sommet du dôme de démixtion [(7)]. On peut penser être dans une zone de séparation de phase spinodale et obtenir aux premiers instants une morphologie interconnectée.
- La **composition C**, atteinte par pulvérisation de verre Ba1070 et après hydratation à l'atmosphère ambiante, est plus proche du bord du dôme côté BaO. Une séparation de phase par mécanisme de nucléation-croissance donnant des gouttes riches en silice dans une matrice riche en baryum est attendue. C'est le cas des verres massifs de même composition (VBa [10]).

[(7)] On donnera en Annexe B.5 le profil d'énergie libre pour les conodes passant par les 3 compositions d'intérêt. Le point B se situe bien au centre de la zone de démixtion dans la partie spinodale. On peut le supposer directement dans le ternaire par la forme des isothermes : le sommet des dômes de démixtion doit se situer approximativement sur la ligne noire $\mathscr{S}$ (Fig. 3.7).

La Figure 3.7 représente les conodes en lignes pointillées calculées pour chaque composition. Leurs extrémités correspondent donc aux compositions des deux verres que l'on devrait obtenir thermodynamiquement par séparation de phase lors du traitement thermique. Les compositions de ces phases stables sont données dans le Tableau B.1 en Annexe. La masse respective des deux phases liquides est indiquée ainsi que les énergies associées, G, H et $-TS$ calculées par FactSage®.

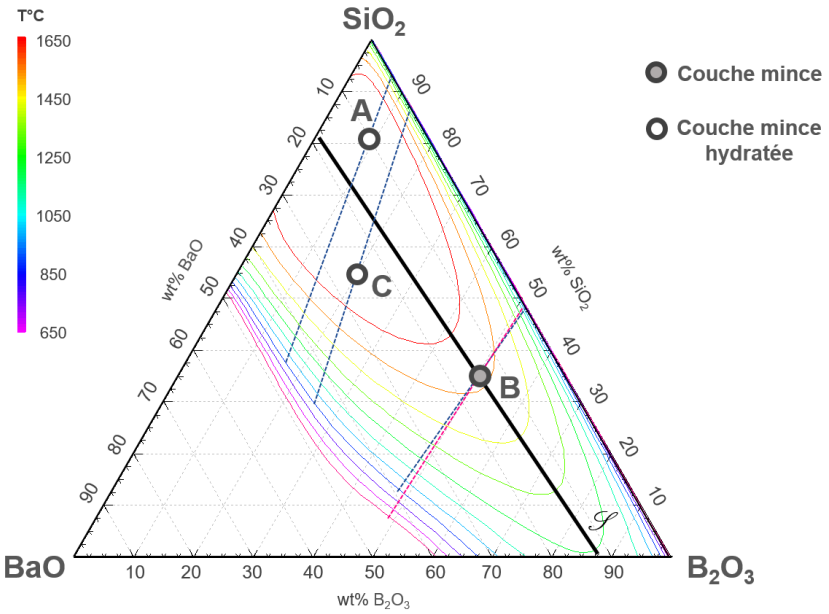


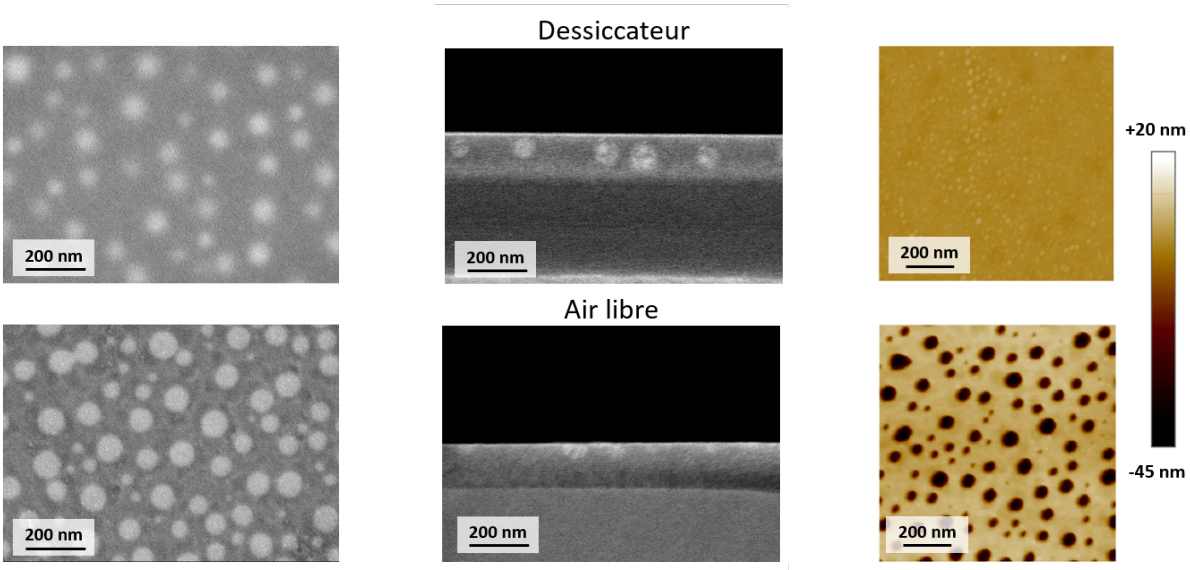
Figure 3.7 Les trois compositions d'intérêt dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 situées au centre du dôme de démixtion **B** ou proche des bords, côté silice **A** ou côté oxyde de baryum **C**. Les conodes sont calculées pour chacune à 950 ˚C, et à 650 ˚C seulement pour la composition B. La ligne noire S situe approximativement les sommets des dômes de démixtion.

Il faut préciser encore une fois que le raisonnement sur la morphologie attendue n'est valable qu'aux premiers instants de la séparation de phase. Les deux phases de verre peuvent se réarranger au cours du temps afin de minimiser leurs surfaces de contact et leurs courbures ; la cinétique d'évolution est le sujet de la Partie 2. L'observation qualitative des premiers instants a été permise par des observations de MEB in-situ lors de traitements thermiques à haute température. Les mécanismes et les trois types de morphologies possibles, gouttes riches en silice, gouttes riches en baryum et phases interconnectées, ont pu être mis en évidence. Quelques images sont présentées en Annexes Figures B.11 et B.10. En particulier le repérage des gammes de temps et températures adéquates pour chacune des compositions d'intérêt A, B, C a été grandement facilité. Les mêmes conditions ont pu être reproduites par un traitement thermique classique au four. Les dynamiques sont en effet variables pour chacune des compositions dont les viscosités et les coefficients de diffusion dépendent de la structure du liquide. Il est facile de passer à côté des morphologies recherchées en travaillant à trop haute température ou à des durées trop longues. Dans toute la suite nous ne présenterons que des images MEB post-mortem qui ont une meilleure résolution, et nous montrerons que ces morphologies donnent des nanostructures par attaque acide.

3.3.1 Nanostructures de type trous

La composition A, est la composition qui a été étudiée dans la thèse de Fonné [11] avec le même protocole de pulvérisation magnétron. On sait d'ores et déjà de ses travaux, que les échantillons de type A donnent des gouttelettes riches en baryum pour des températures entre 750 ˚C et 950 ˚C. Ces gouttes, de l'ordre de la centaine de nanomètres, sont situées en surface comme l'ont révélé des images MET en tranche.

Au vu des nouvelles informations collectées sur la formation d'acide borique dans des conditions d'hygrométrie supérieures à 45 %, on peut se demander si les compositions de nos couches non-encapsulées sont comparables à celles de la thèse de Fonné et donc si les mêmes résultats seront obtenus. La Figure 3.8 a-bas montre que la séparation de phase est similaire. Après traitement thermique à 950 ˚C pendant 1 h, la composition A donne des gouttelettes de tailles équivalentes. Elles sont aussi hémisphériques et situées en surface (Fig. 3.8 b-bas). On en déduit que les expériences de Fonné, devaient se faire dans des conditions d'hygrométrie proches [8].



a Images MEB, vue de dessus

b Images MEB, vue en tranche

c Images AFM, après attaque acide

Figure 3.8 Comparaison entre un échantillon de couches mince de verre Vg recuit 1h à 950 ˚C dont une moitié est conservée sous dessiccateur à moins de 10 % d'humidité (**composition A'**), en haut, et l'autre moitié en conditions classiques de laboratoire à plus de 45 % d'humidité (**composition A**), en bas. La nucléation de gouttelettes a lieu à l'intérieur de la couche sans humidité, tandis que les gouttes nucléent en surface après formation d'acide borique. Seules les gouttes affleurant la surface sont dissoutes par attaque acide.

[8] L'effet de l'hygrométrie n'avait pas été observé car les échantillons étaient directement lavés à l'alcool après la pulvérisation magnétron afin de mesurer les épaisseurs. Cependant la morphologie de gouttelettes hémisphériques en surface suggère que les échantillons subissaient également une hydratation. Par ailleurs des données SIMS montrent un profil de composition similaire, non homogène dans la profondeur en utilisant les mêmes facteurs de sensibilité (voir Annexe B.8). La composition des couches minces indiquées dans le manuscrit [11] n'a pas été calibrée avec la même référence de verre en microsonde ce qui explique l'écart de composition avec nos mesures.

Par ailleurs quand l'échantillon est conservé dans des conditions d'humidité faible, sous dessiccateur, la composition A' est plus riche en bore. La Figure 3.8 a-haut montre qu'un traitement thermique à 950 ˚C donne également une séparation de phase par nucléation-croissance. Les objets sphériques sont cependant très flous indiquant que les gouttes se forment par nucléation homogène dans la couche. La vue en tranche Figure 3.8 b-haut confirme cette déduction. Il n'est pas possible actuellement de savoir si la différence de type de nucléation est due à la différence de composition ou à des défauts de surface dus à l'acide borique qui facilitent la nucléation hétérogène. De plus la différence de composition initiale donne des compositions d'équilibre différentes dont les énergies sont aussi différentes. Pour les deux verres $\varphi_{Si}(A')$ et $\varphi_{Ba}(A')$ issus de A' les énergies libres sont légèrement plus stables, de 350 J environ, que pour les verres $\varphi_{Si}(A)$ et $\varphi_{Ba}(A)$ issus de A. La $\varphi_{Ba}(A)$ étant légèrement moins stable que $\varphi_{Ba}(A')$, il n'est peut-être possible de passer la barrière d'énergie de nucléation que par une nucléation hétérogène.

On remarquera que les diamètres des objets sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche mince. Cette géométrie ultra-confinée implique que les gouttes ne se superposent pas, elles sont réparties en monocouche. En particulier cela signifie que les images MEB en vue de dessus ne présentent pas d'artéfacts dans la mesure des tailles caractéristiques.

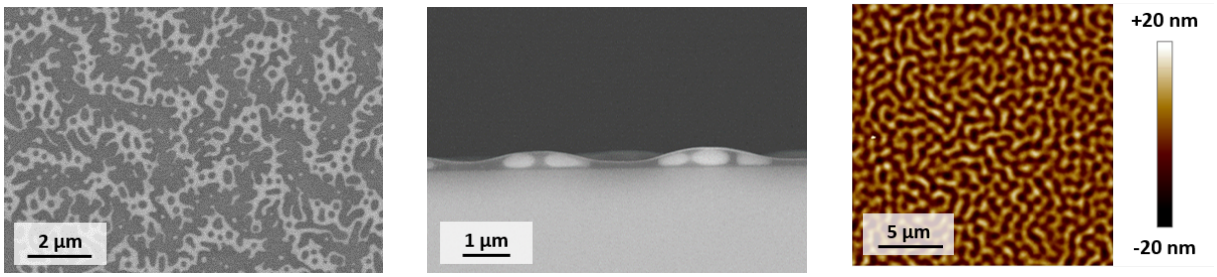
Finalement, bien que la formation d'acide borique puisse être vue comme une réaction parasite, il s'avère possible d'en tirer profit pour obtenir des nano-objets en surface de l'échantillon. La phase riche en baryum qui constitue ces gouttes est accessible, elle peut être dissoute. L'attaque acide révèle efficacement les nanostructures (Fig. 3.8 c-bas). Lorsque la couche est conservée au dessiccateur, les gouttes sont sous une surface de silice de quelques nanomètres et ne sont pas creusées par la solution acide. Aucune nanostructure n'est décelée par AFM, hormis une légère amplification de la rugosité (Fig. 3.8 c-haut).

3.3.2 Nanostructures de type rugosité spinodale

Lors des expériences de MEB in-situ, une rampe de température est appliquée à l'échantillon de composition B, entre 500 ˚C et la température de consigne de 950 ˚C. Lors de cette rampe une certaine granulosité du niveau de bruit de l'image apparaissait entre 650 ˚C et 700 ˚C, avant que l'échantillon ne redevienne homogène, puis que de la séparation de phase par nucléation-croissance ait lieu. La mise au point améliorée a permis, sur un second échantillon, d'observer des morphologies de type interconnectée dans cette même gamme de température. Cette gamme de température n'avait pas été envisagée initialement, car on pouvait s'attendre à des cinétiques très lentes proches de la transition vitreuse. Cependant cette composition est atteinte par encapsulation de la couche de verre, préservant la quantité de bore. Or de fortes concentrations de bore diminuent la viscosité et augmentent donc la mobilité des espèces. C'est sûrement ce qui permet la séparation de phase rapide à cette température.

La Figure 3.9 a montre une morphologie très différente de la première. Bien qu'on ne puisse pas être bi-percolant en 2D, les deux phases sont entremêlées et ont des taux de couverture proches. Aucune étape de nucléation n'a été visible au MEB in-situ ce qui suggère fortement un mécanisme de type spinodal, bien que la résolution soit limitée. On peut d'ores et déjà raffiner les observations en précisant que la phase blanche n'est pas entièrement percolante à tous les temps de traitement thermique. Des zones discontinues plus petites sont attribuées à de la fragmentation, dont on fera une étude détaillée Chapitre 7.

La vue en tranche est assez surprenante, la phase riche en baryum (blanche Fig. 3.9 b) forme des boudins qui sont recouverts de phase riche en silice à la fois à l'interface avec le substrat



a Images MEB, vue de dessus **b** Images MEB, vue en tranche **c** Images AFM

Figure 3.9 Couche mince de verre de **composition B** sur substrat de silicium, recuit à 650 ˚C pendant 20 min (a et c) ou 4 h (b). On observe un réseau 2D de morphologie de type spinodale. La rugosité est présente après traitement thermique, sans attaque acide.

et à l'interface avec air [9]. La surface de l'échantillon est relativement rugueuse par rapport à l'épaisseur initiale de la couche mince de 200 nm. Les reliefs hauts sont corrélés aux boudins de phase riche en baryum, qui gonflent la couche. On remarquera que la section des canaux est cependant plutôt elliptique. Les boudins sont étalés bien qu'à cette échelle cela ne puisse pas être un effet de la gravité, on s'interrogera sur l'existence de contraintes internes.

Dans le cas la composition B, la séparation de phase spinodale génère directement la rugosité (Fig. 3.9 c), aucune attaque acide n'est nécessaire pour révéler la nanostructure. Le relief est donné par le réseau 2D de canaux de la phase riche en baryum qui impose les tailles caractéristiques. L'évolution de la rugosité de surface sera étudiée en détails dans le Chapitre 7.

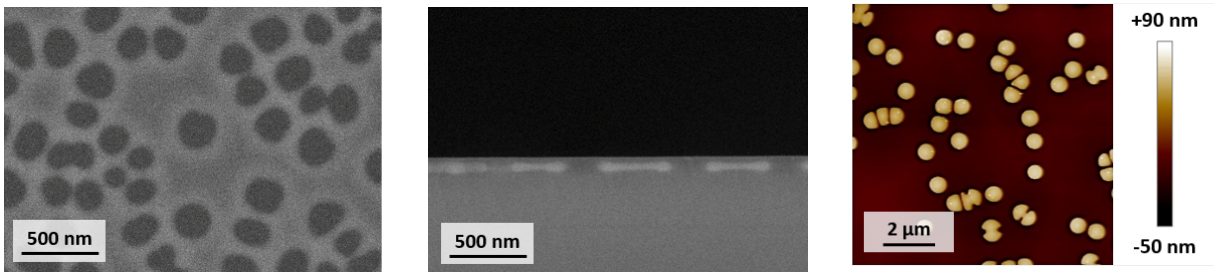
3.3.3 Nanostructures de type plots

Il a été plus difficile de se placer dans la bonne gamme de temps et de températures pour obtenir une morphologie de type plots, complémentaire des trous, à partir de la composition C. D'un côté, le diagramme de phase prédit pour cette composition que la phase riche en baryum doit être majoritaire ; en effet la morphologie en gouttelettes inversées (gouttelettes riches en silice dans une matrice riche en baryum) est bien obtenue dans les verres massifs. D'un autre côté, les premiers échantillons en couche mince présentaient au contraire des gouttelettes riches en baryum à l'état final après 1 h de traitement thermique. Nous avons pu lever ce paradoxe grâce au MEB *in-situ* où des objets noirs, riches en silice, de quelques centaines de nanomètres nucléent en 1 min seulement. Ainsi à 950 ˚C la cinétique pour la composition C est beaucoup plus rapide que pour la composition A. Des réarrangements ont donc rapidement lieu après nucléation, menant au final à une assemblée de gouttelettes riches en baryum.

Pour reproduire cette morphologie inverse par un traitement thermique classique au four, il est difficile de descendre sous la durée de 3 min, qui correspond au temps de thermalisation du four pour atteindre sa température de consigne. Nous avons donc choisi de diminuer la température de travail. Les échantillons avec des objets sombres disjoints présentés Figure 3.10 sont obtenus à 850 ˚C en 90 s à 180 s. L'image en tranche Figure 3.10 b montre que les objets riches en silice, ne sont pas des gouttes mais des cylindres, plus précisément des hyperboloïdes, qui atteignent le bas du substrat. Cette géométrie est intrigante : vue en tranche, la phase riche en baryum

[9] Le liseré blanc en surface n'est pas dû a un contraste chimique, c'est un effet de charge à l'interface avec le vide dans le MEB particulièrement visible sur les images en tranche. Pour preuve lors de tests d'attaque acide la rugosité reste la même, les canaux ne sont pas creusés ce qui suggère qu'ils ne sont pas débouchants.

forme une strate d'environ 50 nm prise en sandwich entre deux couches de silice, et les objets noirs sont en fait des trous dans cette nappe fluide.



a Images MEB, vue de dessus

b Images MEB, vue en tranche

c Images AFM, après attaque acide

Figure 3.10 Couche mince de verre de **composition C** sur substrat de silicium, recuit à 850 ˚C pendant 90 s (a-b) ou 180 s (c). On observe de la séparation de phase stratifiée (SDSD) avec une phase riche en silice (noire) aux interfaces air et substrat, et une phase riche en baryum au centre (blanche). Cette nappe se déstabilise et laisse des trous en se rétractant. Après dissolution préférentielle de cette phase riche en baryum, des piliers nanométriques de verre riche en silice sont obtenus.

On propose, Figure 3.11, une description des étapes successives de la séparation de phase pour cette composition. On suppose d'abord l'existence d'une séparation de phase de type spinodale, mais dirigée par des effets de surface rendus prédominants par la géométrie confinée du système (*SDSD* Surface Directed Spinodal Decomposition [151]). Il a été observé expérimentalement dans la littérature que la séparation de phase SDSD peut mener à une stratification de la couche mince (voir Figures 1.13 et 4.7). Ici, la phase riche en silice est complètement mouillante à l'interface avec le silicium et avec l'air, tandis que la phase riche en baryum est au centre (Fig. 3.11a). Comme celle-ci est la moins visqueuse, elle est plus susceptible de se rompre (voir section sur la fragmentation 4.1.4). Des trous apparaissent dans le film liquide, formant les objets noirs en vue de dessus (Fig. 3.11b). La déstabilisation s'amplifie et le film se rétracte, formant un bourrelet plus épais au bord du trou. Ce bourrelet se caractérise en vue de dessus par le halo blanc qui entoure les trous noirs (Fig. 3.11c). Certaines régions du film vont s'épaissir tandis que les trous s'élargissent. La phase riche en silice, qui constitue les « trous » dans le film riche en baryum, est rigide. Lorsque les objets noirs en croissance approchent d'autres cylindres noirs, ils se déforment et des filaments peuvent se retrouver pincés (Fig. 3.11d). Lorsque les filaments sont assez fins et longs, des instabilités hydrodynamiques vont mener à la fragmentation (Fig. 3.11e, image MEB réelle encadrée en orange). On peut observer des chapelets de gouttes le long de ce qui était un filament entre deux trous l'instant précédent. Les objets noirs de silice coalescent et de proche en proche finissent par former la phase continue : à l'état final, toute la phase fluide se sera réarrangée. On peut observer deux types de gouttes : les petites, issues de la fragmentation des filaments les plus fins, de l'ordre de l'épaisseur de la couche, et les grandes qui viennent de la rétractation des bras principaux. Suivant leur taille ces dernières déstabilisent l'interface pour être moins aplaties (Fig. 3.11f). L'hypothèse du régime spinodal explique en particulier pourquoi le réarrangement des deux phases est très rapide, contrairement à la nucléation-croissance.

Finalement, après attaque acide, des piliers de plus de 500 nm de diamètre peuvent être mesurés par AFM, avec une hauteur de 100 nm, comme sur la Figure 3.10 c. Cela peut être surprenant puisqu'une couche de silice recouvre la surface, mais la dissolution de la phase riche en baryum n'est que préférentielle. Ainsi après dissolution lente de quelques nanomètres de silice, les som-

mets des bourrelets du verre riche en baryum peuvent être attaqués rapidement. Toute la phase blanche est dissoute creusant des canaux sous la pellicule de silice qui se détache, ne laissant que les plots de silice. Il est particulièrement approprié, pour les applications de texturation, que la phase riche en silice soit en contact avec le substrat, afin que les piliers adhèrent toujours au silicium après l'étape de dissolution. Si au contraire des gouttes s'étaient formées en surface par nucléation-croissance, la nanostructuration n'aurait pas été possible par dissolution en voie liquide. La solution aurait pu dissoudre la phase riche en baryum située entre les gouttes et le substrat, faisant délaminer toute la couche.

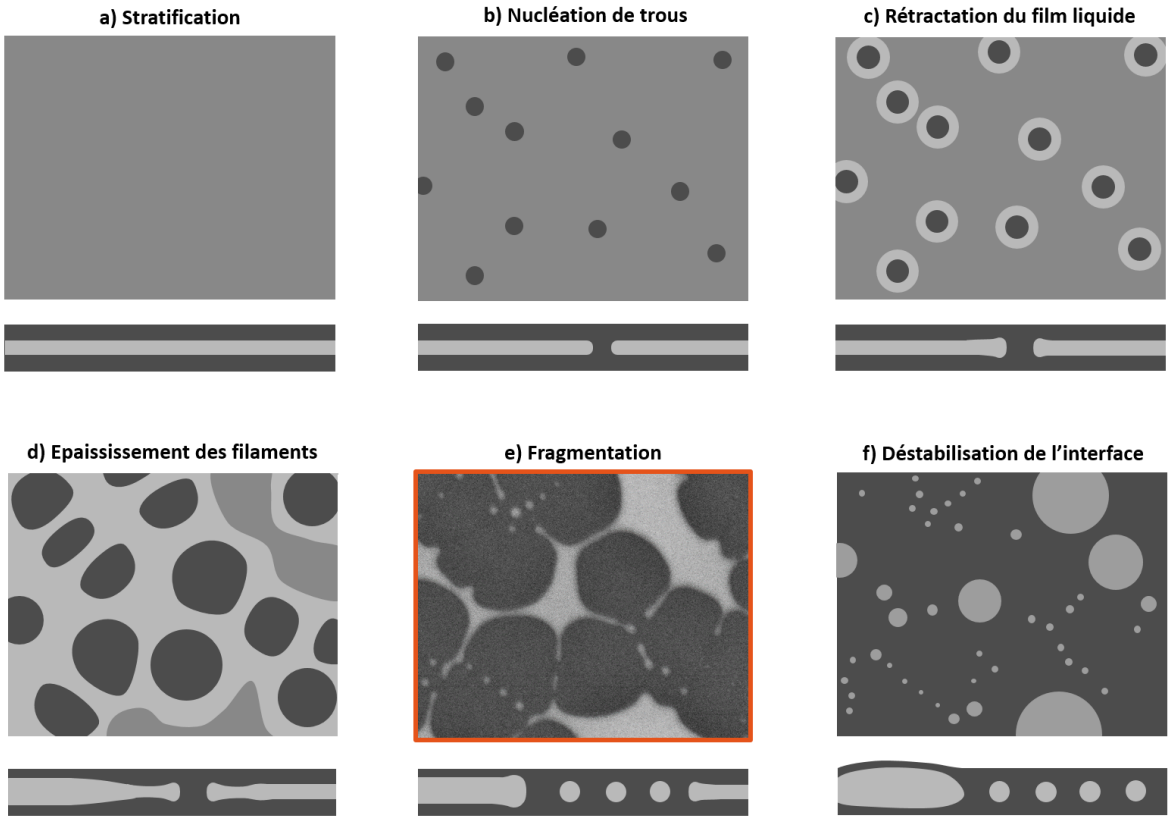


Figure 3.11 Proposition de mécanisme inspiré d'une image MEB, utilisée en **e**. Schéma d'une vue de dessus et d'une tranche. **a** La séparation de phase SDSD induit une stratification **b** Des trous nucléent dans la phase fluide (blanche) **c** La rétractation du film liquide forme des bourrelets au bord des trous, voir Figure 3.10a **d** Les filaments s'épaississent et les trous s'élargissent **e** Les filaments les plus fins se fragmentent **f** A l'état final la phase blanche est sous forme de gouttelettes dont les plus grosses déforment l'interface.

En résumé

La quantification de la composition des couches ultra-minces de verre demeure difficile. On a choisi ici d'imbriquer trois méthodes. La composition des verres massifs est facilement quantifiable avec précision par dissolution et analyses par torche plasma (ICP). De ces verres, des références centimétriques sont polies pour servir d'étalon à la microsonde électronique (EPMA). La microsonde quantifie la composition de couches minces homogènes déposées sur germanium. Ces couches minces servent à leur tour de référence au SIMS pour déterminer des facteurs de sensibilité pour le silicium, le bore et le baryum. L'intensité des signaux devient alors quantitative pour deux types de matrice, l'une riche en silice et l'autre riche en bore. On peut finalement quantifier la composition de toutes les autres couches minces, en particulier lorsque le profil en profondeur n'est plus homogène, après traitement thermique ou diffusion d'espèces. Grâce au décapage séquentiel du SIMS, une résolution dans l'épaisseur de l'ordre du nanomètre est permise. En plus de la composition, des informations qualitatives telles que la densité ou le changement de structure des couches minces peuvent être soulignées.

Nous avons étudié l'impact de l'hygrométrie ambiante sur les couches minces de borosilicates de baryum. Empiriquement un seuil à 45 % d'humidité a été observé au-dessus duquel de l'acide borique se forme à la surface des échantillons. Du bore est consommé dans toute l'épaisseur de la couche par cette hydratation, ce qui rend la couche mince amorphe moins dense. Pour déplacer l'équilibre de cette réaction de formation et espérer atteindre l'état final, on lave systématiquement les échantillons dans une solution d'éthanol comportant quelques pourcents d'eau. Au contraire, l'encapsulation par 10 nm de SiO_2 permet d'éviter la formation d'acide borique et de conserver la composition telle que déposée. Ainsi quatre types de couches minces peuvent être obtenus, par deux cibles de composition différente Vg et Ba1070, et par deux conditions de stockage, standard ou encapsulée.

Parmi ces quatre compositions nous avons eu l'opportunité d'explorer les trois régions du diagramme de phase : la nucléation-croissance proche du bord riche en silice (composition A et A'), la décomposition spinodale au centre du dôme de démixtion (composition B), et de la décomposition spinodale orientée par la surface proche du bord riche en baryum (composition C). Ces trois types de compositions donnent des morphologies soit en gouttelettes soit interconnectée, ce qui a pu être vérifié au MEB avec chauffage *in-situ* de l'échantillon. Finalement une dissolution préférentielle permet de creuser des gouttes en surface pour la composition A et de révéler des plots pour la composition C. Tandis qu'une rugosité intrinsèque apparaît lors de la séparation de phase spinodale ne nécessitant pas d'attaque acide pour la composition B. Après cette première preuve de concept nous étudions dans la partie suivante l'évolution de la taille et de la forme de ces monocouches de nano-objets en milieu ultra-confiné.

Deuxième partie

Cinétique de séparation de phase en couches minces, expériences et simulations

Chapitre 4

État de l'Art : Les cinétiques de mûrissement en milieu confiné

Dans la première partie nous avons vu que la séparation de phases pouvait donner deux types de morphologies aux premiers instants suivant le mécanisme. Par nucléation-croissance on obtient des gouttelettes, c'est-à-dire une phase discontinue dans une autre phase continue, alors que par décomposition spinodale le système se sépare en deux phases continues interconnectées. En couches mince ces morphologies sont aussi atteintes et permettent de créer des nanostructures. Il est donc essentiel de comprendre la cinétique d'évolution de ces objets pour maîtriser leurs tailles, leur distribution et leur forme. En effet, une fois l'équilibre chimique atteint par la démixtion, le système évoluera pour minimiser la contribution énergétique des interfaces : c'est l'étape de mûrissement. On introduira dans ce chapitre deux régimes de croissance contrôlés respectivement par la diffusion moléculaire et par les effets hydrodynamiques. Des cinétiques de croissance en lois de puissance très robustes ont été observées expérimentalement et numériquement dans les matériaux massifs pour des systèmes variés. Le cas des géométries 2D et des milieux confinés est moins clair, la cinétique semble ralentie et les exposants des lois de puissance peuvent être plus faibles qu'en géométrie 3D.

Sommaire du chapitre

4.1 Mûrissement en géométrie 3D 60
4.1.1 Définition des interfaces 60
4.1.2 Mûrissement diffusif $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$ 62
4.1.3 Mûrissement hydrodynamique $\ell_c(t) \sim t$ 64
4.1.4 Ingrédients physiques supplémentaires 66
4.2 Mûrissement en géométrie confinée 67
4.2.1 Systèmes d'étude 68
4.2.2 Effets géométrique 69
4.2.3 Effets d'interface 71
4.2.4 Études sur les couches minces inorganiques 73

De manière générale il est intéressant d'introduire le concept de loi d'échelle dynamique afin de caractériser la complexité de l'évolution temporelle d'un système. Dans un régime permanent un système qui suit la loi d'échelle dynamique est défini à l'instant t par une unique longueur caractéristique $\ell_c(t)$ et par un état de référence. Cette longueur permet de normaliser toutes les distances à différents instants, on parle souvent d'autosimilarité pour mettre en évidence le caractère homothétique du système. La longueur caractéristique suit une loi de puissance $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ où l'exposant α dépend de la physique du problème. Ainsi on peut prévoir statistiquement l'état du système à n'importe quel instant. Cette loi d'échelle dynamique s'applique dans le cas de la séparation de phase de manière universelle pour des matériaux massifs variés [152]. C'est donc ces lois cinétiques que nous présentons pour les différents régimes de croissance, diffusif ou hydrodynamique, en 3D et en milieu confiné, et que nous cherchons à décrire dans nos couches minces.

4.1 Mûrissement en géométrie 3D

A temps court nous avons vu que la séparation de phase débute par des fluctuations de compositions qui donnent deux types de morphologies suivant le mécanisme. Dans le cas de de la décomposition spinodale, les fluctuations s'amplifient jusqu'à atteindre les compositions d'équilibre et la morphologie des deux phases initiales est interconnectée. Dans le cas de la nucléation-croissance les fluctuations stables donnent naissance à des germes plutôt sphériques, on parlera de gouttelettes dans une matrice continue. Une fois l'équilibre chimique atteint, les variations de composition sont majoritairement localisées aux interfaces ce qui engendre un coût énergétique. Il survient alors à temps long une étape de mûrissement (*coarsening*), c'est-à-dire de croissance des domaines et par là de minimisation des surfaces de contact entre les deux phases et des courbures aux interfaces.

4.1.1 Définition des interfaces

La contribution énergétique des interfaces est le moteur de l'évolution morphologique. En effet le gradient de composition brutal aux interfaces participe à l'énergie libre du système et doit aussi tendre vers une minimisation. Dans la première partie du manuscrit nous avions seulement considéré l'énergie libre du système homogène F_0, ce qui reste une hypothèse valide dans le cas thermodynamique où le système est complètement séparé. On peut réécrire l'énergie libre suivant le formalisme de Cahn-Hilliard [153] en fonction de la composition ϕ qui varie entre 0 pour la composition d'équilibre de la première phase et 1 pour l'autre.

$$F(\phi) = \int \left(f_0(\phi) + \kappa(\nabla\phi)^2 \right) \mathrm{d}V \tag{4.1}$$

f_0 est ici le potentiel d'interaction tandis que κ est appelé le coefficient de gradient d'énergie, il peut être anisotrope mais dans le cas de deux liquides on le considèrera isotrope. Le profil de variation de ϕ minimise cette énergie libre additionnelle tout en conservant la composition totale (Fig. 4.1). κ est donc lié à l'épaisseur de l'interface, pour des systèmes cristallins où l'interface est abrupte cela doit correspondre à une maille cristalline de l'ordre de l'Angström par exemple.

Energie de surface

Plutôt que de penser en termes d'énergie volumique d'interface, on pourra par la suite considérer une interface d'épaisseur négligeable par rapport à la taille des domaines pourvue d'une énergie surfacique. On définit alors la tension de surface γ comme la différence d'énergie par unité de

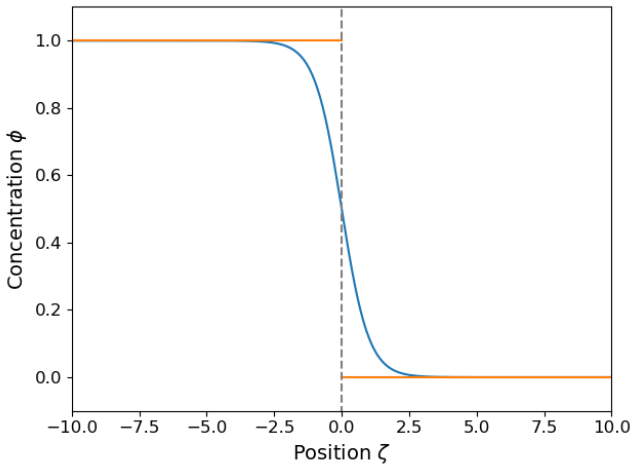


Figure 4.1 Comparaison du profil de composition à une interface entre deux phases en fonction de la coordonnée perpendiculaire ζ, soit sans tenir compte de l'interface (en orange) soit en minimisant le gradient d'énergie (en bleu). La tension de surface γ entre les deux phases est définie comme l'intégrale de la différence entre les deux modèles le long de cette coordonnée.

surface entre le système avec (en orange sur la Figure 4.1) et sans interface (en bleu). Pour cela on intègre le long de la coordonnée spatiale ζ dans la direction perpendiculaire à l'interface.

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \Big(f_0(\phi(\zeta)) + \kappa(\nabla\phi)^2 - f_0(\phi = 0) - f_0(\phi = 1)) \Big) \, \mathrm{d}\zeta \tag{4.2}$$

Si l'interface est plane l'énergie stockée est γS et le système est à l'équilibre mécanique. Si en plus il existe une courbure moyenne telle que $H = \frac{1}{2}(K_1 + K_2)$ alors l'équilibre mécanique est donné par l'équation de Gibbs-Thomson qui décrit la différence de pression entre les deux phases 0 et 1. Cette différence est souvent appelée pression de Laplace, que l'on peut réécrire en fonction de $R_1 = \frac{1}{K_1}$ et $R_2 = \frac{1}{K_2}$ les rayons de courbure. Ainsi l'intérieur de la courbure est une zone de forte pression tandis que l'extérieur de la courbure a une pression plus faible.

$$\Delta P_{Laplace} = \gamma(K_1 + K_2) = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{4.3}$$

Cette différence de pression impacte l'équilibre des potentiels chimiques μ entre les phases ϕ=0 et ϕ =1 de part et d'autre de l'interface. Elle se traduit par l'équation de Gibbs-Duhem, μ=$\Omega \mathrm{d}P$ avec Ω le volume moléculaire.

$$\mu(P_{\phi=1}) = \mu(P_{\phi=0}) + \Omega\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{4.4}$$

On peut calculer la nouvelle composition d'équilibre ϕ à l'interface dans la limite des solutions diluées. Cette concentration est plus élevée que dans le cas d'une interface plane ϕ_{eq}, on parle donc de sursaturation. Ces définitions rapides permettront de réutiliser le vocabulaire dans la suite et seront mises en équations plus précisément pour les simulations numériques dans le Chapitre 6.

$$\phi = \phi_{eq} \exp \left[\frac{\Omega\gamma}{kT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \approx \phi_{eq} \left[1 + \frac{\Omega\gamma}{kT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \tag{4.5}$$

Tailles critiques

Même si les interfaces ont un rôle prédominant dans la croissance à temps long, on remarquera qu'elles ne sont pas complètement négligeables à temps court quel que soit le mécanisme de séparation de phase.

D'une part la tension de surface γ a un rôle important dans la théorie classique de la nucléation [154]. La possibilité de créer un germe stable dépend à la fois du gain d'énergie volumique $\Delta G_v.V$ mais aussi du coût associé à la création d'interface γS. Il existe une barrière d'énergie à franchir pour qu'un germe sphérique de rayon r soit stable. On définit un travail critique W^* associé à un rayon critique de nucléation r^* comme $\partial W/\partial r = 0$.

$$W = 4\pi r^2\gamma + \frac{4\pi}{3}r^3\Delta G_v \tag{4.6}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \text{ et } W^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{{\Delta G_v}^2} \tag{4.7}$$

D'autre part dans le cas de la décomposition spinodale on peut calculer le mode de fluctuations qui va croître préférentiellement [155]. La longueur d'onde prédominante s'écrit $\lambda_{max} = \frac{\pi}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_0)\sqrt{\frac{2\kappa}{\Delta f_{max}}}$ et fait intervenir κ le coefficient de gradient d'énergie introduit plus haut (Eq.(4.1)).

4.1.2 Mûrissement diffusif $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$

Lors de la séparation de phase les différents domaines liquides atteignent rapidement les concentrations d'équilibre, ce qui permet d'abaisser l'énergie du système. Cependant la création d'interfaces est un coût d'énergie qui peut être minimisé : à la fois en diminuant la quantité de surface totale mais aussi en réduisant les courbures pour diminuer les gradients de concentration. Les interfaces les plus courbées sont les plus coûteuses, elles ont une surconcentration locale très forte. Par un mécanisme diffusif, un flux d'atomes va se mettre en place des courbures fortes vers les courbures faibles pour lisser les gradients de concentration.

Ceci est vrai quelle que soit la géométrie initiale, deux phases bicontinues ou en gouttelettes dispersées. Dans le cas simple illustré Figure 4.2, deux gouttes sphériques de rayons $r^- < r^+$ à la composition d'équilibre, la petite goutte possède une courbure $\frac{1}{r^-} > \frac{1}{r^+}$ donc un gradient de concentration existe entre les interfaces de ces deux gouttes. Un flux de la petite goutte vers la plus grosse s'amorce, la petite goutte se vide en faisant croître la plus grosse. L'écart entre les rayons s'accentue jusqu'à disparition de la petite goutte. Pour une assemblée de gouttelettes, les plus petites seront donc instables et rétréciront au profit des plus grosses. Le rayon moyen de la distribution sera notre longueur caractéristique $\ell_c(t)$ et aura donc tendance à augmenter au cours du temps.

On peut estimer en loi d'échelle la cinétique pour une assemblée de gouttes discontinues. On exprime le flux diffusif J dans l'équation (4.8) où M est la mobilité, c la concentration et μ le potentiel chimique. Le potentiel dépend du rayon de la goutte, donc de ℓ_c, d'après l'équation (4.4). De plus on estime le gradient sur une distance de l'ordre de ℓ_c en milieu dilué [156].

$$J = Mc\nabla\mu \sim \frac{Mc\Omega\gamma}{\ell_c(t)^2} \quad \text{avec} \quad M = \frac{D}{kT} \tag{4.8}$$

La conservation de la quantité de matière s'écrit $J \sim c\frac{\mathrm{d}\ell_c}{\mathrm{d}t}$.

$$\frac{\mathrm{d}\ell_c(t)}{\mathrm{d}t} \sim \frac{D\Omega\gamma}{kTl_c(t)^2} \quad \text{d'où} \quad \ell_c(t) \sim \left(\left(\frac{D\Omega\gamma}{kT}\right)t\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.9}$$

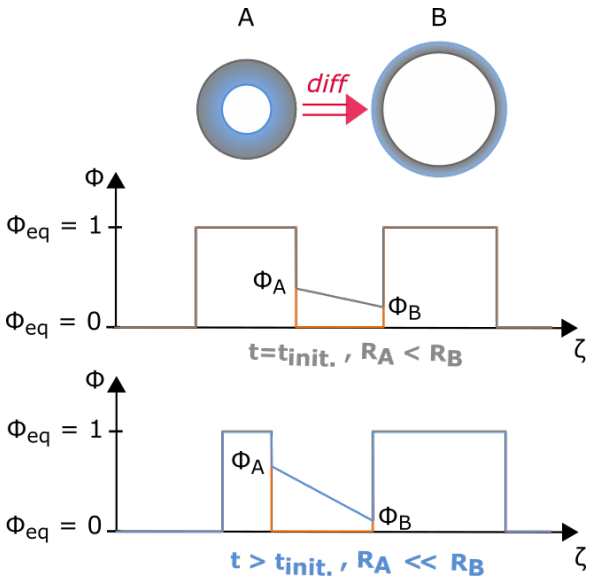


Figure 4.2 Représentation schématique du mûrissement par diffusion entre deux gouttes de rayons initiaux $R_A < R_B$. Le profil de concentration ϕ est donné au temps initial (en gris) et à un instant t postérieur (en bleu). En orange on représente la concentration d'équilibre thermodynamique pour une séparation de phase où $\phi_{eq} = 1$ à l'intérieur des deux gouttes et $\phi_{eq} = 0$ à l'extérieur. Il existe aux interfaces une surconcentration $\phi_A > \phi_B > \phi_{eq} = 0$ qui dépend du rayon de la goutte et engendre un flux diffusif de la goutte A vers la goutte B jusqu'à disparition de la petite goutte.

On peut calculer rigoureusement la cinétique de croissance du rayon moyen $\langle R \rangle$ pour une distribution de gouttelettes sphériques, ayant une fraction volumique faible [155]. La loi de puissance de l'équation (4.9) a été doublement démontrée en 1961, par Lifshitz et Slyozov [157] et indépendamment par Wagner [158], on fait référence à cette cinétique appelée dès lors loi LSW ou encore de mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening* [159]). En particulier on notera que la distribution de taille de gouttes est autosimilaire, respectant ainsi la loi d'échelle dynamique. La forme de la distribution à temps long est donnée Figure 4.6, elle est dissymétrique avec une queue de petites gouttes, un maximum à $1{,}13\langle R \rangle$ et une coupure nette à $1{,}5\langle R \rangle$.

Cette cinétique pilotée par le transport de matière diffusif a été observée pour de nombreuses compositions de verres massifs, à la fois pour des morphologies de type gouttelettes [126, 160] et pour des géométries bicontinues [129]. En ce qui concerne les compositions du ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 qui nous intéresse, David Bouttes a pu vérifier la loi LSW pendant sa thèse, pour la composition appelée *Vg* qui donne un ensemble de gouttes riches en baryum dans une matrice de silice [10, 161]. On remarque sur les images MEB de la Figure 4.3 que le diamètre des gouttes augmente au cours du temps, compensé par une densité d'objets qui diminue par conservation de la quantité de matière. On remarquera que contrairement au cas théorique du calcul en milieu dilué, la densité de sphères est ici très grande. La distance de bord à bord est de l'ordre d'un rayon. Bien qu'il soit difficile de tracer des distributions à cause des objets diffus en arrière plan, l'accord avec la loi $\langle R \rangle \sim t^{\frac{1}{3}}$ est manifestement compatible.

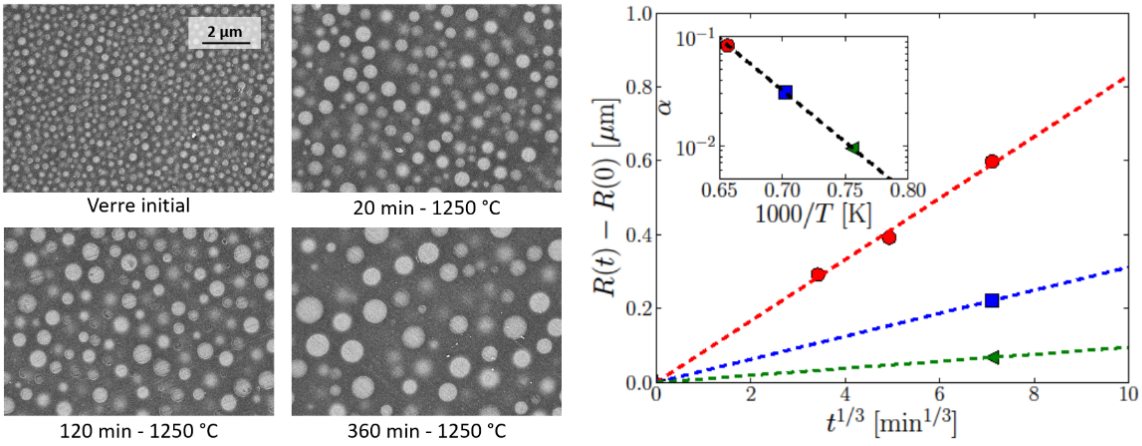


Figure 4.3 Cinétique de séparation de phase dans un verre massif du ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3. A gauche, images MEB pour 3 durées de traitement thermique à 1250 ˚C, à droite, vérification de la loi de puissance et comportement arrhénien avec la température pour 1050 ˚C, 1150 ˚C et 1250 ˚C. La croissance est diffusive en géométrie de type nucléation-croissance, $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$ [10, 161].

Coalescence induite par diffusion

Nous avons parlé jusque là de diffusion atomique (ou moléculaire) mais il est aussi possible d'observer un transport diffusif des gouttes elles-mêmes. Les gouttes peuvent se déplacer dans la matrice par mouvement brownien, induisant de la coalescence lors de la collision de deux objets. Deux gouttes de rayon R vont fusionner pour former une nouvelle goutte de rayon $\sqrt[3]{2}R$. On peut définir un autre coefficient de diffusion $\tilde{D} = \dfrac{kT}{\eta R}$ pour une sphère de rayon R qui dépend de la viscosité du liquide environnant η par l'équation de Stokes-Einstein. Pour retrouver la cinétique par une loi d'échelle, il suffit de considérer le temps entre deux collisions comme $\dfrac{L^2}{\tilde{D}}$ avec $L \sim Rf(\phi)$ la distance moyenne entre les gouttes [162].

$$\frac{\mathrm{d}\ell_c(t)}{\mathrm{d}t} \sim \frac{kT}{\eta R}\frac{R}{R^2 f(\phi)} \quad \text{d'où} \quad \ell_c(t) \sim \left(\left(\frac{kT}{f(\phi)\eta}\right)t\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.10}$$

Ce régime diffusif où la loi de puissance reste $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$ est appelé régime de Binder-Stauffer [163–165]. Bien que les études *in-situ* soient rares dans les verres, des instantanés de phénomènes de coalescence sont souvent observés dans les images post-mortem lorsque les temps de réarrangements sont assez longs.

4.1.3 Mûrissement hydrodynamique $\ell_c(t) \sim t$

Toujours afin de diminuer le coût énergétique des interfaces, un mécanisme hydrodynamique est possible. Soit la variation de pression induite par les différences de courbures dans le système entraîne des écoulements, pour les géométries bicontinues, soit les flux amplifient la coalescence, pour les ensembles de gouttes.

On observe particulièrement les mécanismes hydrodynamiques dans les géométries interconnectées obtenues par séparation de phase spinodale [162]. Les réarrangements dans les deux fluides se font alors par des mécanismes de pincements, qui sont des instabilités capillaires. Lorsqu'un

pont liquide est fin, sa courbure est grande, donc la zone est en surpression. Un écoulement vers les sections plus larges qui amincit d'autant plus le pont jusqu'à rupture. Ainsi le liquide se rétracte et fait grossir la taille moyenne des autres ponts liquides. L'aplanissement des courbures a été mis en évidence dans des mélanges de polymères par Jinnai *et al.* [166, 167] tandis que le mécanisme de pincement a pu être observé directement par microscopie confocale par Aarts *et al.* [123] ou par tomographie par Bouttes [10, 168] (Fig.4.5).

Pour obtenir une loi d'échelle, on peut étudier l'équilibre entre les forces de viscosité et de pression, en réutilisant la pression de Laplace définie dans l'équation (4.3). La vitesse d'écoulement v est directement la variation de la taille caractéristique $\ell_c(t)$, car d'après la loi d'échelle dynamique une seule longueur suffit à caractériser le système.

$$\frac{\eta v}{\ell_c(t)^2} \sim \frac{P_{Laplace}}{\ell_c(t)} \sim \frac{\gamma}{\ell_c(t)^2} \tag{4.11}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ell_c(t)}{\mathrm{d}t} \sim v \sim \frac{\gamma}{\eta} \quad \text{d'où} \quad \ell_c(t) \sim \left(\frac{\gamma}{\eta}\right) t \tag{4.12}$$

Les verres de silicates sont particulièrement intéressants pour l'étude du mûrissement hydrodynamique dans l'état liquide voire surfondu, car ils restent Newtoniens contrairement aux systèmes types gels ou émulsions souvent viscoélastiques. Comme les viscosités de ces liquides restent très élevées à haute température, les termes inertiels peuvent être négligés ainsi que les effets de la gravité sur deux phases de densités différentes. De plus le temps caractéristique d'évolution de la morphologie est observable à l'échelle expérimentale. Grâce à la microtomographie par rayon X *in-situ*, David Bouttes a pu visualiser les mécanismes de pincements en 3D et mesurer les distributions de courbures de manière quantitatives pour le système SiO_2-BaO-B_2O_3. Les tailles caractéristiques des ponts liquides présentées Figure 4.4 vérifient la loi de puissance $\ell_c(t) \sim t$. On constate que les tailles de l'ordre de 10 µm sont plus de 10 fois plus grandes que celles des gouttes pour la même gamme de temps et de température (comparaison avec la Figure 4.3). Contrairement au cas des gouttes ces tailles micrométriques sont compatibles avec la résolution de la microtomographie.

Coalescence induite par coalescence

Les mécanismes hydrodynamiques peuvent également induire de la coalescence, en particulier pour des ensembles de gouttes denses. Lors d'une première collision le champ de concentration va nécessiter une réorganisation de l'interface afin de retrouver une courbure homogène, le champ de vitesse ainsi créé entraîne de nouvelles collisions dans la même zone. La loi de puissance qui dépend également de la viscosité reste de la forme $\ell_c(t) \sim t$. La différence entre les deux régimes de coalescence, diffusif ou hydrodynamique, pourrait provenir de la fraction volumique : en milieu relativement dilué, les objets sont trop loin les uns des autres alors le flux ne favorise pas de nouvelles collisions. La fraction volumique de changement de régime serait autour de 25 % ou 30 % [170, 171].

De manière générale la diffusion atomique est toujours présente. Aux temps courts la diffusion est le moteur de l'étape initiale de séparation de phase, ce qui permet les fluctuations. Le régime diffusif peut ensuite se prolonger aux temps longs ($\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$), ou un régime hydrodynamique peut se mettre en place avec une croissance plus rapide ($\ell_c(t) \sim t$). Les lois de puissance avec des exposants intermédiaires, entre $\frac{1}{3}$ et 1, sont souvent attribuées à des régimes transitoires. Cette transition entre les deux régimes a par exemple été observée expérimentalement par Bailey *et al.* [172] pour une morphologie bicontinue de mélange colloïdes/polymères en microgravité.

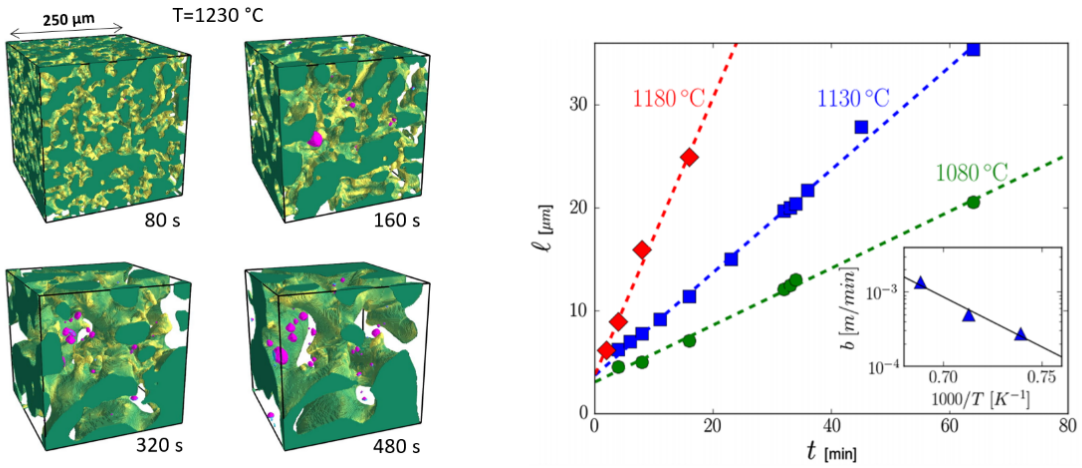


Figure 4.4 Cinétique de séparation de phase dans un verre massif du ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3. A gauche, reconstructions 3D d'images par microtomographie X pour 4 durées de traitement thermique à 1230 ˚ C, à droite, vérification de la loi de puissance et comportement arrhénien avec la température. Cette fois la croissance est hydrodynamique et part d'une géométrie de type décomposition spinodale, $\ell_c(t) \sim t$ [10, 169].

4.1.4 Ingrédients physiques supplémentaires

Il existe une grande richesse de comportements à prendre en compte dans la cinétique d'équilibrage d'un système lors de la séparation de phase. Ces ingrédients supplémentaires introduisent de nouvelles tailles caractéristiques, ou de nouveaux temps caractéristiques dans le système. On peut citer entre autres pour les polymères l'existence d'un rayon de giration, ou de segments plus grands dans le cas des copolymères à blocs. De plus l'étude expérimentale des polymères, ou des mélanges polymères/colloïdes, fait souvent intervenir un solvant donc une troisième phase. En particulier l'une des phases peut devenir compressible et des phénomènes de viscoélasticité peuvent intervenir. C'est le concept d'asymétrie dynamique dont un article de revue de Tanaka [59] parcourt les différentes variantes morphologiques en construisant un diagramme de phase dynamique.

Bien qu'il n'y ait pas de troisième phase dans les silicates, de manière générale l'asymétrie dynamique concerne aussi les propriétés de transport comme le coefficient de diffusion [173] ou la viscosité [174], qui peuvent varier énormément entre les deux phases d'équilibre, notamment en fonction de la composition. Les travaux de Bouttes *et al.* [168] ont aussi étudié le fort contraste de viscosité dans le système SiO_2-BaO-B_2O_3. En effet la phase riche en silice est considérablement plus visqueuse que la phase riche en baryum, de 5 ordres de grandeur autour de 1200 ˚C. Expérimentalement la phase la plus fluide reste toujours la plus facile à fragmenter car la dissipation favorise les réarrangements. Ainsi même à faible fraction volumique, la phase visqueuse sera percolante à temps longs [(1)]. La Figure 4.5 montre l'accord des simulations numériques avec les films 3D de tomographie, alors que pour des ratios de viscosité inversés la phase visqueuse ne se fragmenterait pas.

Les deux mécanismes, diffusif et hydrodynamique, conservent l'autosimilarité des distributions

[(1)] Pour le cas de la fragmentation des études se sont penchées sur le rôle de la fraction volumique des deux phases à l'équilibre et ont déterminé un seuil atour de 30 % dans la transition de percolation. [175]

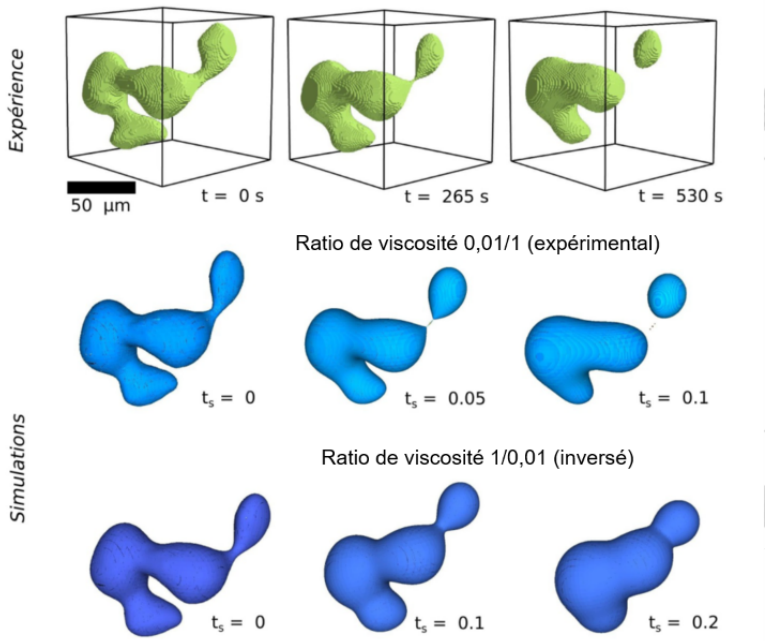


Figure 4.5 Fragmentation avec asymétrie de viscosité importante entre les deux phases. En haut, reconstruction 3D d'images par microtomographie X pour 3 durées lors de la séparation de phase d'un verre SiO_2-BaO-B_2O_3. Au centre, simulation numérique par *Gerriss* [176] avec un ratio de viscosité 0.01/1 pour reproduire la fragmentation observée expérimentalement. En bas, même simulation avec ratio de viscosité inversé 1/0.01 le pincement se résorbe [10, 168].

d'objets donc a priori le type de morphologie du système, discontinue ou bicontinues. Cependant d'autres ingrédients peuvent introduire des évolutions à temps long : soit des morphologies de type gouttelettes qui s'agrègent et se ramifient, soit des phases percolantes qui se fragmentent et peuvent se réarranger pour donner des sphères. D'autres part dans les systèmes massifs des études se sont portées sur les processus inertiels et les écoulements avec cisaillement macroscopique qui modifient la séparation de phase [177,178]. Dans le cas des alliages, ce sont souvent les contraintes élastiques qui modifient la forme des objets, menant à l'anisotropie du système [179]. Enfin on peut évoquer les phénomènes arrêtant la séparation de phase comme la cristallisation [180], la gélification [181] ou encore la proximité de la transition vitreuse [182], qui eux pourront se retrouver dans les géométries confinées.

4.2 Mûrissement en géométrie confinée

L'évolution d'objets 3D dans un milieu confiné diffère du cas des systèmes massifs (3D/3D) évoqués jusqu'à présent, par l'environnement non-isotrope vu par les objets. La présence d'interfaces introduit des degrés de complexité supplémentaires, à la fois par le changement de géométrie donc l'introduction d'une taille caractéristique due à l'épaisseur, mais aussi par la modification des conditions aux limites et les éventuelles interactions avec les interfaces (potentiel, angle de contact, diffusion, adsorption, diffusion de surface, élasticité). Expérimentalement les différents effets sont souvent entremêlés. Bien qu'on s'intéresse ici à la croissance d'objets à l'intérieur d'une couche mince on peut aussi s'inspirer des études de croissance d'objets 3D sur une surface (3D/2D). Théoriquement et numériquement on peut s'intéresser aux études de croissance

d'objets 2D dans un plan (2D/2D) qui cependant ne sauraient rendre compte exactement de la géométrie confinée. Les simulations précises de milieu 3D confiné sont rares car elles sont limitées à de petits volumes et prennent beaucoup de temps de calcul, en particulier lorsque la cinétique suit des lois de puissance de type $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha \leq \frac{1}{3}$.

Contrairement aux matériaux massifs où les deux régimes diffusifs et hydrodynamiques mènent à des lois de puissances très robustes, les résultats concernant les géométries confinées sont moins concluants que ce soit au niveau de l'exposant des lois de puissance, des formes de distributions ou des mécanismes. La littérature est riche et parfois contradictoire, il est difficile d'avoir une vision d'ensemble des effets du confinement. Cette section présente donc un aperçu des travaux à la fois théoriques, numériques et expérimentaux pour des géométries 2D (2D/2D) ou pseudo-2D (3D/2D). On s'attardera en particulier sur les effets purement géométriques et sur l'interface avec l'extérieur, avant de citer deux études particulièrement proches de notre système dans le cas des silicates.

4.2.1 Systèmes d'étude

Expérimentalement on peut étudier le mûrissement d'objets en milieu confiné pour les systèmes classiques donnant de la séparation de phase. Certains matériaux sont utilisés comme revêtements sous forme de films plus ou moins minces pour des applications diverses. On peut soit chercher à obtenir des hétérogénéités par séparation de phase, d'où l'intérêt de connaître précisément leur cinétique d'évolution, soit au contraire vouloir les éviter ou en limiter la taille. Les **alliages métalliques**, et plus récemment les superalliages (HEA), ont particulièrement été étudiés car les différentes phases obtenues ainsi que les tailles des domaines influencent les propriétés macroscopiques de durabilité, de ferromagnétisme ou de conduction [101,102,183]. Par ailleurs la séparation de phase dans les mélanges de **polymères**, de copolymères, et les mélanges polymères/colloïdes est un moyen d'obtenir en peu d'étapes des hétérogénéités de manière contrôlée sur de grandes surfaces. Les nanostructures obtenues peuvent être monodisperses ou multi-échelles et sont utiles en vue d'applications très variées : des dispositifs antireflet, des membranes pour la catalyse, ou des biocapteurs spécifiques [97, 98, 184, 185]. Enfin les systèmes les plus proches de notre étude sont les **oxydes** et notamment les verres. Comme dans le cas des polymères, on cherche le contrôle de la rugosité et de la porosité des couches minces [11, 103, 104, 108].

Par extension, bien que les objets ne soient pas générés par séparation de phase, on peut s'inspirer du mûrissement de **clusters** sur une surface. En effet dans le domaine des semi-conducteurs et des catalyseurs, l'évolution des tailles et de la répartition des nano-objets par diffusion de surface à fait l'objet de nombreuses études, on pourra se reporter à l'article de revue de Zinke-Allmang [186].

Du point de vue numérique, différents types de modèles peuvent être utilisés pour étudier la cinétique de séparation de phase, adaptés à différentes échelles de tailles et de temps. On utilise la dynamique moléculaire (MD) pour les échelles atomiques, les modèles sur réseau pour les volumes intermédiaires et la simulation par champ de phase pour simuler des volumes mésoscopiques et atteindre de grandes tailles de système. Bien sûr les différentes méthodes peuvent être couplées, par exemple on simule les temps courts par dynamique moléculaire ou physique statistique dont le résultat sert d'état initial à une simulation par champ de phase [187].

La **dynamique moléculaire** est un modèle déterministe. Il faut définir un potentiel d'interaction entre les espèces. Cela demande une grande puissance de calcul et contraint à travailler avec de petites tailles de boîtes. On trouve principalement des études sur la séparation de phase de type spinodale, qui prennent en compte les effets de mouillage aux interfaces mais aussi les phénomènes hydrodynamiques [188–190].

Les **modèles sur réseau** sont probabilistes. Le modèle d'Ising est particulièrement connu pour étudier les transitions de phases. Initialement il a servi à prédire la transition de phase entre ferromagnétisme et paramagnétisme en simulant un ensemble de spins $+1$ et -1 distribués sur une réseau 2D. De la même façon dans le cas de la séparation de phase d'un binaire (AB) on peut choisir une valeur 0 pour la phase A et 1 pour la phase B. Cependant il est nécessaire de conserver le paramètre d'ordre, pour simuler une concentration constante. On peut alors contraindre le mécanisme élémentaire de changement de valeur d'un pixel, à des renversements de paires. Les interactions sont calculées en ne considérant que les plus proches voisins : la configuration la plus stable est celle minimisant les interfaces de signes contraires. L'algorithme le plus courant est celui de Kawasaki qui modélise l'agitation thermique en échangeant les atomes de deux sites voisins avec (i) une probabilité de 1 si les deux atomes sont identiques (ii) une probabilité qui dépend de la différence d'énergie ΔE sinon ($\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$) [191–193]. Cependant plus la séparation de phase avance plus ce modèle prend du temps en considérant les interactions homonucléaires qui deviennent très nombreuses à l'intérieur des domaines de séparation de phase. Pour cela on peut utiliser un algorithme de Monte-Carlo cinétique (KMC) [194–196].

La **simulation par champ de phase** est une méthode mésoscopique adaptée à la description de l'évolution des interfaces qui est très utilisée en science des matériaux [197]. Elle permet de travailler sur de plus grandes tailles de simulations car on ne considère plus indépendamment chaque atome A ou B mais la concentration locale d'un petit volume pouvant prendre des valeurs continues entre 0 et 1. Les méthodes de champ de phase conviennent très bien au formalisme de Cahn-Hilliard qui utilise des interfaces diffuses entre les domaines. Le champ considéré est le champ de concentration, qui évolue suivant le potentiel thermodynamique lié à la séparation de phase. A chaque pas de temps le potentiel chimique est calculé et sert à déterminer la variation de composition d'après l'équation de la diffusion. En particulier les calculs peuvent être parallélisés. On peut facilement implémenter des effets de mouillage aux interfaces pour prendre en compte les angles de contact ou ajouter des effets inertiels [198], ou encore élastiques qui peuvent donner lieu à de l'anisotropie [179].

4.2.2 Effets géométrique

Dans le modèle théorique LSW 3D [157,158], pour déterminer le taux de croissance des objets il est nécessaire de définir le flux traversant la frontière des objets. Pour cela on modélise classiquement le champ de concentration sphérique en 3D sous la forme $c(r) \sim \frac{1}{r}$ avec pour conditions aux limites la concentration moyenne à l'infini $c(r=\infty) = \bar{c}$ et la concentration $c(r=R) = c_{eq}(R)$ au bord de la goutte. Étendre cette méthode au cas 2D ou pseudo-2D est difficile à cause de la forme de la concentration en géométrie cylindrique $c(r) \sim \ln(r)$ qui ne permet pas d'atteindre les conditions aux limites à l'infini.

Pour cela Chakravery [199] propose d'introduire une distance de coupure fixe l pour remplacer la condition à l'infini par $c(r=l) = \bar{c}$. Il étudie ainsi la distribution de taille de clusters hémisphériques par diffusion d'ad-atomes sur une surface plane (3D/2D), en s'inspirant des problématiques de couches minces. Une loi de puissance $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{4}}$ est obtenue, plus lente que la loi LSW.

L'aspect arbitraire de cette distance de coupure a amené Marqusee [200] à introduire une distance d'écrantage ξ. Elle est définie physiquement comme «la distance pour laquelle la croissance d'une goutte affecte la croissance de ses voisins», ce modèle considère donc un milieu effectif auquel contribuent les voisins relaxant a priori la contrainte LSW du milieu dilué. En particulier la distance d'écrantage contient la dépendance de la fraction surfacique. Le calcul est effectué

pour une géométrie strictement 2D, de disques dans un plan, et la loi de puissance obtenue est $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$. Pour compléter ce modèle Zheng *et al.* [201] prennent en compte les corrélations avec les plus proches voisins à l'intérieur de cette distance d'écrantage. L'argument [(2)] avait peu avant été développé pour apporter des corrections au modèle LSW par Marder [202]. Dans le cas 2D comme 3D la loi de puissance reste inchangée mais les distributions sont très élargies comme l'illustre la Figure 4.6.

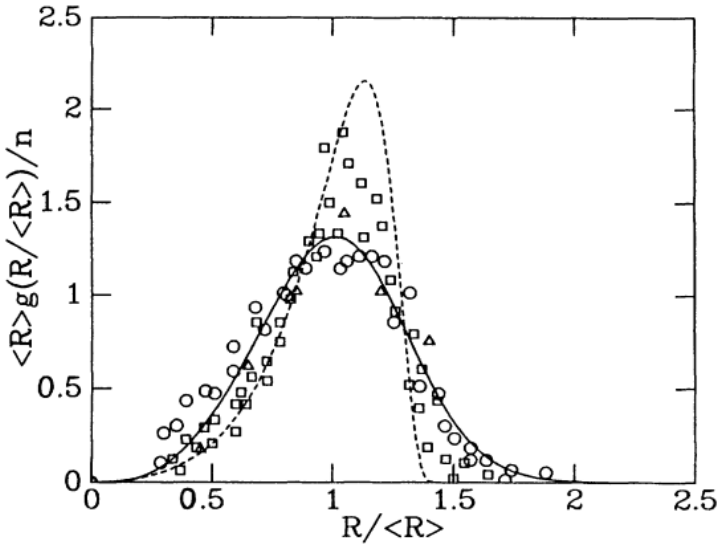


Figure 4.6 Comparaison entre la distribution classique issue du modèle LSW (trait pointillé), et la distribution corrigée par les interactions entre gouttes issue du modèle de Marder (trait plein). Cette dernière semble cohérente avec des données expérimentales (marqueurs) obtenues pour de la séparation de phase dans des alliages (Fe-Ti-Si, Cu-Co et Ni-Si) [202].

Pour finir, on peut citer un dernier modèle développé dans le cas de croissance de clusters sur une surface plane (3D/2D) par Shorlin [203]. Ce modèle adapte celui de Marqusee à la géométrie 3D/2D justifiant la loi de croissance $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{4}}$ pour des fractions volumiques faibles et concluant qu'aucune loi de puissance n'est atteinte pour de plus grandes fractions volumiques. De plus la relaxation de la forme des clusters est prise en compte. Les clusters peuvent avoir temporairement des rayons différents de leur rayon d'équilibre, plus bombés ou plus aplatis, introduisant une perturbation dans la surconcentration locale. Cela conduit également à des distributions plus larges et avec plus de grosses particules (*positive skewness*).

Finalement le tableau 4.1 résume les lois de puissance du mûrissement d'un ensemble d'objets discontinus. Dans les cas 3D/3D comme 2D/2D la théorie donne un exposant 1/3 tandis que dans le cas pseudo-2D correspondant à la croissance d'objets 3D sur une surface un exposant 1/4 est proposé. Ce dernier cas est potentiellement plus proche du cas de croissance en géométrie confinée qui nous intéressent. Des considérations de fraction volumique faible semblent

[(2)] Le développement statistique complet est effectué dans l'article, mais les auteurs proposent une analogie électrostatique pour donner une compréhension physique. Qualitativement on peut attribuer une charge Q à une particule de taille R qui va impacter ses voisins de $Q\frac{R}{r}$ sur une distance maximale ξ et va en retour être impactée de $Q\frac{R}{r}^2$. En plus du niveau moyen de sursaturation augmenté par les voisins il faut prendre en compte les corrélations, qui induisent une augmentation des vitesses de disparition/croissance de objets par rapport au modèle LSW.

cependant nécessaires pour approximer la cinétique à une loi de puissance. Les arguments de corrélations entre gouttes comme les arguments de temps de relaxation des formes en milieu confiné conduisent à des distributions plus larges que celles décrites par le modèle classique LSW (Fig 4.6).

Année	Auteurs	Géométrie	Exposant α	Hypothèses
1961	LSW [157, 158]	**3D**/**3D**	1/3	Champ moyen, limite milieu dilué
1967	Chakraverty [199]	**3D**/2D	1/4	LSW + Distance de coupure
1984	Marqusee [200]	2D/2D	1/3	LSW + Distance d'écrantage
1987	Marder [202]	**3D**/**3D**	1/3	LSW + Corrélations entre proches voisins
1989	Zheng [201]	2D/2D	1/3	Marqusee + Marder
1998	Shorlin [203]	**3D**/2D	1/4 (valide ϕ petit)	Marqusee + Relaxation de la forme des objets

Table 4.1 Résumé des études théoriques prédisant les exposants α des lois de puissance $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ pour le mûrissement par diffusion d'objets discontinus dans le cas de géométries **3D**/**3D**, 2D/2D et **3D**/2D.

4.2.3 Effets d'interface

En plus de l'effet géométrique du confinement, la géométrie en couche mince exacerbe les effets de mouillage que l'on ne peut plus négliger. En effet lors de la séparation de phase les deux phases du matériau n'ont pas la même chimie ou la même structure, et peuvent donc interagir différemment avec l'extérieur ou avec le substrat. Lorsque cette différence d'énergie de surface est grande, elle entraîne une nucléation ou un mouillage préférentiel de l'une des deux phases à l'interface, rajoutant une anisotropie au système. Cette compétition entre la cinétique de séparation de phase et celle du mouillage porte le nom de SDSD *Surface-directed spinodal decomposition* [151]. La majorité des études expérimentales citées ont été faites dans le cas de la décomposition spinodale, et ce pour des liquides et des mélanges polymères. On trouve également quelques travaux dans les alliages. Les articles évoquant la séparation de phase orientée par la surface en milieu confiné sont principalement numériques et les effets de taille finie restent encore un problème de physique hors équilibre difficile comme discuté dans l'article de revue de Binder *et al.* [204].

Différents cas sont possibles pour les conditions aux limites imposées par les interfaces. On peut s'intéresser au mouillage total (CW) pour lequel l'équilibre est d'obtenir une phase recouvrant toute l'interface, ou au mouillage partiel (PW) lorsque la surface peut être mixte avec un angle de contact entre les deux phases. Les deux interfaces peuvent être symétriques, c'est-à-dire que la même phase est attirée préférentiellement en haut et en bas, ce qui donne lieu à des objets traversants. Au contraire de cette géométrie dite colonnaire, il est possible d'obtenir une

épaisseur stratifiée.

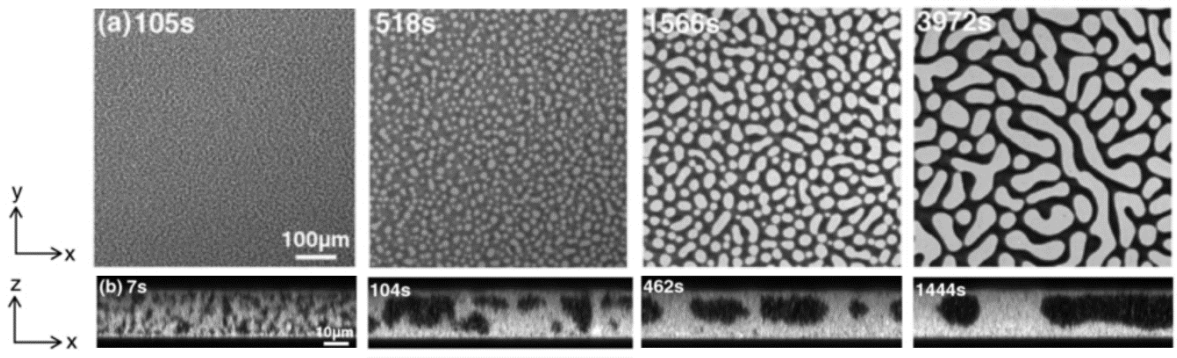


Figure 4.7 Séparation de phase en milieu confiné de type SDSD, pour un mélange colloïdes/polymères (nanoparticules PMMA fluorescentes 110nm, xanthan, ratio 70:30). Le mélange est placé entre une interface de verre et une interface de PDMS séparées de 18 μm, toutes deux en condition de mouillage total (CW) vis à vis de la phase riche en PMMA (blanc) [185].

Pour étudier l'évolution cinétique de ces morphologies, on peut choisir de suivre différentes tailles caractéristiques. Par exemple Das *et al.* [205] ont traité le cas d'une composition $\phi = 0,5$ par dynamique moléculaire (3D) en couche mince. Les interfaces sont modélisées par un potentiel de Lennard-Jones simulant un mouillage partiel. Ils obtiennent des gouttes dont **la taille** croît avec un exposant $\alpha = 2/3$ après un régime transitoire plus lent. Bien que seuls des temps très courts soient explorés, l'exposant 2/3 est attribué au régime inertiel, par exemple décrit par Furukawa [206]. On peut citer une autre étude numérique en milieu confiné par Khanna *et al.* [207] où les auteurs choisissent de suivre **le nombre de maxima** dans les fluctuations de composition spinodale. Un régime initial en $t^{-1/4}$ est observé jusqu'à ce qu'une longueur d'onde dominante soit sélectionnée, puis le régime attendu pour les mécanismes diffusifs en $t^{-1/3}$ s'établit. On remarque cependant que le nombre de fluctuations dans l'épaisseur reste assez grand, de l'ordre de 4, donc on observe probablement des films « épais ». Au contraire dans l'étude expérimentale sur les polymères Chung *et al.* [208] la structure est latérale mais reste avec une seule phase en profondeur. Les auteurs choisissent de suivre **la longueur de corrélation** latérale comme taille caractéristique. Pour le régime de nucléation-croissance (Fig. 4.8a) le mûrissement suit la loi de puissance $\ell_c(t) \sim t^{1/3}$. La taille caractéristique peut notamment être normalisée par l'épaisseur de la couche, montrant un impact linéaire sur la taille des gouttes. Quant au régime spinodal, la valeur de l'exposant évolue de 0,28 proche d'un régime diffusif pour $h_0 = 90$ nm à 0,62 proche du régime inertiel pour $h_0 = 900$ nm (Fig. 4.8b).

Binder et Puri [204] concluent que de simples lois de puissance sont rarement observées aux temps accessibles par les simulations, bien qu'à temps longs les tailles caractéristiques rattrapent les régimes attendus pour les matériaux massifs. De manière générale ils observent que la cinétique de mûrissement est plus rapide, i.e. s'approche plus vite de l'exposant $t^{-1/3}$, lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente. C'est aussi ce qui semble confirmé expérimentalement dans le cas spinodal. Pour vérifier la loi d'échelle dynamique il est nécessaire de mesurer différentes longueurs du système (dans le plan et en profondeur, les tailles et les corrélations, ...) afin de vérifier si elles concordent. En particulier dans le cas des simulations cela implique de travailler en 3D, ce que peu d'études font à cause des temps de calculs élevés.

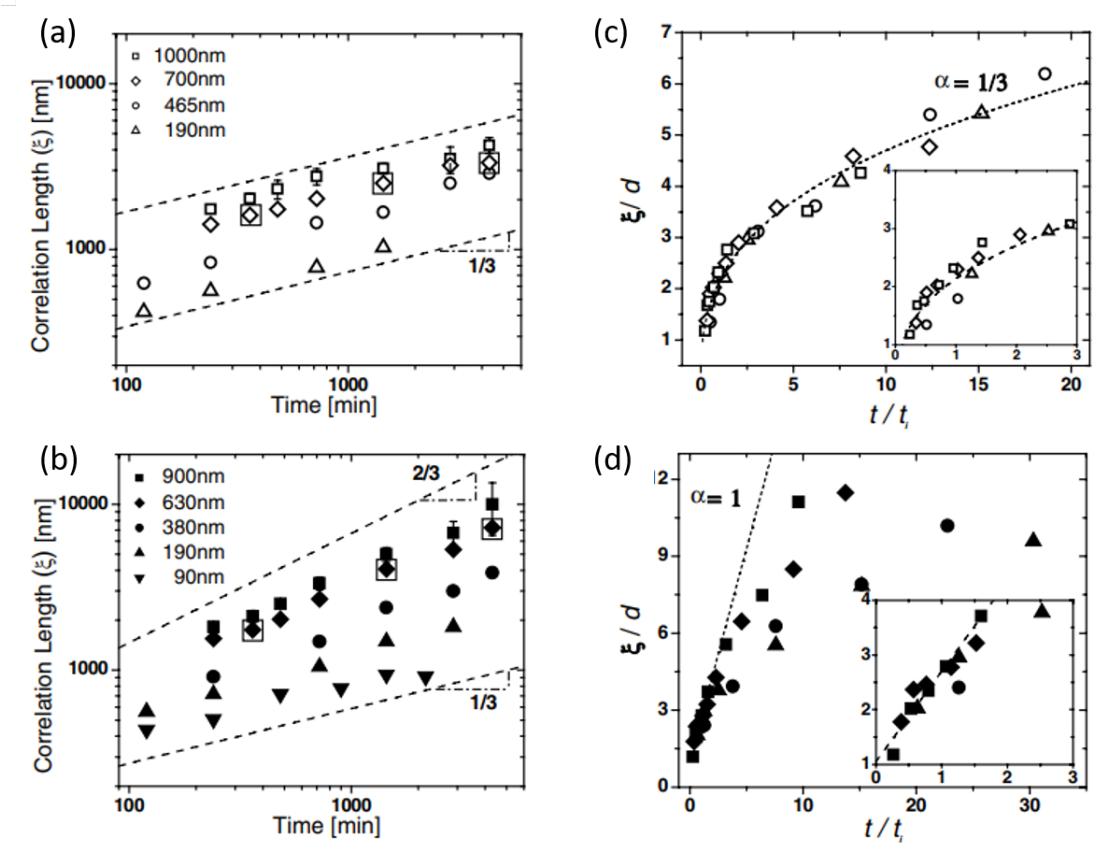


Figure 4.8 Séparation de phase à 185 ˚C dans un mélange de polymères dPMMA/SAN pour des films entre 90 nm et 1 μm. **a-b** L'évolution de la longueur de corrélation latérale mesurée par AFM après dissolution de la phase riche en dPMMA est donnée en fonction du temps pour différentes épaisseurs. **c-d** Longueur de corrélation normalisée par l'épaisseur [208]. Pour le mécanisme type nucléation-croissance (a-c) l'exposant 1/3 est suivi, tandis que par décomposition spinodale (b-d) l'exposant augmente avec l'épaisseur entre 0,28 et 0,62.

Rugosité

En outre on peut évoquer les effets de la rugosité de surface qui apparaissent dans les polymères lorsque les gouttes deviennent plus grosses que l'épaisseur du film [209]. Ou encore les fluctuations capillaires qui peuvent induire des changements de topologie, soit en créant des ponts entre deux interfaces mouillantes, soit en nucléant des trous comme dans le cas du démouillage d'un film [210]. Par ailleurs les longueurs caractéristiques des polymères, comme le rayon de giration, deviennent de l'ordre de grandeur de l'épaisseur en milieu confiné. Wang *et al.* [97] ont identifié expérimentalement un régime particulier pour des couches de dPMMA/SAN ultra-fines de 5,7 nm. La croissance des domaines est en $t^{1/4}$ et la rugosité du film augmente en $\ln(t)$. Ils proposent un mécanisme diffusif limité par les films fins entre les gouttes plus épaisses pour expliquer cet exposant.

4.2.4 Études sur les couches minces inorganiques

Malgré la bibliographie assez riche donnée dans le chapitre 1, la séparation de phase dans les silicates reste très qualitative. Parfois différents temps de traitements thermiques sont testés pour

observer l'évolution morphologique et notamment déterminer les mécanismes, mais peu d'études obtiennent suffisamment de points pour des données quantitatives. Pour les borosilicates on se reportera dans le cas de la décomposition spinodale aux travaux de Hwang *et al.* [103] et dans le cas de la nucléation-croissance à la thèse de Fonné [11].

Hwang *et al.* [103] ont étudié la cinétique de croissance de couches minces de verre après séparation de phase spinodale. Ces couches minces de borosilicate de sodium de l'ordre de 30 μm sont déposées par *screen-printing*. Après des traitements thermiques de plusieurs heures autour de 600 ˚C, la dissolution de la phase riche en alcalin révèle la structure interconnectée du squelette de silice. La taille caractéristique de cette phase est mesurée par imagerie MEB sur deux décades de temps. Comme présenté Figure 4.9 la largeur des nanostructures croît suivant une loi de puissance $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec un exposant $\alpha = 0,2$ sur la première décade, puis la cinétique s'accélère avec un exposant $\alpha = 0,5$. Le comportement à temps court correspondrait au régime diffusif tandis que l'accélération à temps long est attribué au régime hydrodynamique en milieu confiné. Face à l'observation de la cinétique diffusive lente, les auteurs proposent une hypothèse de densification de la couche mince qui ralentirait le mûrissement.

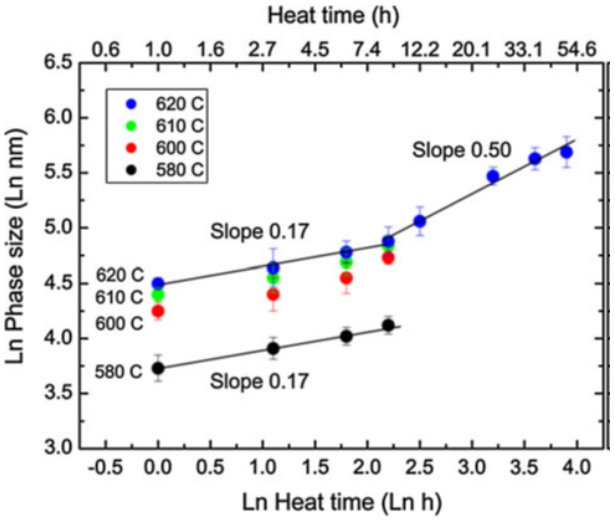


Figure 4.9 Séparation de phase type spinodale dans le ternaire SiO_2-Na_2O-B_2O_3 pour des films de l'ordre de 30 μm. L'évolution de la taille caractéristique de la phase riche en SiO_2 est donnée en fonction du temps pour différentes températures. A 620 ˚C on peut observer une rupture de pente attribuée au changement de régime diffusif pour l'exposant 1/4 et hydrodynamique pour l'exposant 1/2 [103].

De manière complémentaire, les travaux de thèse de Fonné [11] portent sur la nucléation-croissance dans des couches minces de borosilicates de baryum de maximum 100 nm d'épaisseur. Les deux interfaces sont dissymétriques, l'une avec le substrat de silicium et l'autre avec l'air. Les gouttelettes riche en baryum (noires Fig. 4.10A et blanches Fig. 4.10B, sont obtenus préférentiellement à l'interface avec l'air. Des observations MET en tranche révèlent la forme hémisphériques des gouttes en surface avec des angles de contact qui semblent un peu inférieur à 90˚. La cinétique de mûrissement des gouttes est suivie par des images MEB *post-mortem* sur 2 décades de temps comme présenté Fig. 4.10C. Le nombre d'objet diminue au cours du temps et leur diamètre moyen suit une loi de puissance $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha = 0,16$. Cette cinétique de croissance est particulièrement lente et révèle l'impact du confinement sur la croissance en géométrie pseudo-2D. On peut remarquer que le rayon des gouttes atteint 50 nm après 20 h de traitement thermique à 950 ˚C, soit l'épaisseur de la couche. De plus la taille des gouttes, à un

temps fixe, dépend de l'épaisseur initiale de la couche mince de verre et cette croissance semble linéaire.

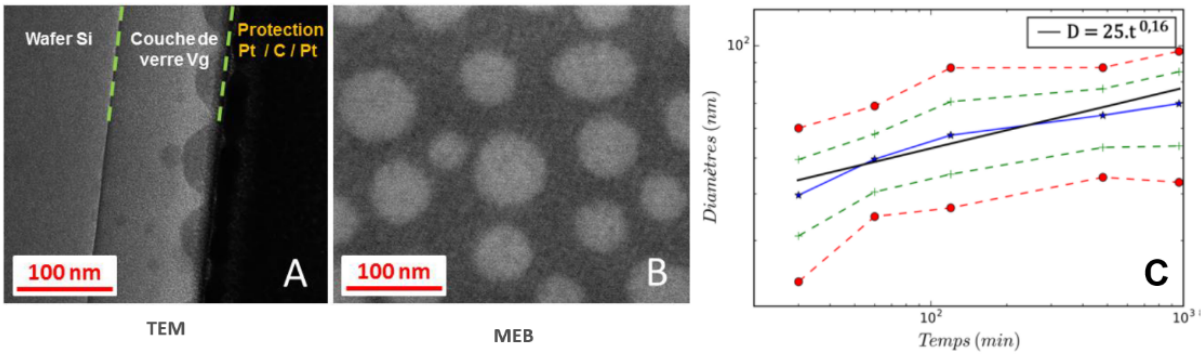


Figure 4.10 Séparation de phase type nucléation-croissance dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en milieu confiné. Les images A en tranche et B vue de dessus pour une couche mince de 110 nm montrent la nucléation préférentielle en surface et la densité d'objets ($\phi_{surf} \sim 24\%$). L'évolution des diamètres en fonction du temps est donnée pour la médiane (bleu), les 1^{er} et $3^{ème}$ quartiles (vert), et 1^{er} et $9^{ème}$déciles (rouge), pour une épaisseur de 45 nm. La loi de puissance observée est $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec $\alpha = 0,16$ [11].

En résumé

Lorsque de la séparation de phase débute dans un mélange, l'énergie totale du système tend à être minimisée. Aux premiers instants, des fluctuations de composition amorcent la démixtion du système vers deux phases différentes. Soit ces fluctuations s'amplifient par décomposition spinodale et donnent deux phases interconnectées, soit des germes isolés se forment par nucléation-croissance. Ces deux mécanismes permettent d'atteindre des compositions d'équilibre réduisant l'énergie volumique du système, au prix de la création de nombreuses interfaces entre les domaines. Ces interfaces localisent les gradients de composition, mais aussi les surconcentrations locales dues aux courbures (pression de Laplace). L'évolution cinétique du mélange aux temps plus longs consiste à diminuer la quantité de surface ainsi qu'à réduire les courbures. L'étape de mûrissement mène donc à une augmentation des tailles des domaines.

Deux types de mûrissement peuvent être attendus. Le mécanisme diffusif, aussi connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald, induit la diffusion moléculaire le long du gradient de concentration pour équilibrer les potentiels chimiques. La diffusion, des interfaces les plus courbées vers les interfaces moins courbées, entraine l'accroissement des tailles caractéristiques en $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$. Pour un ensemble de gouttelettes cela mène en pratique à la disparition des petites gouttes au profit des plus grosses. Le mécanisme hydrodynamique met de plus en jeu des écoulements qui vont, par un processus de pincement, briser certains ponts capillaires et ainsi faire grossir les ponts restants. L'augmentation de la longueur caractéristique est plus rapide en $\ell_c(t) \sim t$. A ces deux ingrédients physiques peuvent s'ajouter entre autres, suivant le système considéré, l'élasticité, la viscoélasticité, la gravité, le cisaillement, l'évaporation, la gélification, la cristallisation.

En plus de ces différents types d'évolution, des effets supplémentaires doivent être pris en compte en milieu confiné. D'une part les effets purement géométriques du confinement, d'autre part les interactions avec les interfaces. En particulier la séparation de phase spinodale orientée par la surface (SDSD), entraînant le mouillage total ou partiel de la surface par l'une des deux phases, a beaucoup été étudiée. L'impact de ces contraintes sur la cinétique n'est pas clair. Des études théoriques de croissance en 2D ou d'objets 3D sur une surface (croissance et coalescence de clusters) donnent des exposants respectivement 1/3 et 1/4, mais certaines études prévoient qu'aucune loi de puissance ne peut être atteinte hors d'un régime dilué. Numériquement les temps de calculs élevés restreignent les études à des géométries 2D ou à l'étude des temps courts tandis qu'expérimentalement il est difficile d'observer les systèmes à petites échelles. La majeure partie des études a lieu sur des systèmes polymères, complexes, à cause de la présence d'une troisième phase solvant ou de la viscoélasticité intrinsèque. La cinétique semble généralement ralentie pour les épaisseurs les plus minces mais les lois de puissance proches de 1/3 sont souvent observées à temps long.

Le cas des silicates a peu été traité de manière quantitative. Une étude sur la séparation de phase spinodale a mis en évidence un régime diffusif initial plus lent qu'attendu [103]. De même la thèse de Jean-Thomas Fonné [11] a montré que des gouttelettes obtenues par nucléation-croissance en surface d'une couche mince de verre semblent croître avec une loi de puissance plus faible que les exposants proposés dans la littérature. On peut se demander si ces régimes lents observés doivent être considérés comme des régimes transitoires. On cherchera donc dans le chapitre suivant à confirmer cette tendance et à cerner les paramètres pouvant expliquer cette loi de puissance lente.

Chapitre 5

Cinétique de séparation de phase en gouttes, observations expérimentales

Ce chapitre s'intéresse aux expériences de séparation de phase en couche mince pour une composition de verre donnant des gouttelettes par nucléation-croissance (SiO_2-BaO-B_2O_3 type A voir 3.3). L'objectif est d'étudier la cinétique de croissance des gouttes en milieu ultra-confiné. Les films minces déposés ont initialement des épaisseurs d'environ 100 nm qui est aussi l'ordre de grandeur de la taille des objets, c'est ce qui permet d'étudier le mûrissement d'Ostwald des gouttes en géométrie confinée. La technique d'observation est principalement l'imagerie MEB, permise par la différence de contraste chimique entre les deux phases de verre. Pour obtenir des informations quantitatives à partir de ces images, un script de traitement d'images sous Python a été développé pour évaluer le plus précisément possible la densité d'objets, leur taille et leur répartition spatiale. Le système reste autosimilaire sur trois décades de temps et on peut mettre en évidence une longueur caractéristique ℓ_c. Celle-ci suit une cinétique lente de la forme $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha \lesssim 0{,}2$. Outre l'effet du confinement, plusieurs effets sont explorés comme l'impact de l'épaisseur, de l'énergie de surface et l'évolution temporelle de la composition lors du traitement thermique. Ces conclusions sont robustes pour plusieurs séries de données permettant de contrôler finement la taille des objets par deux leviers, la durée du traitement thermique et l'épaisseur initiale de la couche.

Sommaire du chapitre

5.1 Traitement d'image . . . 78
5.1.1 Étapes de segmentation . . . 78
5.1.2 Méthodes de binarisation . . . 79
5.1.3 Diagramme de Voronoï . . . 81
5.2 Cinétique de mûrissement en milieu confiné . . . 83
5.2.1 Cinétique lente . . . 83
5.2.2 Autosimilarité . . . 86
5.2.3 Impact de l'épaisseur . . . 89
5.3 Autres effets des interfaces . . . 91
5.3.1 Évaporation du bore . . . 91
5.3.2 Dilution de la composition . . . 92
5.3.3 Énergie de surface . . . 94

5.1 Traitement d'image

Dans ce chapitre, les échantillons étudiés sont des couches minces de verre déposées sur wafer de silicium. Un traitement thermique à haute température de cette composition de SiO_2-BaO-B_2O_3 induit de la séparation de phase par un mécanisme de nucléation-croissance. On cherche à caractériser par imagerie MEB l'évolution au cours du temps des gouttelettes obtenues. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique entre les deux phases, ainsi le type d'image à analyser est une assemblée de points blancs (verre riche en baryum) sur fond noir (verre riche en silice). Le contour des gouttes est mal défini car physiquement les interfaces entre les deux verres sont diffuses (Figure 4.1 chapitre 4), donc la variation de composition est continue, mais aussi car le détecteur d'électrons rétrodiffusés utilisé a une résolution latérale limitée de quelques nanomètres (Section 2.2.1 chapitre 2). Ce dernier argument s'applique aussi en profondeur, le signal est intégré sur plusieurs centaines de nanomètres soit toute l'épaisseur de la couche mince. Les gouttes les plus petites ont une quantité de matière moindre dans l'épaisseur et ressortent avec une intensité plus faible.

Pour chaque échantillon, on prend une série de 10 images avec un grossissement adapté afin d'observer une centaine de gouttes et d'avoir des moyennes représentatives, en plus des clichés à grossissements fixes pris pour comparaison. Pour les durées de traitement thermique faibles, les gouttes sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres, ce qui est proche de la limite de résolution du MEB : la qualité des images est alors plutôt mauvaise. On cherche donc à mettre en place un script fonctionnant pour toutes les durées de traitement thermique qui détecte des **objets sphériques polydisperses** dont les bords sont **diffus**. Comme on souhaite avoir le même type d'erreur due au traitement d'image quelle que soit la série, il est nécessaire de tenir compte de la **variation d'intensité** liée à la taille des objets.

5.1.1 Étapes de segmentation

De manière générale, la segmentation d'une image est une suite d'opérations sur la valeur des pixels afin de définir différentes zones. On choisit d'une part la méthode principale, qui repose sur la détection d'une plage de couleur, d'une forme ou d'un gradient, et d'autre part les étapes de prétraitement, comme l'homogénéisation de la luminosité, du contraste, ou le lissage du bruit. Celles-ci ne sont pas négligeables car elles influencent la précision de la méthode et peuvent éliminer des artéfacts. Classiquement, on choisit ici une succession de 4 étapes dont les résultats sont présentés Figure 5.1 et pour lesquelles on utilise des fonctions du package *skimage* [211] codé en langage Python. Ces fonctions, déjà optimisées pour travailler avec des images 2D ou 3D, peuvent être imbriquées facilement ; on trouvera en Annexe A les scripts complets commentés. Pour plus de détails sur les fonctions elles-mêmes, on peut se reporter à la documentation et à la galerie d'exemples sur le site scikit-image (https ://scikit-image.org/).

La première étape sert à ajuster localement le contraste afin de s'affranchir des effets d'ombrage sur les bords ou autour de défauts (Fig. 5.1b fonction *exposure.equalize_adapthist*). En particulier, on peut travailler sur une série d'images où la luminosité varie, ce qui arrive parfois par effet de charge sur des images MEB. La deuxième étape, le débruitage, sert à lisser la granulosité de l'image pour obtenir des plages de niveau de gris plus homogènes. On utilise une méthode de « variation totale » qui lisse le bruit tout en préservant les variations importantes comme les bords, contrairement aux méthodes classiques de filtres gaussiens (Fig. 5.1c fonction *restoration.denoise_tv_bregman* [212]). Ensuite la binarisation sert à passer d'une image en niveaux de gris, avec des valeurs de pixels entre 0 et 255, à une image binaire, uniquement entre 0 pour le fond et 1 pour les gouttes. (Fig. 5.1d et 5.1e fonction développée spécifiquement). Enfin,

l'étape de labélisation permet d'attribuer un entier à chaque zone discontinue (Fig. 5.1f fonction *measure.label*). On peut par la suite mesurer les propriétés de chaque région indépendamment telles que la position et l'aire (fonction *measure.regionprops*).

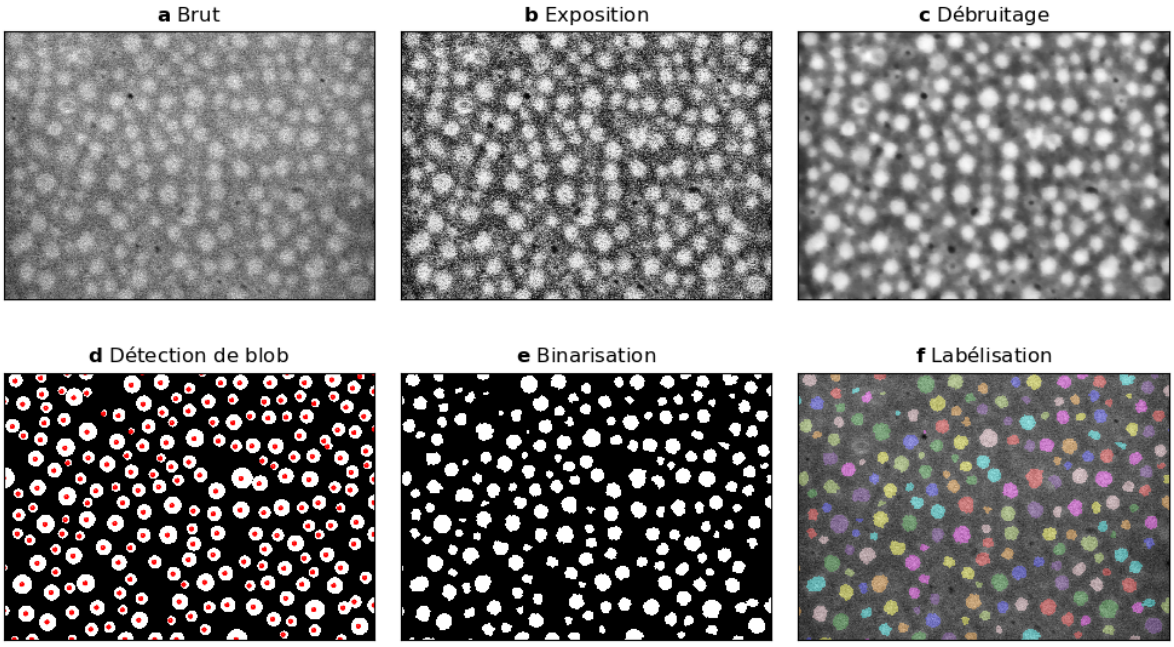


Figure 5.1 Description des étapes de segmentation pour la méthode « combinée ». Après amélioration du contraste et débruitage, la méthode *Blob-LoG* permet de détecter des disques dont les centres (points rouges) correspondent aux maxima locaux. Ces points deviennent les marqueurs initiaux pour l'étape de propagation qui est limitée spatialement par le diamètre maximal des disques. Une fois l'image binarisée la discontinuité des objets est conservée, un label permet de les identifier indépendamment.

5.1.2 Méthodes de binarisation

Les méthodes de binarisation les plus courantes sont les méthodes de seuillage. On définit une valeur de niveau de gris seuil entre deux populations, ou classes : tous les pixels dont la valeur est supérieure à ce seuil seront blancs, et de façon complémentaire tous les autres seront noirs. Il existe de nombreuses méthodes pour calculer cette valeur, en particulier le seuillage d'Otsu consiste à maximiser la variance inter-classes, ce qui est équivalent à minimiser la variance intra-classes [213]. Suivant la forme de l'histogramme des niveaux de gris, la frontière entre les deux classes est plus ou moins évidente. Cette définition d'un seuil convient très bien lorsqu'il existe par exemple un minimum entre deux pics, ce qui n'est pas le cas pour les images les moins favorables de nos séries à cause des bords diffus. De plus, définir un seuil peut s'avérer problématique lorsque les objets n'ont pas la même intensité lumineuse, on risque de perdre les moins intenses dans la classe « sombre », dans notre cas on risque de perdre les petites gouttes. Le résultat d'un seuillage d'Otsu par la fonction *filters.threshold_otsu* est donné Figure 5.2a. Il arrive que plusieurs gouttes soient connectées créant de grandes zones ou que seul le centre brillant des objets soient détectés. Ces deux artéfacts élargissent alors la distribution de taille

d'objets.

On peut aussi choisir de détecter une forme plutôt qu'une valeur. Pour cela on utilise une méthode de détection de « blob » particulièrement adaptée aux objets quasi-sphériques aux bords diffus comme les cas de détections d'objets émissifs, tels que des galaxies ou des biomarqueurs. On choisit la méthode « Blob-LoG » dont le principe est de chercher les maxima locaux de l'image puis de convoluer la zone environnante par une gaussienne 2D et un Laplacien (*LoG, Laplacian of Gaussian* [214]). Plusieurs largeurs différentes de la gaussienne sont testées et on obtient une correspondance très forte lorsqu'elle est proche du diamètre de la goutte recherchée, quelle que soit l'intensité lumineuse du blob. Pour éviter l'agglomération de plusieurs gouttes dans un même blob on peut choisir un diamètre maximum, de même, pour empêcher de considérer le bruit comme des blobs de quelques pixels on peut fixer un diamètre minimum. Il est également possible de définir le nombre de largeurs à tester suivant la précision désirée. Cependant plus la population de goutte est polydisperse plus le nombre de pas à tester pour chaque maxima doit être grand et plus le script est lent. Finalement cette fonction recueille d'une part le maxima local qui détermine la position de la goutte et d'autre part la largeur de la gaussienne qui donne une estimation du diamètre. La fonction *feature.blob_log* permet d'obtenir des disques tels que sur la Figure 5.2b, les gouttes sont bien disjointes : on récupère précisément le nombre d'objets. L'inconvénient est cependant de ne pas avoir accès à la forme des gouttes qui ne sont pas a priori des cercles parfaits. Par ailleurs, seul un nombre de rayons de disque fixés est testé rendant la distribution discrète (trous dans la distribution en jaune Fig.5.2).

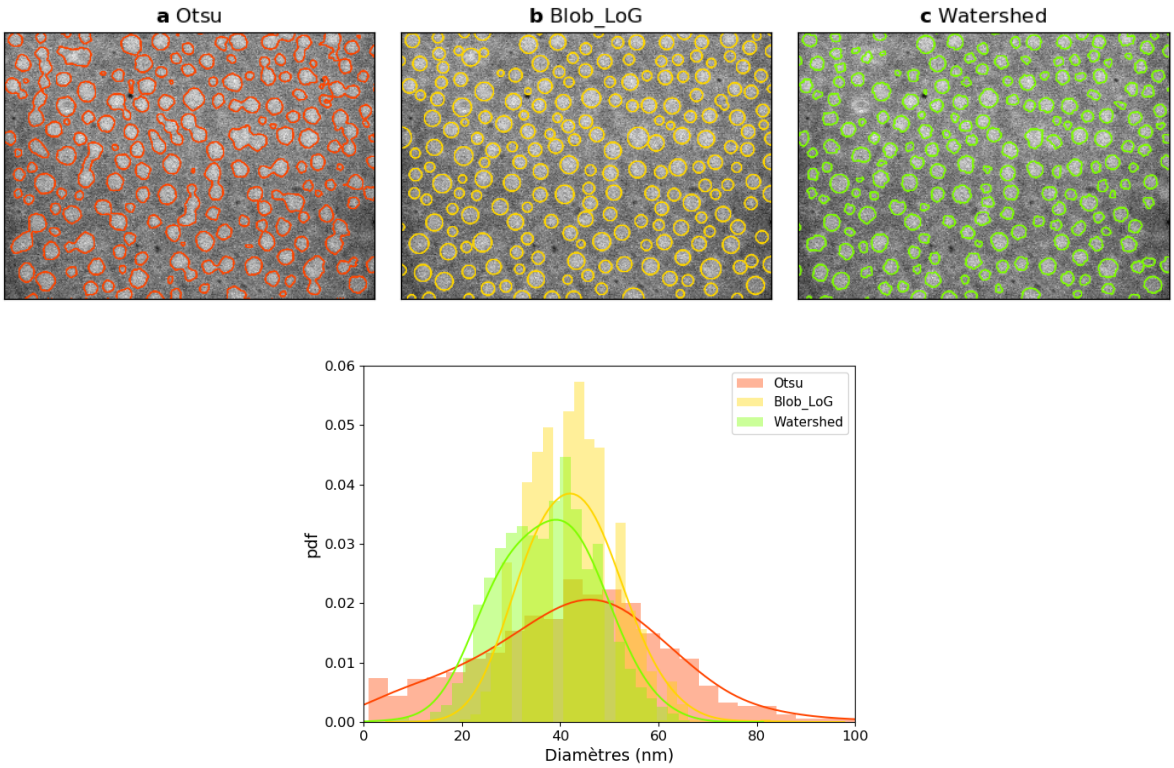


Figure 5.2 Comparaison de trois méthodes de segmentation, **a** par seuillage d'Otsu, **b** par *Blob-LoG* **c** par la méthode combinée *Watershed*, pour la même image relativement défavorable. Les distributions correspondent à un même ensemble de 10 images obtenues par les trois méthodes. La méthode combinée permet de connaître précisément à la fois la forme et le nombre d'objets.

Pour conserver l'avantage de la méthode de détection de blobs très précise sur le nombre d'objets et récupérer la forme des gouttes, on ajoute une étape de *watershed* [215]. Le nom de cette méthode, montée des eaux, fait référence à une analogie géographique. On imagine une topographie de surface accidentée, constituée de plusieurs trous, appelés bassins. On remplit ces bassins d'eau en partant du minima, le niveau d'eau monte petit à petit le long de la « pente », le gradient, s'étalant latéralement. Lorsque deux bassins voisins atteignent la même hauteur, le moment où l'eau peut communiquer, on place une frontière délimitant les deux bassins. Cette méthode permet de séparer des objets connectés que l'on sait différents. La plupart du temps, pour éviter la sursegmentation due à de trop nombreux minima locaux, on choisit les marqueurs initiaux, donc le nombre de bassins à rechercher. Dans notre cas, on se sert des centres des disques obtenus par détection de blob « Blob-LoG » (points rouges Fig. 5.1d). De plus le fond constitue aussi un bassin qui agit comme un masque et limite le bord maximal des gouttes à leur disque circonscrit [(1)] trouvé par « Blob-LoG » (fond noir Fig. 5.1d). Le fond fait donc partie des objets à propager latéralement ce qui permet de retrouver une séparation entre deux objets contigus.

Finalement la fonction *morphology.watershed* prenant en argument l'image débruitée et les marqueurs définis par le résultat de *feature.blob_log* donne la segmentation Figure 5.2c. Grâce à notre méthode « combinée », on obtient des **objets déconnectés**, un **nombre** d'objets précis, la **forme** de chaque goutte et une **distribution de tailles continue**. Cette distribution est relativement fiable, bien qu'elle sous-évalue les tailles, la différence avec la méthode Blob-LoG qui elle la surévalue n'est que de quelques nanomètres. Pour un set d'images faciles à segmenter on obtient des distributions très proches pour cette méthode « combinée » et par un seuillage d'Otsu, ce qui valide notre méthode. De plus, celle-ci fonctionne pour le cas d'images défavorables, elle est donc plus **robuste** que les méthodes de seuillage où la valeur du seuil est à ajuster à l'appréciation de l'utilisateur pour chaque série. On peut estimer l'erreur maximale due à l'analyse à 2 pixels sur la mesure du diamètre, donc entre 1 nm pour les grandissements x200 000 à 6 nm pour les grandissements faibles x30 000.

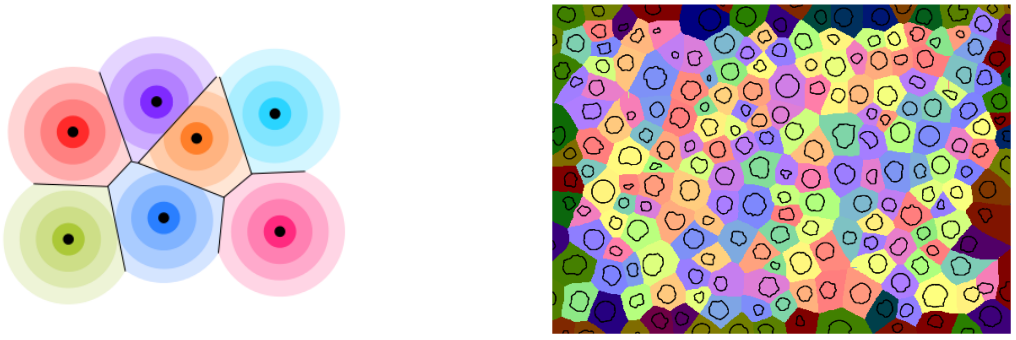
5.1.3 Diagramme de Voronoï

Le diagramme de Voronoï est un moyen de caractériser la répartition spatiale d'un ensemble d'objets. Le principe est de paver tout l'espace de régions appelées cellules qui contiennent chacun un unique objet. Classiquement on définit une cellule de Voronoï comme l'ensemble des points de l'espace plus proche d'un objet que de tous les autres [(2)]. En général, au lieu de considérer les objets entiers, on ne considère que leur centre (Fig.5.3a). On construit la limite entre les cellules de Voronoï en traçant les médiatrices entre centres ou de manière duale par la triangulation de Delaunay. Utiliser le centre des objets est pertinent si leur taille est monodisperse, ou si le système est très dilué. Lorsque deux objets sont collés avec des tailles très différentes, le

(1) La détection de blob donne généralement un disque circonscrit, un peu plus grand que l'objet. Dans le script on accentue cet effet en dilatant d'un pixel le contour de chaque disque pour éviter les erreurs lors de l'étape de propagation *watershed*. La combinaison de ces deux méthodes permet en particulier de gagner du temps de traitement car en majorant les surfaces avec des disques circonscrits, il n'est plus nécessaire d'avoir une bonne précision de la taille. On peut alors diminuer le nombre de largeurs de gaussiennes testées par « Blob-LoG », qui est l'étape la plus longue du code.

(2) Tesselation de Dirichlet en mathématiques, polygones de Thiessen en géophysique, cellules de Brillouin en physique du solide...le concept se retrouve sous différents noms dans de nombreux domaines. Dans tous les cas, ce découpage de l'espace permet de définir des surfaces ou volumes dont la distribution de tailles permet de caractériser des propriétés.

problème est que la médiatrice risque de traverser l'objet le plus gros. On décide ici de définir un diagramme de Voronoï de bord à bord, en faisant croître le pourtour de chaque objet (Fig.5.3b). En particulier dans le contexte de la diffusion d'espèces, on conçoit qu'un atome va diffuser vers le bord de l'objet le plus proche de lui. Notre façon de le coder a été de commencer par calculer la distance aux bords des objets (fonction *ndimage.distance_transform_edt*) puis d'utiliser la fonction *watershed* pour définir les crêtes, donc les frontières entre cellules.



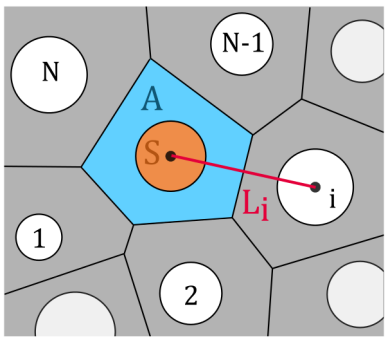
a Diagramme de Voronoï de centre à centre **b** Diagramme de Voronoï de bords à bords

Figure 5.3 **a** Schéma de construction d'un diagramme de Voronoï, chaque goutte est entourée d'une cellule qui correspond à l'ensemble des points plus proches de cette goutte que de toutes les autres gouttes. **b** Résultat dans le cas d'une distribution polydisperse. Les cellules noircies sont retirées des statistiques car faussées, elles ne sont pas complètes ou ne touchent pas tous leurs voisins.

Une fois les cellules de Voronoï tracées, on peut les utiliser pour calculer le nombre de plus proches voisins N comme le nombre de cellules contiguës. On définira dans la suite la distance moyenne entre gouttes $L_{moy.}$ comme la moyenne des distances L_i entre une goutte et ses plus proches voisines, soit $L_{moy.} = \sum_{i=1}^{N} \frac{L_i}{N}$. On se rend compte que la racine de la surface de la cellule de Voronoï de la goutte A est un bon estimateur de cette distance moyenne : $L_{moy.} \sim 2L_A = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$

Finalement le traitement d'image mis en place pour les images MEB permet d'estimer :

- ρ, la densité de gouttes,
- τ, l'aire cumulée de toutes les gouttes qui donne une surface totale projetée,
- S, l'aire de chaque goutte transformée en D le diamètre apparent, la fonction *segmentation.clear_border* permet de ne conserver que les gouttes entières dans la distribution de tailles,
- A, l'aire de chaque cellule de Voronoï, corrélée avec le rayon de la goutte qu'elle contient, on ne conserve dans la distribution que les cellules entières ne touchant pas les bords,
- N, le nombre de voisins entourant la cellule de Voronoï,
- $L_{moy.}$, la distance moyenne aux plus proches voisins.



5.2 Cinétique de mûrissement en milieu confiné

5.2.1 Cinétique lente

Pour étudier la cinétique de mûrissement de gouttes en milieu confiné, on dépose une couche mince de 98±5 nm de composition Vg [3] par pulvérisation magnétron. Les échantillons sont suffisamment grands pour que 16 morceaux soient découpés dans la zone centrale.

Initialement la couche mince est homogène latéralement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de séparation de phase visible ni au MEB ni au TEM. Au contraire dans le cas des verres massifs, il est difficile de partir d'un état homogène (liquide haute température $T>T_c$) et de le figer par une trempe suffisamment rapide. Pour cette gamme de composition de verre, les travaux de Bouttes [10] montrent par exemple un verre initial contenant des gouttes de l'ordre de 250 nm de diamètre. Contrairement au cas massif, la pulvérisation magnétron permet d'obtenir un verre en couche mince considéré hors équilibre pour la séparation de phase, ce qui permet d'observer les temps courts juste après nucléation.

Les échantillons, lavés à l'éthanol, sont ensuite recuits au four à 950 °C pour des durées étalées sur 3 décades de temps entre 1 min et 32 h. Des images MEB au même grossissement sont données Figure 5.4 pour des temps courts, 1 min et 15 min, et des temps longs, 4 h et 20 h. Pour les autres temps on se reportera à la Figure C.1 en Annexe. La durée la plus courte possible au four, 1 min, présente déjà une assemblée de gouttelettes donc la séparation de phase de ce verre est de type nucléation croissance. Les images AFM correspondantes sont acquises après dissolution préférentielle de la phase riche en baryum par attaque acide, laissant de petits trous en surface. On en conclut que les gouttes affleurent la surface et sont probablement formées par nucléation hétérogène. Au cours du temps on constate bien que la densité d'objets diminue tandis que la taille des gouttes augmente conformément au mûrissement observé dans les verres massifs. On suppose que le mécanisme principal est diffusif, les plus petites gouttes se vident par diffusion au profit des plus grosses. Cependant, quelques événements de coalescence, figés lors de la trempe, sont observables à toutes les échelles de temps. Par exemple sur l'image AFM à 15 min, on peut voir une goutte très allongée. Les deux gouttes qui coalescent n'ont pas encore retrouvé leur forme d'équilibre car le transport, diffusif ou par écoulement hydrodynamique, reste très lent dans le liquide silicaté visqueux.

Une expérience de TEM *in-situ*, faite à l'ICMPE, avec Julie Bourgon à Thiais, a confirmé que la nucléation-croissance a lieu dès les premiers instants de la séparation de phase. La taille minimale des germes observés est de 10 nm. De plus l'apparition de bulles à l'intérieur des gouttes a été mise en évidence. Une bulle se forme au centre puis vient se coller en surface et s'évapore, tandis qu'aucune bulle dans la phase riche en silice n'a été observée (image en Annexe Figure B.12). Cela explique les points noirs (trous) sur les images MEB post-mortem que l'on distingue particulièrement aux temps courts. Ce phénomène de bullage pourrait être dû soit au dégazage de CO_2 provenant du carbonate de baryum utilisé comme matière première, soit à l'évaporation de bore connu pour être volatil à haute température, car la phase riche en baryum est aussi plus riche en bore (voir section 5.3.1), soit à du gaz enfermé dans la porosité de la couche lors de la pulvérisation magnétron.

Grâce au traitement d'image présenté dans la section précédente, on extrait des images MEB l'évolution temporelle de la densité d'objet ainsi que le diamètre moyen des gouttes tracé en échelle log-log Figure 5.5. La cinétique de mûrissement semble avoir le même comportement à temps courts et à temps long : une loi de puissance en $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec α=0,17 $\lesssim$ 0,2 en ce

[3] La composition Vg correspond à un verre SiO_2-BaO-B_2O_3 81,5-10,1-8,4 wt%, appelé type A dans la section 3.3

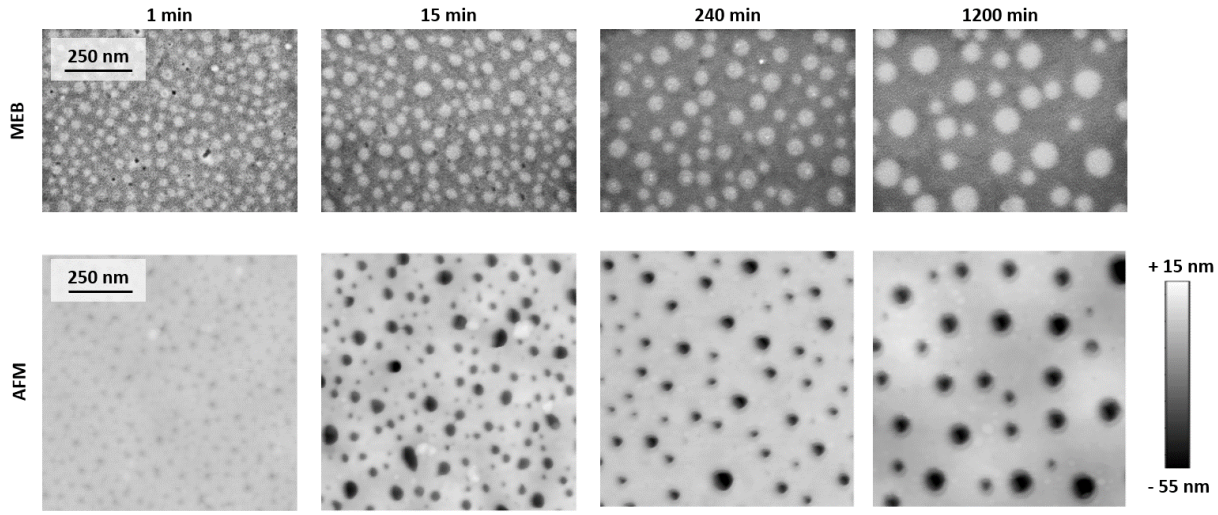
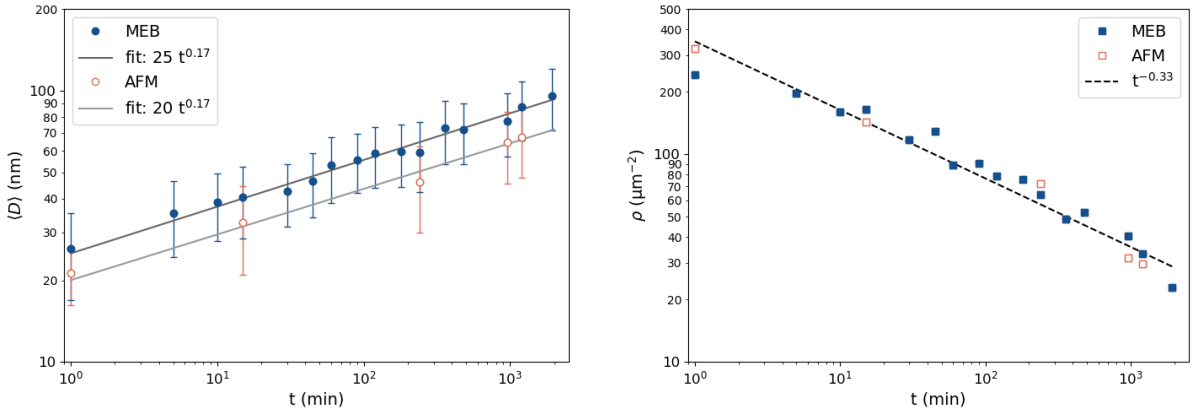


Figure 5.4 Images MEB et AFM pour un échantillon Vg 98 nm après différentes durées de traitement thermique de 1 min à 20 h. Les gouttes obtenues par nucléation croissance à la surface, grossissent au cours du temps tandis que leur densité diminue.

qui concerne le diamètre moyen. Les moyennes sont faites sur 500 à 3000 gouttes suivant les échantillons, l'écart-type de la distribution de 10-25 nm est bien plus grand que l'erreur due au traitement d'image estimé à 1-6 nm, on ne représentera donc pas les barres d'erreur sur les graphiques dans la suite. Les quelques points de mesures issus des images AFM corroborent les données MEB. La différence de moins de 10 nm peut venir de la variabilité entre deux échantillons ou de la différence d'estimation des contours par traitement d'images sur des données MEB et AFM. Toutefois cette différence ne modifie pas la loi de puissance.

Cette loi de puissance confirme les premiers résultats de Fonné [11] mais est relativement lente vis-à-vis des exposants prévus dans la littérature. Comme détaillé chapitre 4, le mûrissement diffusif d'objets discontinus possède théoriquement un exposant 1/3 dans les cas 2D et 3D ou 1/4 pour la croissance d'objets 3D sur une surface 2D. L'exposant expérimental α=0,17 correspondrait plutôt à 1/5 ou 1/6. On peut se demander si cet exposant est apparent et reflète simplement un régime transitoire. Dans tous les cas, il n'est pas possible expérimentalement d'explorer des temps plus longs à cause de l'apparition de cristallisation de surface. A partir de 32 h, et parfois dès 16-20 h, la surface est complètement recouverte de cristaux (Figure C.2 en Annexe). Ce sont probablement des cristaux de quartz d'après les diagrammes thermodynamiques à 950 °C calculés par FactSage®.



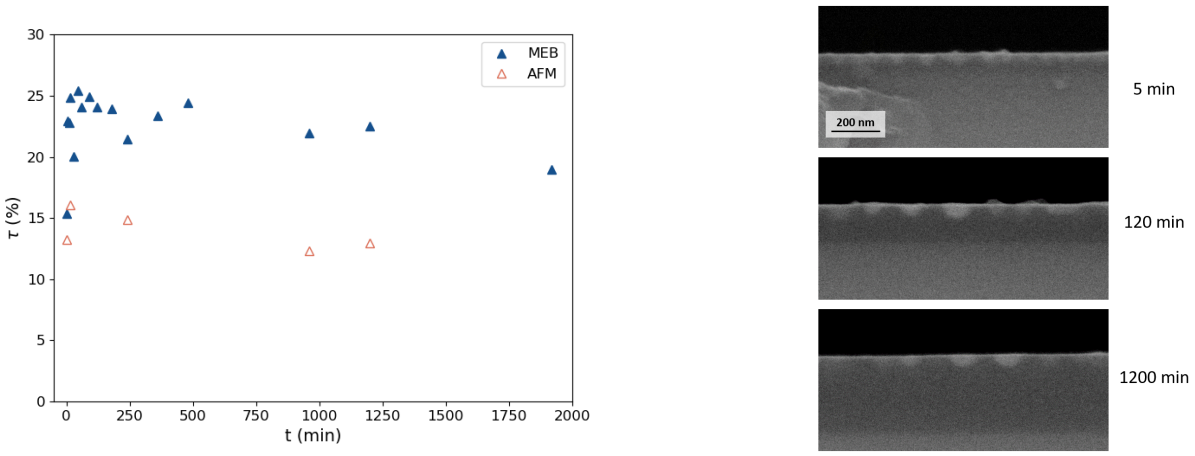
a $\langle D \rangle = f(t)$ **b** $\rho = f(t)$

Figure 5.5 Cinétique d'évolution lente mesurées au MEB et à l'AFM pour un échantillon Vg 98 nm. **a** Diamètre moyen pour lequel on représente l'écart-type de la distribution. **b** Densité surfacique de gouttes. Le mûrissement suit une loi de puissance en $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec α=0,17.

Conservation de la masse

La densité surfacique de gouttes quant à elle, évolue comme $\rho(t) \sim t^{-\beta}$ avec β=0,33 (Fig. 5.5b). Pour vérifier la conservation de la masse, et donc du volume, il faut s'intéresser à la forme des gouttes. Deux approches sont possibles : soit la profondeur h des calottes ne croît pas avec la même cinétique que le diamètre D, le rapport d'aspect évolue, donc le volume d'une goutte est $v \sim D^2 h$, soit la profondeur varie comme le diamètre $h(t) \sim D(t)$, la forme des gouttes est conservée, d'où $v \sim D^3$. Considérons d'abord le cas de gouttes hémisphériques, le volume total constant s'exprime $V_{tot} \sim \rho D^3$ donc ρ devrait plutôt varier comme $t^{-0,5}$, et donc la surface projetée $\tau \sim \rho D^2$ devrait être décroissante et varier en $t^{-0,17}$. Or, la Figure 5.6a donne une surface totale projetée quasiment constante autour de 22±3 %. Cela correspond plutôt au comportement attendu pour les lois de puissance expérimentales de $\langle D \rangle$ et ρ : $\tau \sim \rho D^2 \sim t^{-0,33}(t^{0,17})^2 \sim cste$. Ceci serait cohérent avec la première possibilité, que la forme des gouttes évolue dans le temps. La conservation du volume total s'écrit alors $V_{tot} \sim \rho D^2 h \sim \tau h = cste$ soit $h = cste$. Si le diamètre des gouttes augmente alors que la profondeur reste constante, cela signifie que le rapport d'aspect des calottes diminue, donc que les gouttes s'étalent. Cependant, ni les données AFM, ni les images MEB en tranche (Fig. 5.6b), ne confirment clairement cette hypothèse. On ne peut conclure avec certitude que la masse est conservée dans notre système et on discutera section 5.3 les hypothèses de perte de matière.

On donne tout de même une estimation de la fraction volumique dans l'hypothèse de gouttes hémisphériques de profondeur $\langle D \rangle/2$: on trouve $\phi \sim 0,1$. Thermodynamiquement pour la composition de la couche mince, les calculs FactSage® prévoient une fraction massique de 0,2 pour la phase riche en baryum. Dans les deux cas, la fraction volumique dépasse les quelques pourcents ne permettant pas de se placer dans l'hypothèse de milieu dilué de la loi LSW [157], il est important de tenir compte des corrélations entre particules [202].



a $\tau = f(t)$ **b** Images MEB en tranche

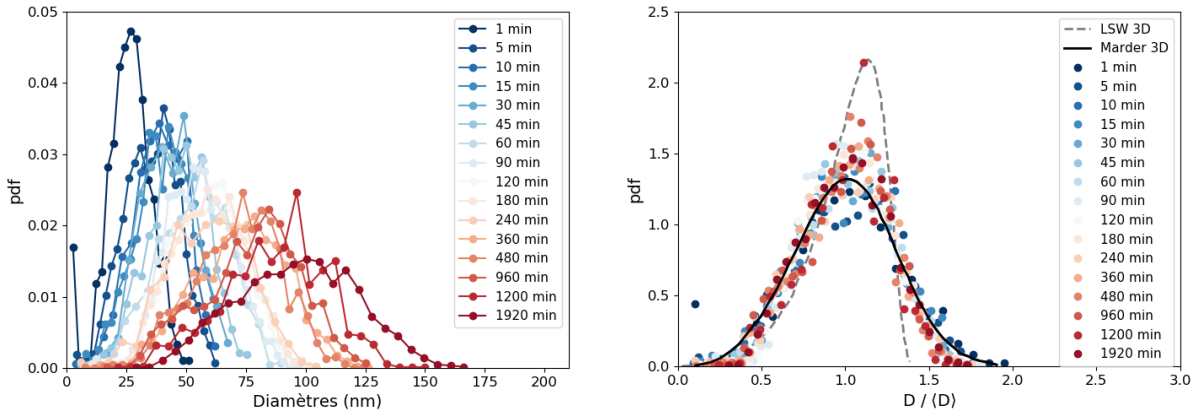
Figure 5.6 Évolution morphologique d'un échantillon lors du traitement thermique. **a** Pourcentage τ de la surface totale projetée de la phase riche en baryum, pour Vg 98 nm. **b** Vues de côté d'un échantillon après traitement thermique de 5 min, 2 h et 20 h pour une autre série d'échantillons Vg 90 nm.

5.2.2 Autosimilarité

Pour essayer de déterminer si le régime observé est un régime transitoire ou non, malgré la cinétique similaire sur les trois décades de temps, on peut se pencher sur les distributions de tailles de gouttes. En effet, une évolution de la forme de la distribution est généralement révélatrice d'un changement de mécanisme.

L'écart-type donné sur la Figure 5.5a indique en effet que la distribution est large. On trace la distribution des diamètres des gouttes pour chaque durée de traitement thermique de la série cinétique Figure 5.7a. Bien que polydisperse, la distribution reste monomodale quelle que soit le temps de recuit. On remarque que non seulement le diamètre moyen augmente au cours du temps mais également que la distribution est de plus en plus étalée. Cependant, une fois normalisée par le diamètre moyen (Fig. 5.7b), on se rend compte que la forme de la distribution ne change pas : on peut dire que le système est autosilimaire. On compare la distribution expérimentale de gouttelettes en milieu ultra-confiné aux distributions d'équilibre théoriques dans le cas 3D à la fois pour la loi LSW (trait pointillé, régime dilué [157]) et après les corrections apportées par Marder (trait plein, valide jusqu'à $\phi \sim 0{,}1$ [202]). Ce dernier modèle se superpose très bien à nos données suggérant que le régime permanent est atteint [(4)]. L'hypothèse de corrélation entre les champs de concentration des gouttes voisines semble pertinente même dans une géométrie confinée où le nombre de voisins est plus restreint, ce qui nous pousse à nous intéresser à la répartition spatiale des gouttes.

[(4)] Dans le modèle de Marder, lorsque le système est en régime transitoire la distribution est dissymétrique, voire bidisperse lorsque les populations de gouttes qui croissent et celles qui rétrécissent se séparent. Marder précise que son calcul est valide pour $\phi \sim 0{,}1$ afin que les termes ϕ et $\phi^{1/2}$ soient du même ordre de grandeur. Il signale que même au-delà de cette fraction volumique, les distributions semblent correspondre encore assez bien. On estimait plus haut que notre expérience se fait à une fraction volumique comprise entre 0,1 et 0,2.

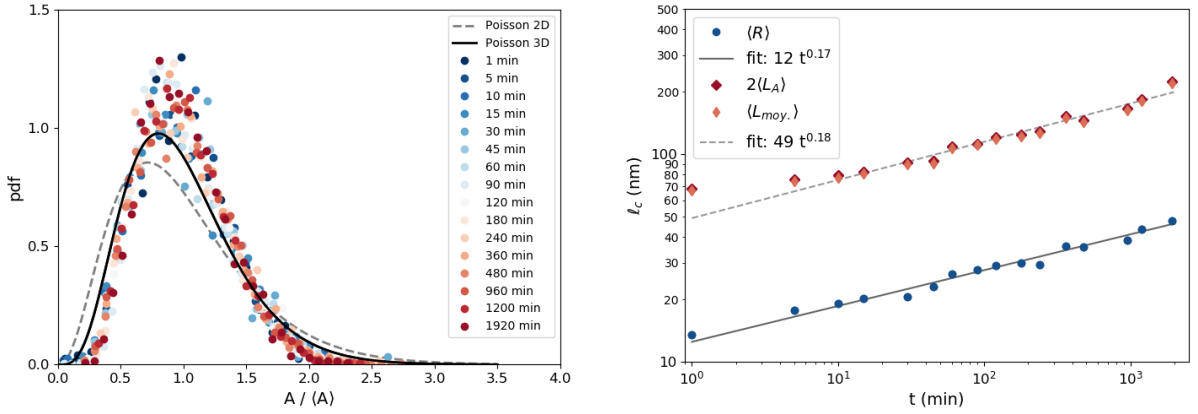


a Distributions des diamètres

b Distributions normalisées par le diamètre moyen

Figure 5.7 Distribution des tailles des gouttes pour des temps de traitement thermique de 1 min à 32 h sur un échantillon Vg 98 nm **a** en nanomètres, **b** normalisées par le diamètre moyen $\langle D \rangle$. Les distributions sont autosimilaires et sont proches du modèle théorique de Marder [202] prenant en compte les corrélations entre voisins.

On trace le diagramme de Voronoï pour chaque goutte tel que décrit section 5.1.3. La figure 5.8a représente la distribution des surfaces des cellules de Voronoï A normalisée par la surface moyenne $\langle A \rangle$. Cette fois encore, les distributions se superposent pour tous les temps, il ne semble pas y avoir d'évolution de la forme, renforçant le caractère autosimilaire du système. On essaie de comparer cette distribution à une distribution aléatoire. On prend pour modèle la distribution attendue pour le diagramme de Voronoï d'une distribution de Poisson [216]. Ce modèle analytique dépend de la dimension, 2D ou 3D, et a été déterminé par simulations numériques sur 10^7 cellules car il n'existe pas de résultat exact autrement que pour le cas 1D. On constate que notre distribution expérimentale est plus resserrée que le cas aléatoire indiquant l'existence d'une zone d'exclusion entre les gouttes, c'est-à-dire d'une distance caractéristique.



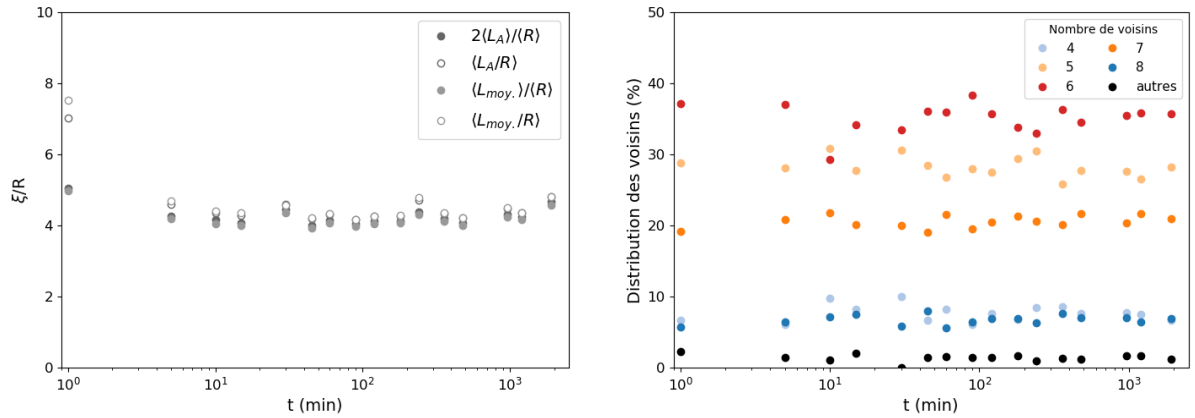
a Distribution normalisée des cellules de Voronoï

b $\xi = f(t)$

Figure 5.8 Mesure des distances latérales pour des durées de traitement thermique de 1 min à 32 h sur un échantillon Vg 98 nm **a** La distribution des surfaces des cellules de Voronoï est aussi autosimilaire **b** La distance inter-gouttes ξ, estimée par $\langle L_{moy.} \rangle$ et $2L_A$, suit la même loi de puissance que $\langle D \rangle = 2\langle R \rangle$ en t^α avec $\alpha \sim 0{,}18$.

On définit la distance inter-gouttes $\xi = \langle L_{moy.} \rangle$ comme la moyenne de la distance moyenne aux plus proches voisins. Les plus proches voisins considérés sont les gouttes contenues dans les cellules de Voronoï adjacentes. On trace Figure 5.8b l'évolution temporelle de ξ ainsi que celle d'une estimation simple $2L_A = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$ le diamètre équivalent de la cellule de Voronoï. Bien que calculées de deux manières différentes, $\langle L_{moy.} \rangle$ et $2L_A$ sont quasiment superposées donc les cellules de Voronoï sont de très bons estimateurs des distances inter-gouttes. Comme les cellules de Voronoï qui touchent les bords ne sont pas complètes, elles sont retirées des moyennes, et seule la sous-population de gouttes correspondant à ces cellules est gardée pour comparaison. On se souviendra de cette différence et on représentera $\langle R \rangle$ la moyenne pour cette sous-population. La cinétique d'évolution de ξ suit la même loi de puissance que la taille des gouttes de la forme $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec α=0,18. C'est en effet ce qui est attendu dans le cas 2D par Marqusee [200] où le rapport $\frac{\xi}{R}$ contient la dépendance à la fraction volumique : $\phi^{\frac{3}{4}} = \frac{R}{\xi}$. On peut tracer ce ratio en fonction du temps (Fig. 5.9a) qui reste constant quelle que soit la façon de l'estimer (à partir de L_A ou de $L_{moy.}$, soit en calculant les rapports pour chaque objet, soit en prenant les rapports des valeurs moyennes). On obtient une nouvelle estimation de la fraction volumique dans notre système $\phi = 0{,}14 \pm 0{,}02$.

Pour une description complète du voisinage des gouttes en couches mince, on étudie le nombre de voisins au cours du temps. La Figure 5.9b indique que les proportions restent constantes. La distribution du nombre de voisins va de 3 à 10, mais 95 % de la population se situe entre 4 et 8. La configuration la plus probable reste d'avoir 6 gouttes voisines dans plus de 35 % des cas. Il semble de plus exister une légère corrélation entre la taille de la goutte et son nombre de voisins. Il est en effet plus probable d'avoir un nombre de voisins élevé (8,9 ou 10) pour les grosses gouttes car le périmètre de sa cellule de Voronoï est aussi plus grand.



a $\xi/R = f(t)$ **b** Distribution du nombre de voisins

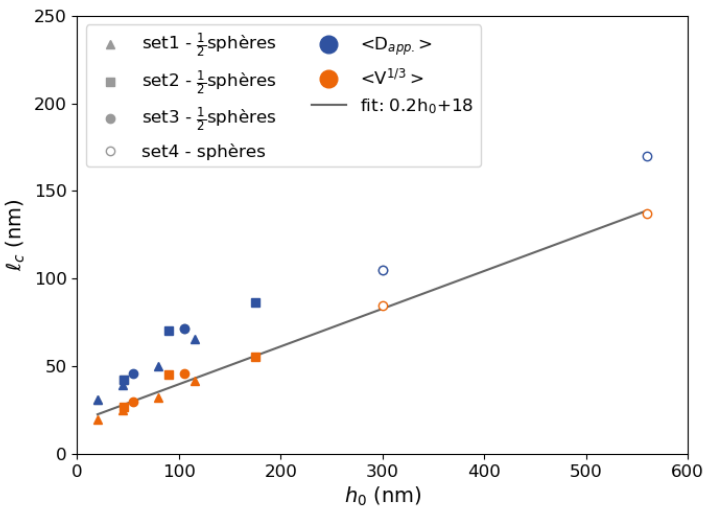
Figure 5.9 Description de l'environnement des gouttes pour des temps de traitement thermique de 1 min à 32 h sur un échantillon Vg 98 nm **a** Le ratio distance inter-gouttes sur rayon $\frac{\xi}{R}$, est constant d'environ 4. Ceci indique qu'en moyenne il y a un diamètre entre le bord de deux gouttes voisines. **b** Le nombre de voisins est constant en toutes proportions et centré sur un maximum de 6 voisins.

5.2.3 Impact de l'épaisseur

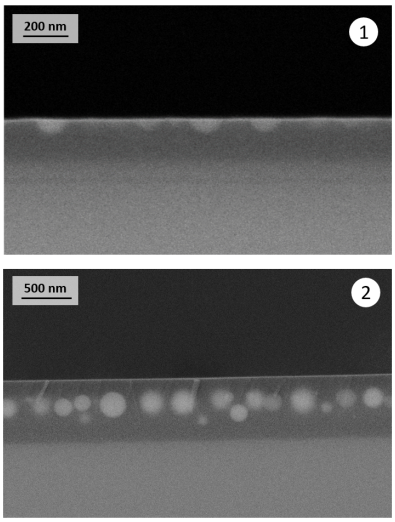
Nous avons pris dans ce qui précède le cas d'une couche mince d'environ 100 nm pour détailler toutes les grandeurs qu'il est possible d'étudier. On conclut que le mûrissement de gouttes en milieu ultra-confiné suit une loi de puissance, lente au vu de la littérature. Il est donc primordial d'étudier l'impact de l'épaisseur, donc du confinement, pour vérifier que ce cas est représentatif.

Avec le procédé de pulvérisation magnétron utilisé, il est possible de contrôler l'épaisseur initiale h_0 de la couche mince en ajustant le temps de dépôt. L'étude ci-dessous se limite à des épaisseurs entre 20 nm et 560 nm (correspondant à 6h de pulvérisation). On représente Figure 5.10a la taille des gouttes obtenues après séparation de phase lors d'un traitement thermique au four de 2 h à 950 ˚C. Plusieurs séries d'échantillons sont regroupées, faites entre 2017 et 2019 par différents utilisateurs dans des conditions d'humidité et de stockage variables ce qui peut expliquer les fluctuations.

On constate que le diamètre moyen apparent mesuré $\langle D \rangle$ augmente avec l'épaisseur. Cependant, comme l'illustre les images MEB en tranche associées (Fig. 5.10b), la forme des gouttes n'est pas toujours la même. Pour les faibles épaisseurs, cas (1), les objets sont des demi-sphères collées à la surface, tandis que pour des épaisseurs initiales plus importantes les gouttes sont sphériques situées approximativement sur un plan médian au milieu de la couche, cas (2). Il semble exister une épaisseur critique autour de 200 nm pour laquelle on observe un changement de type de nucléation : hétérogène dans le cas ultra-confiné puis homogène dans le confiné. On trace alors $\langle V^{\frac{1}{3}} \rangle$ la longueur caractéristique en tenant compte de la géométrie hémisphérique pour tous les échantillons sauf h_0=300 nm et h_0=560 nm où les gouttes sont sphériques. Ainsi, la taille caractéristique des gouttes évolue linéairement avec l'épaisseur.



a $\langle D \rangle = f(h_0)$



b Images MEB en tranche

Figure 5.10 Impact de l'épaisseur sur la séparation de phase à traitement thermique fixe de 2 h à 950 ˚C pour des échantillons de verre Vg d'épaisseur initiale h_0 entre 20 nm et 560 nm. **a** La longueur caractéristique croît linéairement avec l'épaisseur initiale de la couche mince **b** Image MEB vue en tranche pour un échantillon de 90 nm en haut et 560 nm en bas. La morphologie évolue d'une nucléation hétérogène **(1)**, vers une nucléation homogène **(2)** lorsque l'épaisseur augmente.

On décide d'étudier la cinétique de mûrissement pour trois épaisseurs 45 nm, 90 nm et 175 nm. On choisit de se placer sous l'épaisseur critique de 200 nm pour que les gouttes soient majoritairement en surface et que les images soient de bonne qualité (Fig.5.11). En effet les gouttes sous la surface sont floues du fait de l'épaisseur, la détermination de leur contour devient donc moins précise. Ces séries cinétiques sont plus courtes que celle présentée plus tôt pour n'utiliser que les échantillons vraiment équivalents. D'après l'ajustement de la Figure 5.10a, la variation d'épaisseur de 10 % de nos échantillons entre le centre et le bord du wafer donnerait une variation du diamètre moyen d'environ 3,4 %. De plus, les recuits ont été faits en même temps pour les 3 échantillons afin d'avoir la même histoire thermique et d'induire le moins de variations possible.

Comme ces nouvelles séries comportent peu de points, on ne tracera pas leur ajustement mais on donne pour comparaison sur le Figure 5.12, les lois de puissance ajustées de la série où h_0=98 nm présentée précédemment Figures 5.5 et 5.8. Bien que la taille initiale des gouttes soit plus grosse lorsque l'épaisseur augmente, la cinétique semble être la même pour les 3 séries d'échantillons. Par ailleurs il est très clair à l'œil sur la Figure 5.11 que la densité de gouttes est beaucoup plus importante pour les faibles épaisseurs, ce qui est confirmé par la Figure 5.12b. Cependant comme $\langle R \rangle$ et ρ ne varient pas suivant la même loi de puissance, il est possible d'obtenir différentes tailles d'objets pour une même densité (voir Figure C.3 en Annexe). D'un point de vue applicatif, l'épaisseur est un nouveau paramètre de contrôle de la taille des objets obtenus par séparation de phase en milieu ultra-confiné.

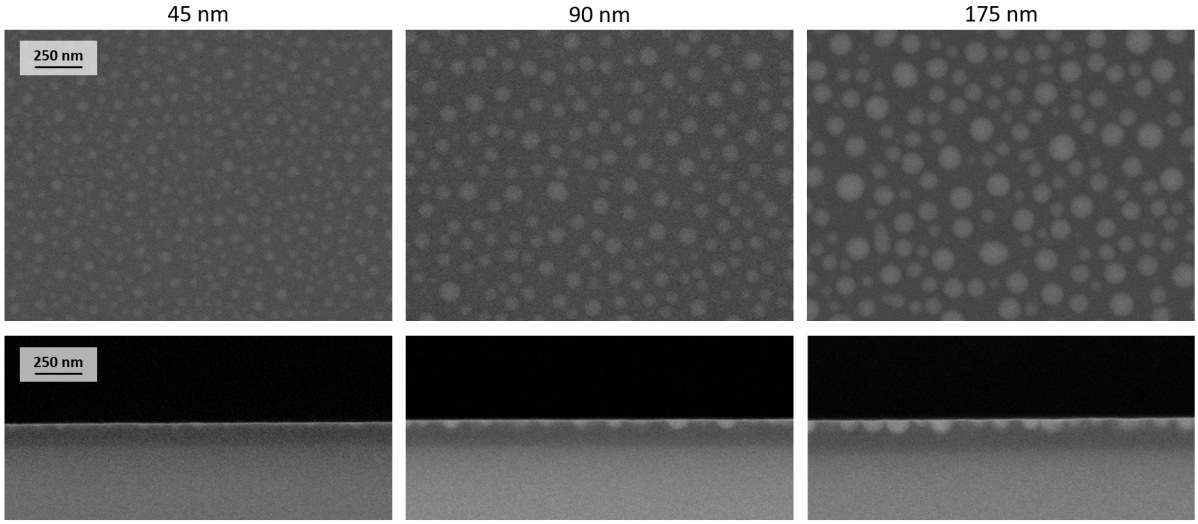
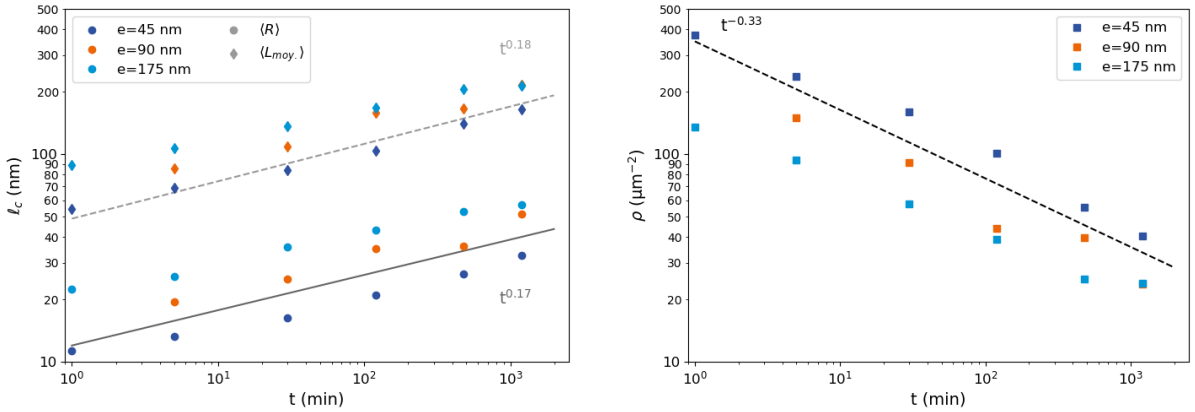


Figure 5.11 Images MEB de 3 épaisseurs de couches minces de verre Vg, 45 nm 90 nm et 175 nm, après traitement thermique simultané de 2 h à 950 ˚C. **Haut** vue du dessus, **Bas** vue de côté, même grossissement pour toutes les images.



a $\langle R \rangle = f(t)$ et $\xi = f(t)$ **b** $\rho = f(t)$

Figure 5.12 Cinétique d'évolution lente mesurées au MEB pour 3 épaisseurs de couches minces de type Vg 45 nm, 90 nm et 175 nm **a** le rayon moyen $\langle R \rangle$ et la distance inter-gouttes ξ **b** la densité surfacique de gouttes ρ. Le mûrissement suit une loi de puissance en $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec $\alpha \lesssim 0{,}20$.

5.3 Autres effets des interfaces

Des jeux de données robustes montrent que la séparation de phase en géométrie **ultra-confinée** suit une **loi de puissance lente** $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec $\alpha \lesssim 0{,}20$. Il ne nous semble pas que ce régime puisse être transitoire du fait de l'évolution **autosimilaire** des distributions de taille des gouttes et de leur répartition latérale. Outre l'effet du confinement, on peut légitimement se demander si d'autres paramètres peuvent ralentir la cinétique de mûrissement par rapport au cas 3D, en particulier trois hypothèses ont été émises : l'évaporation de bore à l'interface avec l'air, la dilution de la composition pas interdiffusion avec le substrat et l'asymétrie des énergies de surface entre les deux interfaces. C'est ce que nous allons regarder dans la suite de ce chapitre.

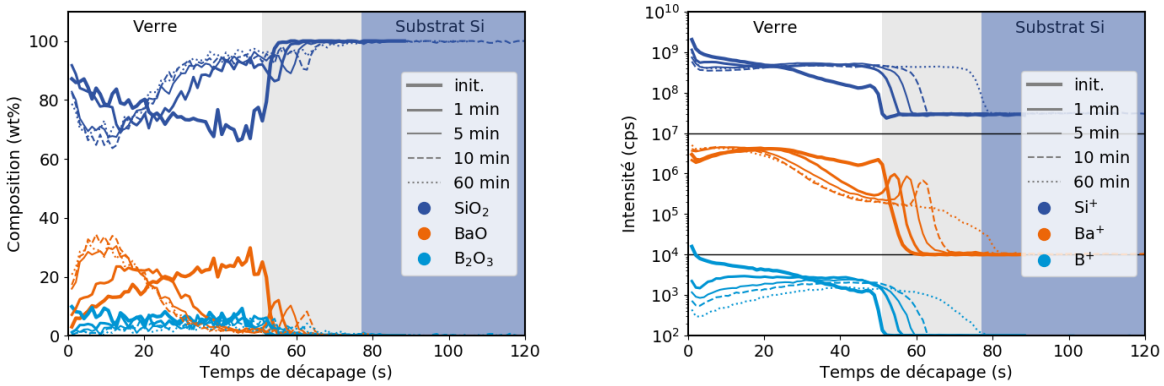
5.3.1 Évaporation du bore

On sait que le bore est un élément volatil à haute température, il est notamment nécessaire de le surdoser lors de la fabrication de nos cibles de verre. On peut donc supposer que lors des traitements thermiques de plusieurs heures à 950 °C une partie du bore risque de s'évaporer, modifiant la composition de la couche mince et donc l'état d'équilibre de la séparation de phase.

Comme les profils SIMS permettent de connaître la composition de l'échantillon en profondeur, on peut suivre la variation de la quantité de bore. On compare des échantillons issus du même wafer, toujours de composition initiale Vg, pour quatre durées de traitement thermique 1 min, 5 min, 10 min et 60 min avec un échantillon non-recuit (Fig.5.13). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la composition initiale de la couche mince n'est pas homogène en profondeur à cause de l'hydratation du verre par l'humidité ambiante (trait plein épais). Après 1 min à 950 °C la plupart du baryum se concentre par séparation de phase proche de la surface (trait plein moyen), puis pour une durée de 5 min la concentration locale en baryum augmente encore et le maximum se décale plus près de la surface (trait plein fin). Ensuite pour les durées les plus longues, les profils de concentration semblent superposés au bruit près. On peut alors supposer que les concentrations d'équilibre pour les deux phases de verre ne sont pas encore atteintes après seulement 1 min mais le sont à partir de 5 min. Contrairement aux images AFM montrant une

nucléation hétérogène dès 1 min le profil SIMS suggère une nucléation homogène. Il est possible que deux populations de gouttes coexistent, en surface et dans la couche, puis que ces-dernières se dissolvent rapidement au profit de la population en surface à cause de leur plus forte courbure. Il serait intéressant de coupler SIMS, MEB en tranche et AFM après dissolution, sur le même échantillon. De plus on pourrait étudier un profil SIMS d'une couche plus épaisse de l'ordre de 300 nm afin de comparer avec un cas de nucléation homogène.

En ce qui concerne la concentration en bore, elle est très faible dès l'état initial puisqu'il a majoritairement été consommé pour former de l'acide borique lors de l'hydratation de la couche. La concentration massique moyenne de 6 wt% diminue encore de 4,5 wt% à 1 min à seulement 2 wt% au bout de 1 h. Cette diminution est exacerbée en surface, visible sur la Figure 5.13b en échelle logarithmique confirmant l'hypothèse d'évaporation. Cependant pour une analyse quantitative précise les effets de matrice du SIMS devraient être pris en compte : si du bore s'évapore du liquide silicaté pendant la séparation de phase, la structure du réseau vitreux résultant risque aussi d'être modifiée.



a Quantification de la composition

b Signaux des ions simples

Figure 5.13 Profils de composition pour des échantillons de type Vg 98 nm non-recuit et recuit 1, 5, 10 ou 60 min à 950 ˚C **a** Composition en poids d'oxydes en fonction du temps de décapage. **b** Signaux bruts des ions simples Si^+, Ba^+ et B^+. L'évolution du profil avec la durée de recuit met en évidence la séparation de phase en surface ainsi qu'une perte de bore. La zone grisée correspond à la croissance de silice thermique à l'interface entre le verre et le substrat.

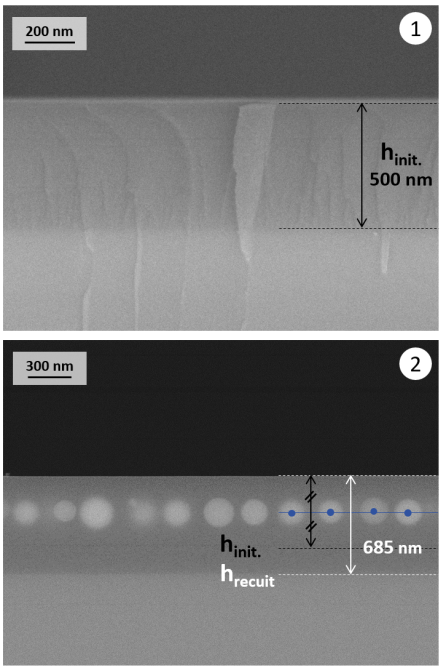
Une forte diminution de la concentration en bore au cours d'un traitement thermique est observée. Elle peut modifier l'équilibre thermodynamique et en particulier le rapport volumique des deux phases. De plus, la phase riche en baryum est aussi la phase riche en bore ce qui favoriserait l'évaporation des gouttes par rapport à la matrice riche en silice. Cela pourrait donc participer au ralentissement de la cinétique de croissance des gouttes.

5.3.2 Dilution de la composition

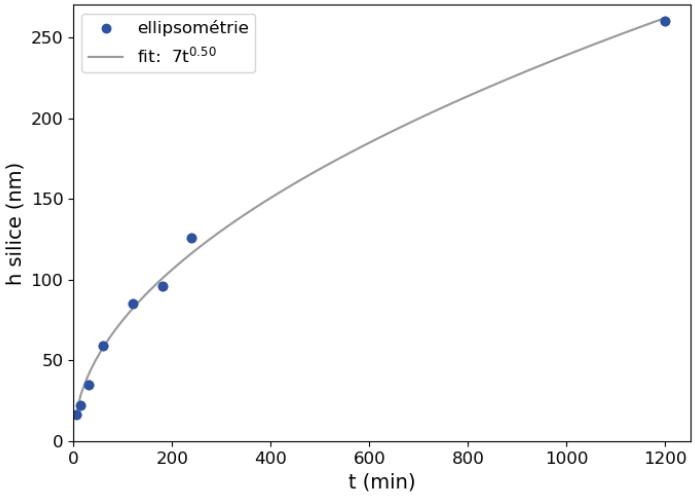
On remarque toujours sur la Figure 5.13 que l'interface avec le substrat de silicium se décale progressivement avec la durée de traitement thermique (zone grisée). En particulier on trouve à la fois de la silice mais aussi une faible quantité de bore et de baryum dans cette zone. Comme il n'a pas été possible de déterminer précisément la profondeur d'analyse pour cette série d'échantillons, les profils sont donnés en temps de décapage et ce décalage pourrait être

attribué à une densification de la couche de verre lors du traitement thermique.

Cependant on sait que pour des températures entre 900 ˚C et 1200 ˚C de la silice thermique peut être formée par oxydation sèche d'un wafer de silicium, ce qui a été très étudié dans le domaine de la micro-électronique [217]. Il est possible de calibrer la croissance de l'épaisseur de silice thermique sur un wafer nu dans nos conditions expérimentales comme présenté Figure 5.14b. L'indice de la silice étant bien connu et la couche homogène, on estime l'épaisseur par ellipsométrie. En 2 h à 950 ˚C au four, on obtient une épaisseur de 85 nm qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur initiale des couches minces étudiées. On peut alors se demander si la présence du verre de borosilicate de baryum fait barrière à cette oxydation.



a MEB vue en tranche, avant et après recuit



b Croissance de silice thermique

Figure 5.14 Mise en évidence de la croissance de silice thermique entre la couche mince de verre de 500 nm et le substrat de silicium par images MEB en tranche **a1** avant recuit **a2** après 2 h de recuit. **b** Mesures de l'épaisseur de silice thermique sur un wafer de silicium nu par ellipsométrie.

En observant des coupes en tranches des échantillons, on remarque souvent une distance entre la surface et l'interface avec le silicium plus épaisse que la couche mince de verre déposée. On compare Figure 5.14a le même échantillon d'épaisseur initiale h_0=500 nm, avant traitement thermique et après 2 h à 950 ˚C. La distance entre le silicium (blanc) et la surface (noir) est de 685 nm. Cette épaisseur comprend à la fois le verre et la silice thermique, sans démarcation entre les deux car la diffusion permettant la séparation de phase permet aussi l'interdiffusion entre le verre et la silice créée. On remarque que la séparation de phase par nucléation homogène a bien lieu dans cette couche épaisse et que le centre des gouttes semble aligné sur un plan à mi-distance de l'épaisseur initiale.

Il serait intéressant de savoir si l'oxygène servant à la formation de silice thermique provient de la couche mince de verre ou de l'O_2 de l'atmosphère qui diffuse à travers le verre. Comme les

deux isotopes O^{16} et O^{18} sont différentiables au SIMS, des expériences de traitement thermique sous O^{18} ont été envisagées pour déterminer le mécanisme d'oxydation mais n'ont pas encore été réalisées.

Il est donc possible que le ralentissement de la croissance des gouttes soit aussi causé par l'interdiffusion entre la couche mince de verre et le substrat. La formation de silice thermique, dont la composition va s'homogénéiser par diffusion avec le verre, est vue comme une dilution progressive de la concentration. Pour vérifier cette hypothèse, on dépose une série d'échantillons Vg 98 nm sur un substrat de silice amorphe. Ce type de substrat agit comme un réservoir infini de silice et la diffusion de bore et de baryum peut se faire constamment, sans être limitée par la vitesse de croissance de la silice thermique. Le diamètre apparent moyen des gouttes $\langle D \rangle$ est reporté Figure 5.15 (en orange) pour des durées de traitement thermique entre 1 min et 20 h. La loi de puissance du mûrissement des gouttes semble effectivement ralentie $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec un exposant encore plus lent $\alpha \lesssim 0{,}10$. Il est toutefois difficile de conclure car la morphologie des gouttelettes n'est pas constante : les gouttes sont sphériques sous la surface à temps courts puis en grandissant une partie des gouttes devient hémisphérique en surface à temps long (images données en Annexe Figure C.4).

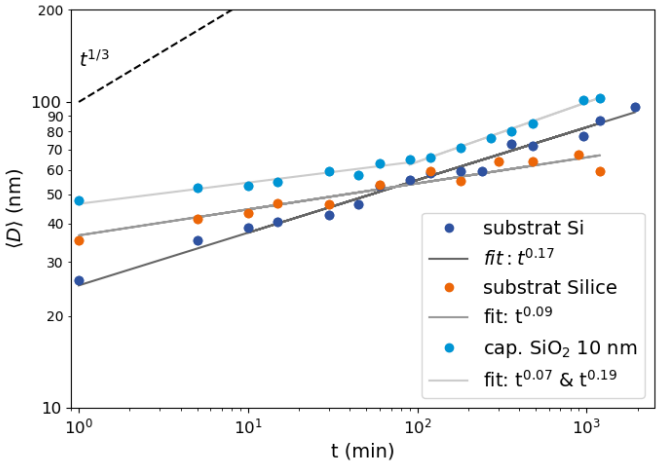


Figure 5.15 Cinétique lente de mûrissement d'une couche mince Vg 98 nm, comparaison pour un substrat de silicium, de silice amorphe (composition A) et d'une couche mince encapsulée par 10 nm de SiO_2 (composition A'). On représente le diamètre apparent $\langle D \rangle$ en fonction du temps, bien que certaines gouttes soient sphériques situées dans la couche et d'autres en surface. La distinction entre les deux populations est difficile (voir Annexes C.4 et C.5).

5.3.3 Énergie de surface

La dernière hypothèse concerne les énergies de surface. Etant donné que la nucléation hétérogène semble favorisée pour la séparation de phase en milieu ultra-confiné, on peut se demander si la phase riche en baryum a une énergie de surface plus faible avec l'air que la phase riche en silice. Le mouillage total (angle de contact $\theta \sim 0^{\circ}$) comme le cas de la séparation de phase orientée par la surface (SDSD [151]) n'est jamais observé. Les angles de contact sont relativement difficiles à estimer sur les images MEB en tranche (Fig. 5.10). Néanmoins, pour les plus grosses épaisseurs ou les durées de traitement thermique élevées, l'angle de contact semble approcher les 80°.

Pour faire varier l'énergie de surface, une série d'échantillons est déposée sur substrat de silicium

puis est encapsulée par 10 nm de silice. Cependant comme détaillé dans la section 3.2.1, la composition de ces échantillons n'est pas équivalente, on l'appelle composition A'. La couche de silice empêche l'hydratation du verre donc la concentration en bore est bien plus grande, modifiant les phases d'équilibre mais aussi la viscosité et la vitesse de diffusion. On représente quand même le diamètre apparent moyen des gouttes Figure 5.15 (en turquoise) pour des durées de traitement thermique entre 1 min et 20 h. Bien que des gouttes soient aussi obtenues pour cette composition, elles sont principalement sphériques à l'intérieur de la couche. Les images AFM en Annexe Figure C.5 montrent qu'une population de gouttes en surface existe dès les temps courts et augmente au cours du temps, bien qu'il soit très difficile de discriminer les deux formes de gouttes sur les images MEB. Leur mûrissement ne suit pas de lois de puissance ou alors peut se diviser en deux régimes : un lent jusqu'à environ 120 min et un plus rapide en $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha \lesssim 0{,}20$. Il est difficile de conclure expérimentalement sur l'importance de l'énergie de surface.

Dans tous les cas, on peut retenir que pour les trois séries, composition A sur silicium ou sur silice amorphe et composition A' sur silicium, la cinétique de mûrissement des gouttes en géométrie ultra-confinée reste plus lente que les exposants connus de la littérature ($\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha = 1/3$ en 3D ou $\alpha = 0,25$ en 3D/2D).

Les expériences menées pour étudier l'effet des interfaces ne sont pas concluantes car difficilement comparables. Elles sont chaque fois liées à une évolution de la composition qui reste un paramètre difficile à quantifier précisément dans les couches minces. On cherchera donc à mettre en place des expériences numériques pour découpler les différents paramètres et voir si le confinement seul suffit à expliquer la cinétique de mûrissement lente ou s'il est nécessaire d'introduire des énergies de surface ou des modifications de composition. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

En résumé

Les images de gouttelettes blanches sur fond noir obtenues par imagerie MEB, ne sont pas si faciles à segmenter à cause des bords diffus des objets dont le contraste est uniquement chimique. Pour cela un script de traitement d'image en Python a été développé spécifiquement, en particulier grâce au package *skimage*. Deux types de logiques sont combinées, de détection de forme (*Blob_LoG*), et de propagation de marqueurs (*watershed*). On obtient alors avec une bonne précision le nombre de gouttes ainsi que le diamètre des objets à quelques nanomètres près. Après segmentation il est facile d'étudier la répartition latérale des gouttes, notamment en traçant le diagramme de Voronoï. Cela permet en outre de calculer le nombre de gouttes voisines et la distance moyenne aux plus proches voisins.

Plusieurs jeux de données robustes permettent d'étudier la cinétique de mûrissement après séparation de phase en géométrie ultra-confinée. Les gouttelettes observées semblent nucléer en surface. Leur taille suit une loi de puissance lente $\ell_c(t) \sim t^{\alpha}$ avec $\alpha \lesssim 0{,}20$. On compare cet exposant à $\ell_c(t) \sim t^{\frac{1}{4}}$ obtenu en régime diffusif dans le cas de mûrissement d'objets 3D en géométrie 2D. Il ne semble pas cependant que ce régime puisse être transitoire du fait de l'évolution autosimilaire de la distribution de taille des gouttes ainsi que de celle de leur répartition latérale. Ici, en milieu confiné, on ne trouve qu'une seule goutte dans l'épaisseur de la couche mince, généralement entourée par 6 voisins. La distance moyenne entre les gouttes est d'environ un diamètre et peut être normalisée par la même longueur caractéristique.

Par ailleurs, l'impact de l'épaisseur initiale de la couche mince a été observé. Plus la couche initiale est épaisse plus la quantité de matière est importante. Comme il n'y a toujours qu'une seule goutte dans l'épaisseur, dès les temps courts les gouttes sont plus grosses. En plus de la température, du temps de traitement thermique et de la composition, l'épaisseur est donc un nouveau levier de contrôle de la taille des objets.

Enfin, outre l'effet du confinement, d'autres paramètres pouvant ralentir la cinétique de mûrissement par rapport au cas 3D ont été explorés. Des mesures de composition en profondeur ont mis en évidence l'évaporation de bore à l'interface avec l'air. Des images MEB en tranche montrent la formation de silice thermique entre la couche de verre et le substrat. On suppose que cela entraîne la dilution de la composition au cours du temps par diffusion dans le substrat. Les énergies de surface des deux phases de verre avec l'air, n'ont quant à elles, pas pu être étudiées indépendamment d'une modification de la composition de la couche mince de verre. Comme il est difficile de conclure si le confinement est la principale cause du ralentissement de la cinétique ou si les autres effets d'interfaces doivent être pris en compte, on propose une étude numérique de simulation par champ de phase dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Cinétique de séparation de phase en gouttes, expériences numériques

Les expériences de séparation de phase en couche mince présentées au chapitre 5 montrent un ralentissement de la cinétique de croissance des objets, par rapport au cas massif classiquement étudié. Pour cette géométrie de film mince confiné, une seule goutte nuclée dans l'épaisseur de la couche de verre et la taille caractéristique de ces objets croît en $\ell_c(t) \sim t^\alpha$ avec $\alpha \lesssim 0{,}2 < 1/3$. Ce ralentissement significatif ne semble pas transitoire. Les effets de mouillage et de variation de la composition moyenne (évaporation, dilution) étant difficiles à isoler des effets géométriques des interfaces, on propose ici d'étudier des expériences numériques simples. Seule l'équation de la diffusion est implémentée par un modèle de Cahn-Hilliard, de type interfaces diffuses. On étudie un système 2D, confiné dans une dimension, pour une composition moyenne donnant de la nucléation-croissance. Pour cela on modélise le potentiel thermodynamique par double-puits permettant la séparation de phase ; les interfaces sont symétriques et aucun mouillage préférentiel n'est introduit. La nucléation n'est pas étudiée mais l'état initial du système est compatible en terme de répartition avec les observations expérimentales. Un ralentissement est effectivement observé lorsque l'épaisseur diminue et quelques paramètres liés aux germes introduits ont été explorés tels que leur forme, leur densité, leur répartition latérale et leur localisation, en surface ou en profondeur. On finit en proposant un modèle géométrique basé sur la conservation de la matière pour expliquer ce ralentissement en milieu confiné.

Sommaire du chapitre

6.1 Simulations avec le modèle de Cahn-Hilliard 98
6.1.1 Description du modèle 98
6.1.2 Paramètres 101
6.1.3 Traitement des données 103
6.2 Effet de la distribution initiale 104
6.2.1 Forme des germes 104
6.2.2 Impact de l'organisation latérale 105
6.2.3 Impact de la densité 107
6.3 Effet de confinement 108
6.3.1 Géométrie bulk et couche mince 108
6.3.2 Nucléation hétérogène 111
6.4 Modèle et perspectives 113

6.1 Simulations avec le modèle de Cahn-Hilliard

Depuis quelques dizaines d'années les expériences numériques permettent d'explorer de manière décorrelée de larges gammes de paramètres parfois difficilement accessibles en laboratoire et d'avoir accès à des grandeurs complexes à mesurer. Dans le domaine des matériaux, les simulations de types « interfaces diffuses » sont des méthodes particulièrement adaptées à l'étude des transitions de phase et donc à la cinétique d'évolution des microstructures [197] (précipitation [218], dislocations [219], fissurations [220]). En particulier le fait de moyenner localement les propriétés du matériau permet de réduire le temps de calcul comparé aux méthodes atomistiques. Ces temps de calculs sont ainsi compatibles avec l'étude de volumes mésoscopiques. Le principe des approches de type interfaces diffuses est de décrire l'état local par un ou plusieurs champs continus (concentration, déformation, etc...). Ces champs ont des valeurs définies à l'intérieur des phases, et varient continûment aux frontières des domaines, d'où le terme d'interfaces diffuses. Si le paramètre d'ordre n'est pas conservé on parle de « modèle de champ de phase », tandis que lorsque la physique impose la conservation du paramètre d'ordre on parle de « modèle de Cahn-Hilliard ». La dynamique du système repose ensuite sur des équations d'évolution locale, décrites par exemple par des grandeurs thermodynamiques comme l'énergie libre, couplées à des phénomènes de transport entraînant le mouvement des interfaces (diffusion, élasticité, hydrodynamique).

En ce qui concerne la séparation de phase, de nombreuses études existent à propos des matériaux massifs. Elles permettent de prendre en compte plusieurs ingrédients physiques en plus de la thermodynamique comme l'élasticité [221], la viscoélasticité ou la solidification [222–224]. Les géométries asymétriques, gradients de pesanteur ou de température [225], et les géométries confinées ont aussi été explorées mais principalement pour les compositions menant à de la séparation de phase spinodale [226]. Étonnamment, peu d'études, à notre connaissance, ont étudié le domaine de nucléation-croissance en milieu confiné. On choisit donc, dans ce chapitre, d'étudier un modèle simple de croissance diffusive de gouttelettes en géométrie confinée, en collaboration avec Hervé Henry du laboratoire PMC à l'Ecole Polytechnique.

6.1.1 Description du modèle

Pour décrire la séparation de phase on étudie classiquement l'évolution du **champ de concentration**, cette variable est aussi appelée le paramètre d'ordre. D'une part, on définit un domaine 2D de dimensions L_x et L_y où la concentration peut prendre des valeurs entre 0 et 1. Dans ce volume $V = L_x \times L_y$, la concentration totale doit être constante, on parle de paramètre d'ordre conservé. D'autre part, on exprime **l'énergie libre** du système en fonction de la concentration telle que présentée dans le Chapitre 4 équation (4.1). On appellera dans ce chapitre la concentration c [(1)], $f_0(c)$ reste le potentiel d'interaction et κ le coefficient de gradient d'énergie. Le premier terme correspond à l'énergie volumique tandis que le second prend en compte les variations aux interfaces.

$$F(c) = \int \left(\frac{1}{\kappa} f_0(c) + \frac{\kappa}{2} (\nabla c)^2 \right) \mathrm{d}V \tag{6.1}$$

Alors, par définition, le potentiel chimique μ s'écrit comme la variation de l'énergie libre par rapport à une variation infinitésimale de concentration.

[(1)] On choisit d'appeler c la concentration plutôt que ϕ pour rester cohérent avec le code présenté en Annexe D.

$$\mu(c) = \frac{1}{\kappa} f_0'(c) - \kappa \Delta c \tag{6.2}$$

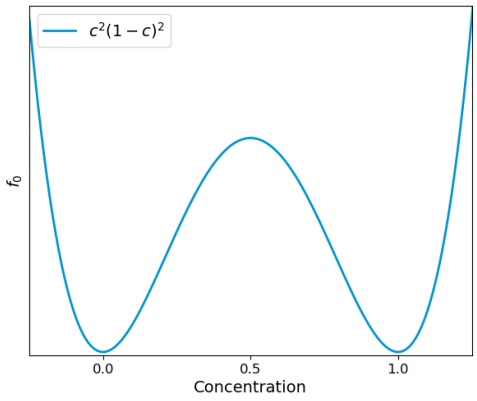
La dernière étape est d'introduire les équations cinétiques, régies par la **diffusion** dans notre système. D'après le formalisme de Cahn-Hilliard la variation temporelle de la concentration provient du flux équilibrant les potentiels chimiques.

$$\partial_t c = \nabla \left(M \nabla \mu(c) \right) = M \Delta \mu(c) \tag{6.3}$$

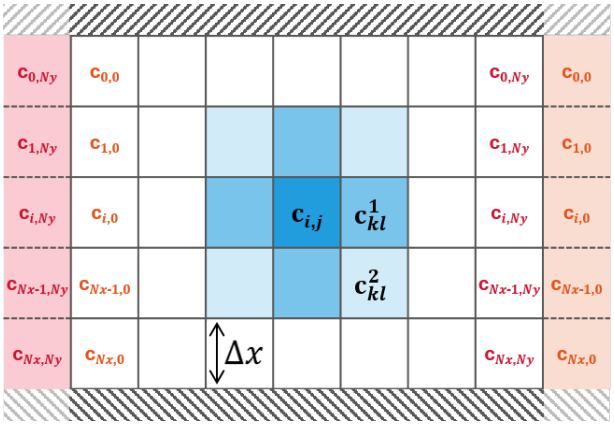
Bien qu'on choisisse de prendre la mobilité M constante, elle pourrait a priori dépendre de la concentration. Il serait d'ailleurs plus réaliste d'affiner le modèle en prenant $M(c)$ connaissant les contrastes de viscosité et de diffusion importants dans les verres (voir section 1.2.3).

Définition du potentiel d'interaction

D'après la thermodynamique de la séparation de phase vue au Chapitre 1, l'énergie libre mène à de la séparation de phase lorsque qu'il existe deux minima (Fig. 1.1). Les compositions correspondant à ces minima sont les phases d'équilibre du système. La forme du potentiel peut être simplifiée comme détaillé section 1.1.2, en soustrayant la double tangente passant par les minima pour obtenir deux puits au même niveau d'énergie. D'après l'équation (6.3), la diffusion dépend de la variation du potentiel chimique μ donc de la dérivée seconde du potentiel $f''_0(c)$. Ainsi le fait de modéliser le potentiel par deux puits au même niveau d'énergie ne change rien à la diffusion, on peut bien retirer la double tangente sans problème [153]. On peut de plus effectuer un changement de variable pour fixer la concentration des deux minima aux concentrations 0 et 1, région où a lieu la séparation de phase. Ainsi des concentrations négatives ou plus grandes que 1 auront tout de même un sens physique.



a Potentiel d'interaction



b Conditions limites spatiales

Figure 6.1 **a** Potentiel d'interaction en double puits dépendant de la concentration, où 0 et 1 sont les concentrations d'équilibre thermodynamique après séparation de phase. **b** Discrétisation spatiale de la concentration et illustration des conditions aux limites, flux nul en x et périodique en y. On note que, dans le Laplacien 9 points (Eqs. (6.4) et (6.5)), les termes ${c_{kl}}^1$ viennent des 4 premiers voisins et ${c_{kl}}^2$ correspondent aux 4 seconds voisins.

On prend donc un potentiel modèle, symétrique en **double puits** tracé Figure 6.1a : $f_0(c) = c^2(1-c)^2$ [(2)]. Les phases d'équilibre sont maintenant les compositions $c = 0$ et $c = 1$. Pour comparer au système expérimental on décide de définir la phase φ_0 comme la phase riche en silice et la phase φ_1 comme la phase riche en baryum. Pour rendre le modèle plus quantitatif, il serait possible d'utiliser les potentiels thermodynamiques dissymétriques tels que ceux calculés par FactSage® (Fig. B.5 en Annexe).

On rappellera qu'il existe deux mécanismes de séparation de phase suivant la stabilité des fluctuations de composition (voir section 1.1.3). La décomposition spinodale correspond à une dérivée seconde du potentiel négative, ici entre les points d'inflexion $c = 0,25$ et $c = 0,75$. Les domaines de nucléation-croissance, dérivée seconde du potentiel positive, sont compris entre $c = 0$ et $c = 0,25$ puis $c = 0,75$ et $c = 1$. Dans ces deux régions un germe suffisamment grand par rapport au rayon critique va croître.

Discrétisation des équations

Le code en langage C a été écrit par Hervé Henry d'après ses travaux précédents sur les transitions de phase, il est donné en Annexe D. La méthode de calcul est simple à comprendre car on utilise un schéma explicite en temps et en espace. On commence par discrétiser le domaine en un ensemble de cellules carrées de taille Δx, ce qui donne un tableau 2D de dimensions N_x et N_y représenté sur la Figure 6.1b. Il suffit ensuite de réécrire les équations (6.2) et (6.3) de manière discrète, puis de calculer la variation de concentration à chaque pas de temps pour chacune de ces cellules. On part donc d'un tableau de concentration c_{ij} et on calcule un tableau des potentiels chimiques μ_{ij} d'après l'équation (6.2) discrétisée.

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\kappa} f'_0(c_{ij}) - \kappa \frac{(-20c_{ij} + 4{c_{kl}}^1 + 1{c_{kl}}^2)}{6\Delta x^2} \tag{6.4}$$

Le Laplacien utilisé est un Laplacien 9 points [227], c'est-à-dire qu'on considère pour une cellule de concentration c_{ij}, la somme des concentrations des premiers voisins appelée ${c_{kl}}^1$ avec un poids fort (avec $(k,l) = (i-1,j)\ (i+1,j)\ (i,j-1)\ (i,j+1)$ en bleu Figure 6.1b) et la somme sur les seconds voisins notée ${c_{kl}}^2$ avec un poids plus faible (avec $(k,l) = (i-1,j-1)\ (i-1,j+1)\ (i+1,j-1)\ (i+1,j+1)$ en bleu clair Figure 6.1b). La prise en compte des seconds voisins permet au Laplacien d'être plus isotrope et ainsi de limiter les effets d'anisotropie de grille ; la conservation de la masse est garantie par le choix de la formule. Comme on a défini des cellules carrées, cela implique $\Delta x = \Delta y = 1$. On confondra dans la suite le pas de discrétisation spatiale et l'unité de longueur pour parler en pixels et rester cohérent avec les expériences numériques. On fixe de plus $M = 4$ constante [(3)] et $\kappa = 1$ définissant la raideur des interfaces.

On calcule ensuite la petite variation de concentration $\partial_t c_{ij}$ induite par les gradients de potentiels chimiques d'après l'équation (6.3) discrétisée.

$$\partial_t c_{ij} = M \frac{(-20\mu_{ij} + 4{\mu_{kl}}^1 + 1{\mu_{kl}}^2)}{6\Delta x^2} \tag{6.5}$$

Enfin on actualise le tableau de concentrations à $t + \Delta t$. On conçoit que les pas de temps Δt doivent être relativement petits pour assurer la stabilité du schéma explicite [228] et évaluer

[(2)] Comme $f_0(c) = c^2(1-c)^2$, ${f'}_0(c) = 4c^3 - 6c^2 + 2c$ et ${f''}_0(c) = 12c^2 - 12c + 2$

[(3)] On peut relier la mobilité M au coefficient de diffusion D par identification des équations de diffusion loin des bords, soit $\partial_t c = M\Delta\mu(c) = D\Delta c$. $M\Delta\mu(c) \sim M\nabla\left(\frac{1}{\kappa}{f'}_0(c=0)\nabla c\right)$ par développement limité de μ par rapport à la concentration c. Donc $M\Delta\mu(c) \sim \frac{M}{\kappa}{f''}_0(c=0)\Delta c$. Finalement $D = \frac{M}{\kappa}{f''}_0(c=0) = 2\frac{M}{\kappa} = 8$ d'après la forme du potentiel choisi.

précisément les variations des deux Laplaciens, en concentration et en potentiel chimique. Le pas de temps de calcul est fixé à $\Delta t = 0{,}01$ dt où dt=1, l'unité de temps. On peut relier physiquement le temps et les dimensions spatiales des boîtes par le coefficient de diffusion $D = 8$ px^2/dt ici. On estime le temps caractéristique de diffusion $\tau_{diff.} = \frac{r^2}{D}$ d'où $\tau_{diff.} \sim 10^2$ dt pour traverser l'épaisseur de la boîte confinée de 32 px ($\tau_{diff.} \sim 10^7$ dt pour en traverser la largeur de 8192 px) contre $\tau_{diff.} \sim 10^4$ dt pour $r \sim 512$ px dans la géométrie *bulk*. On obtient :

$$c_{ij}(t + \Delta t) = c_{ij}(t) + \Delta t \, \partial_t c_{ij} \tag{6.6}$$

La boucle principale du code est donc une succession des équations (6.4),(6.5) et (6.6). On enregistre régulièrement tous les 10000 Δt ou 50000 Δt.

Conditions aux limites

Suivant la direction x, correspondant à l'épaisseur de la couche, on cherche à modéliser des interfaces avec l'extérieur. Les conditions de flux nul, ou conditions de Neumann, empêchent le transfert de matière vers l'extérieur (hachures noir haut et bas Figure 6.1b). De plus cela implique des interfaces normales au bord du domaine, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mouillage préférentiel aux interfaces. La première et la dernière ligne, $x = 0$ et $x = N_x$ sont donc traitées séparément. Suivant la direction y, on applique des conditions périodiques (représentées en rouge et orange Figure 6.1b).

Cependant pour les simulations du comportement en *bulk*, tableau de taille 512×512 px, on utilisera des conditions bipériodiques. Les transferts de matière se feront donc à travers toutes les frontières.

6.1.2 Paramètres

Initialisation

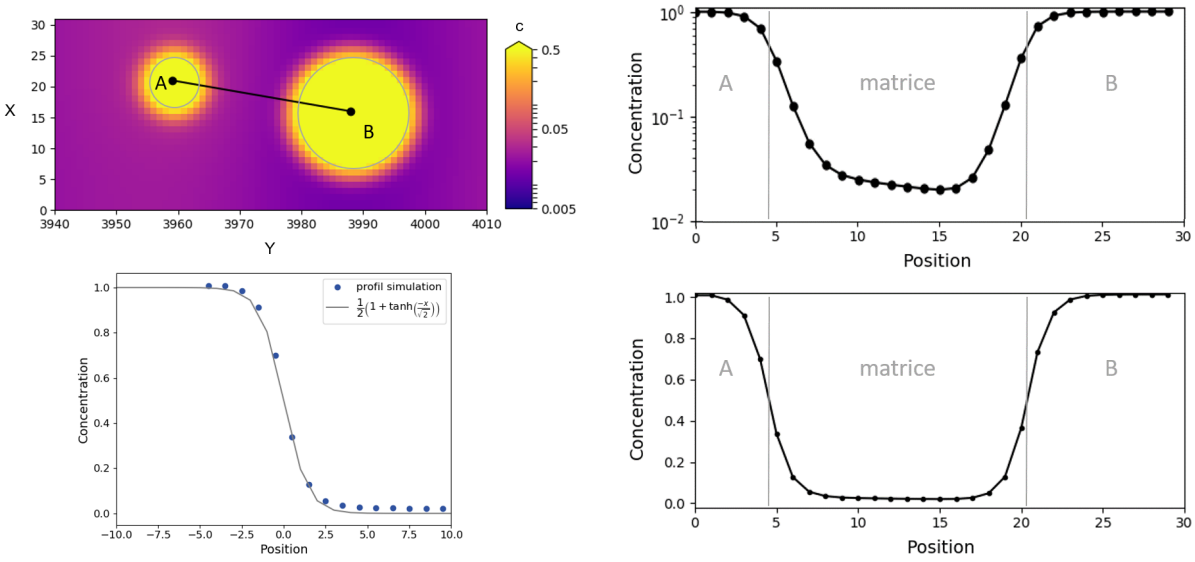
Au vu du chapitre précédent, on limite nos simulations au cas de la nucléation-croissance, on choisit donc une concentration moyenne totale $c_{moy.} = 0{,}1$. L'étape de nucléation est un phénomène complexe encore à l'étude aujourd'hui, expérimentalement comme numériquement [229–232], donc on préfère comparer simulations et expériences seulement dans leur phase de mûrissement. On initialise donc le tableau de concentrations c_{ij}, en plaçant aléatoirement des germes gaussiens dans l'espace. L'excès de concentration local correspond au total à une quantité de matière q_{germes}, puis on complète en additionnant à chaque cellule la concentration $c_{moy.} - \frac{q_{germes}}{N_x \, N_y}$.

Pour placer les germes plusieurs paramètres ont été définis, dont on montrera l'impact dans la section 6.2 :

- leur **nombre** N_0.
- leur **distance d'exclusion** $L_{excl.}$, c'est à dire la distance minimale autorisée de centre à centre entre les germes. Lorsque l'on tire aléatoirement un centre (X_0, Y_0) on calcule la distance à tous les autres germes déjà présents. Si cette distance est inférieure à $L_{excl.}$, le couple (X_0, Y_0) est rejeté et on tire un nouveau germe.
- leur type de **nucléation**, qui peut être soit homogène et survenir aléatoirement dans la couche, soit hétérogène c'est à dire en surface. Il suffit de contraindre $X_0 = 0$.
- leur **forme** $g_i = H_0 \exp\left(\frac{-r^2}{a_0}\right)$. On définit une distribution de concentration gaussienne autour des centres (X_0, Y_0) qui pourrait être plus ou moins large (a_0) et plus ou moins intense

(amplitude H_0). Cependant tous les germes sont initialement identiques, la distribution est monodisperse [4].

Le choix de la forme des germes gaussienne peut être surprenant à première vue, puisque le forme d'équilibre des interfaces entre les domaines est théoriquement une tangente hyperbolique (voir Chapitre 4). Cependant on peut vérifier après quelques pas de temps que toutes les gouttes, quelque soit leur taille, suivent bien un profil de concentration en tangente hyperbolique entre 0 et 1 comme l'illustre la Figure 6.2. La largeur de l'interface est définie par κ, fixé à 1 dans toutes les expériences.



a Profil à l'interface de la goutte A

b Interaction de deux gouttes A et B

Figure 6.2 Profil de concentration entre deux gouttes $R_A < R_B$ pour $t = 500$ dt. L'échelle de couleur est logarithmique. **a** La concentration à l'interface d'une goutte a la forme d'une tangente hyperbolique. **b** Profil suivant le segment [AB], échelle linéaire en bas et logarithmique en haut. La surconcentration autour de la goutte A est plus forte qu'en bordure de la goutte B.

Temps de calcul

Le temps de calcul est déterminé par le nombre de cellules de la boîte et le nombre de pas de temps, sachant que l'étape d'initialisation est négligeable et prend au maximum quelques dizaines de secondes. On choisit donc l'épaisseur N_x de la boîte et sa largeur N_y. Dans la plupart des expériences, sauf mention contraire, on choisit de travailler à volume fixe d'une simulation à l'autre. Donc $V = 2^{18} = 512\times512$ pour la référence *bulk* et $V = 32\times8192 = 64\times4096 \sim 48\times5461$ pour les couches minces. Ce nombre de cellules est assez classique et semble suffisant pour ne pas introduire d'effets de taille (voir Annexe D.1).

Pour avoir une statistique suffisante sur le nombre de gouttes, on choisit de lancer 25 boîtes en parallèle car la machine de calcul du laboratoire possède plus de 50 cœurs. Il est en effet plus facile

[4] On peut imaginer d'autres contraintes de positionnement des germes qui pourraient être facilement implémentées : disposition sur un plan médian, distances initiales fixes, distributions polydisperses, utilisation d'images réelles comme état initial, etc...

de reproduire 25 fois l'expérience avec des simulations indépendantes plutôt que de découper l'espace en 25 sous-volumes devant partager de la mémoire et communiquer régulièrement. Les 25 expériences ont pour seule différence la «graine» (*random seed*) servant à tirer les nombres pseudo-aléatoires de la position initiale des germes.

La cinétique du mûrissement diffusif étant lente, pour étudier un régime permanent on calcule 10 000 000Δt ce qui prend plus de 24 h [(5)]. On enregistre régulièrement au format *.txt* le tableau des concentrations ce qui génère 650 Mo par boîte, soit 16 Go par expérience. Au total ce travail aura généré plus de 1 To de données, le tableau récapitulatif de toutes les simulations présentées ici est en Annexe D.

6.1.3 Traitement des données

Pour traiter les données numériques, on utilise Python comme détaillé dans le Chapitre 5. La segmentation est cependant plus facile et plus rapide que pour le traitement des images MEB, en l'absence de bruit. On choisit pour frontière entre les phases φ_1 et φ_0, l'intérieur et l'extérieur d'une goutte, l'**isoconcentration 0,5** comme illustré Figure 6.2a. Une fois la carte des concentrations binarisée, on donne un label à chaque objet et on mesure son aire. On peut ainsi suivre le **nombre d'objets discontinus** N au cours du temps, tracer la distribution des tailles de gouttes et leur **rayon moyen** R. Comme décrit section 5.1.3 Chapitre 5, on s'intéresse également à la répartition latérale des gouttes, en traçant les cellules de Voronoï, basées sur les bords des gouttes comme pour les expériences, ce qui permet de suivre la **distance moyenne entre gouttes** $L_{moy.}$ et le **nombre de voisins** au cours de temps N_{voisin}.

En ce qui concerne la prise en compte des bords, lorsque les conditions sont périodiques, on reconstruit les gouttes à cheval sur les bords en leur donnant le même label. Ce qui peut paraître assez négligeable dans le cas des couches minces, où il existe au plus une goutte dans l'épaisseur, reste pertinent pour la géométrie *bulk*. En effet dans ce cas, à la fin des simulations il reste moins de 10 gouttes par boîte dont 2 à 3 peuvent traverser les bords (conditions bipériodiques), induisant des artéfacts importants dans le nombre de gouttes N et leur taille moyenne R, si les gouttes ne sont pas reconstruites. Cependant, nous avons fait le choix d'ignorer ces gouttes pour le calcul des distances moyennes par simplicité : les gouttes traversant les bords ne sont pas prises en compte dans le calcul de $L_{moy.}$. Donc la statistique est faible aux temps longs pour cette grandeur dans les conditions bipériodiques, i.e référence *bulk*.

Le traitement des données brutes de la simulation est aussi parallélisé sur 25 cœurs et prend tout de même 30 min par expérience. Il renvoie des listes cumulées de tous les rayons R, des surfaces des cellules de Voronoï A, des distances moyennes aux plus proches voisins $L_{moy.}$ et du nombre de voisin par gouttes N_{voisin}.

[(5)] Il aurait été très intéressant de passer à des simulations 3D, cependant en rajoutant une dimension le temps de calcul devient colossal avec une méthode explicite. OpenMP ne permet de paralléliser que sur 16 *threads* indépendants vu la configuration de la machine de calcul du laboratoire, donc si une simulation 2D prend environ 1 jours alors en 3D $\frac{1 \times 512}{16} = 32$ jours. Des tests sont en cours à Polytechnique au laboratoire PMC qui utilisent une méthode de calcul implicite, ce qui nécessite cependant dans sa version actuelle des conditions aux limites double-périodiques.

6.2 Effet de la distribution initiale

Les travaux théoriques présentés au Chapitre 4 montrent que le mûrissement diffusif d'objets 2D dans une matrice 2D suit une loi de puissance en $t^{\frac{1}{3}}$. Dans un premier temps, on explore brièvement l'impact des paramètres d'initialisation de la concentration sur la cinétique dans le cas *bulk*, c'est-à-dire un tableau de 512 × 512 px avec des conditions aux limites bi-périodiques.

6.2.1 Forme des germes

Il est nécessaire de choisir une forme de germe initiale car on ne peut pas initialiser la concentration avec un bruit aléatoire comme ce qui est fait classiquement dans le cas de la séparation de phase spinodale. En effet les germes initiaux doivent être plus grands que le rayon critique de nucléation pour être stables, sinon la concentration s'homogénéise sans mener à de la séparation de phase. On peut calculer ce rayon critique, qui dépend implicitement du potentiel, comme $R^* = \dfrac{\gamma\kappa}{c_{matrice} f''_0(1)}$. On trouve $R^* = 1{,}23$ px [(6)].

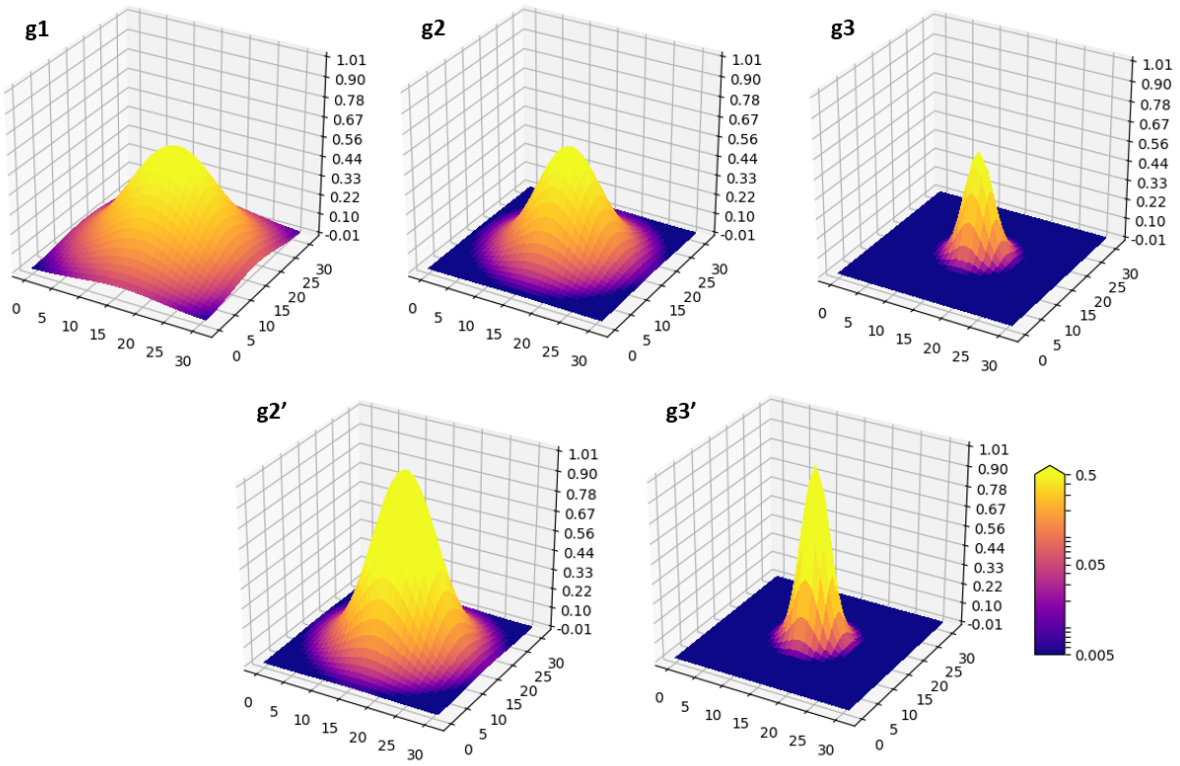


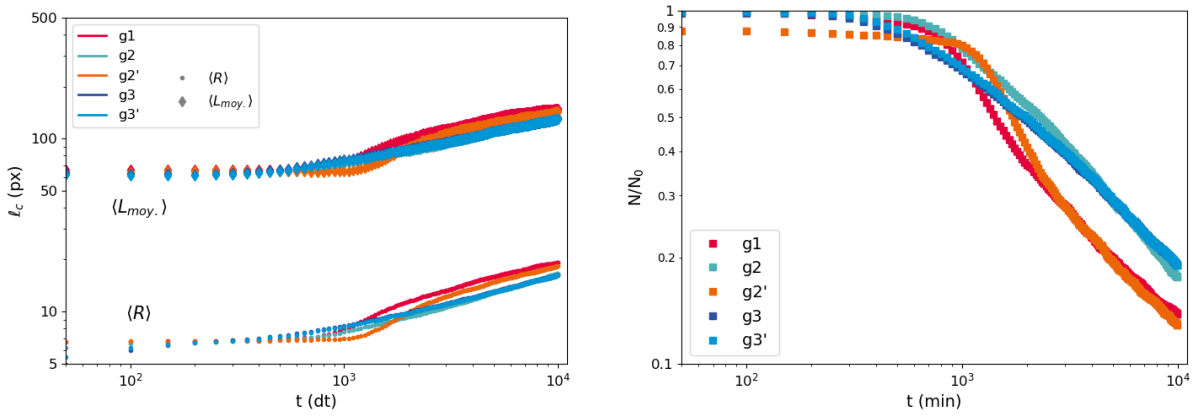
Figure 6.3 Profil 2D de concentration pour différents types de germes de la forme $H_0 \exp\left(\dfrac{-r^2}{a_0}\right)$. **g1** $H_0 = 0{,}6$; $a_0 = 100$ **g2** $H_0 = 0{,}6$; $a_0 = 50$ **g3** $H_0 = 0{,}6$; $a_0 = 10$ **g2'** $H_0 = 1$; $a_0 = 50$ **g3'** $H_0 = 1$; $a_0 = 10$.

Comme évoqué plus haut, on choisit par simplicité une forme initiale de germes gaussienne sachant que les gouttes trouvent ensuite rapidement leur forme d'équilibre en tangente hyper-

[(6)] D'après la quantité de matière introduite dans les germes, la concentration initiale du reste de la matrice est $c_{matrice}$ ∼0,096, $\kappa = 1$, $f''_0(1) = 2$ et on peut montrer que $\gamma = \frac{\sqrt{2}}{6}$.

bolique. Dans la forme $H_0 \exp\left(\frac{-r^2}{a_0}\right)$, H_0 est le maximum de la concentration au centre et a_0 pilote la largeur du germe. 5 types de germes, comme présentés Figure 6.3 pour $H_0 = 0{,}6$ ou 1 et $a_0 = 10$, 50 ou 100, ont été utilisés pour ensemencer l'espace et tester l'évolution de ces populations.

Le résultat de ces simulations fait apparaître deux types de régimes transitoires avant la croissance en loi de puissance, attendue pour le cas *bulk* 2D (Fig. 6.4) dont on commentera l'évolution dans la suite du chapitre. Pour les gros germes, g1 et g2' définis Figure 6.3, des évènements de coalescence viennent rapidement diminuer le nombre de germes du fait de leur proximité. Les 3 autres types de germes g2, g3 et g3' (Fig. 6.3), donnent sensiblement la même cinétique, la forme n'est donc pas un paramètre critique. On choisit pour la suite **g3**, le germe le plus petit et le moins intense pour éviter les recouvrements de deux germes proches, tout en restant supérieur à R^*.



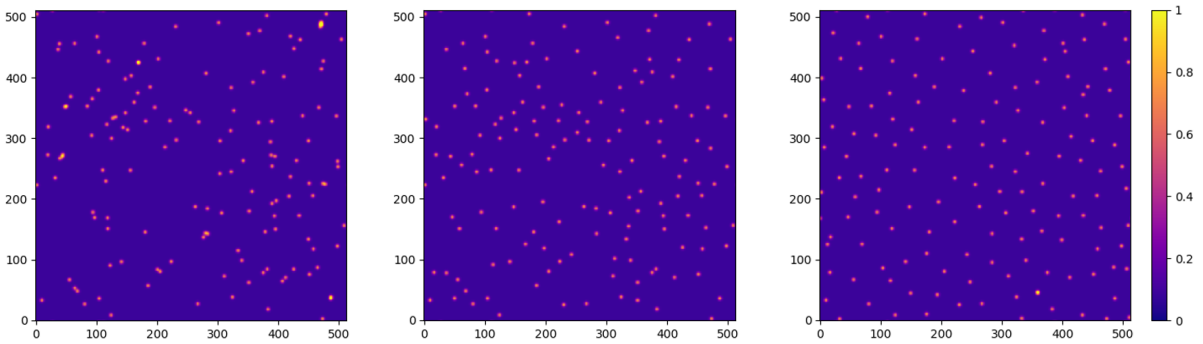
a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

Figure 6.4 Cinétique de croissance de gouttes dans une boîte 512 × 512 px avec conditions bipériodiques pour différentes formes initiales de germes **a** tailles latérales et **b** nombre de gouttes. On choisira le germe type **g3** pour toute la suite.

6.2.2 Impact de l'organisation latérale

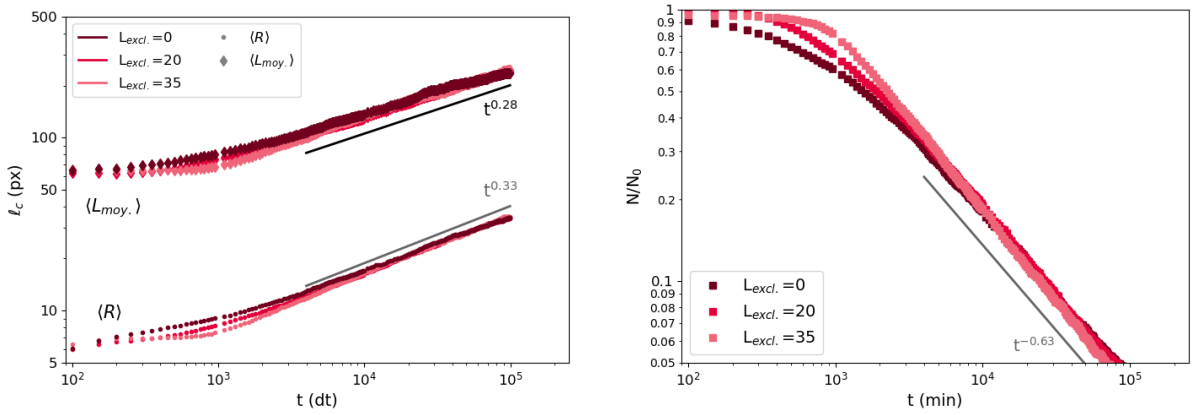
Expérimentalement au chapitre 5 nous avons vu que la répartition latérale des germes était plus resserrée qu'une distribution aléatoire de Poisson. On peut s'intéresser numériquement à la répartition latérale des germes en introduisant une distance d'exclusion $L_{excl.}$. Si lors du tirage aléatoire de la position des centres, un germe est plus proche de ceux déjà présents que cette longueur d'exclusion, on tire de nouvelles coordonnées. Ainsi on étudie trois cas dont les instants initiaux sont présentés Figure 6.5 : $L_{excl.} = 0$ px correspondant à un tirage aléatoire, $L_{excl.} = 20$ px et $L_{excl.} = 35$ px où les germes sont répartis de façon plus homogène.

Les trois cas étudiés mettent en évidence un régime transitoire jusqu'à 5.10^3 dt avant d'atteindre le même régime permanent pour toutes les longueurs mesurées la taille des gouttes R, la distance moyenne $L_{moy.}$ et leur nombre $\frac{N}{N_0}$ (Fig. 6.6). En particulier le régime $\ell(t) \sim t^{\frac{1}{3}}$ est bien atteint pour le rayon des gouttes ce qui valide nos simulations dans le cas *bulk*. On remarque que le ralentissement du régime transitoire s'accentue avec l'organisation latérale. En effet on comprend que si les gouttes font la même taille et qu'elles sont équidistantes, elles subiront les mêmes gradients : il est alors difficile que certaines grossissent plus vite que d'autres.



a $L_{excl.} = 0$ **b** $L_{excl.} = 20$ **c** $L_{excl.} = 35$

Figure 6.5 Carte de concentration à $t = 0$ pour trois répartitions de germes initiales dans une boîte 512 × 512 px.



a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

Figure 6.6 Cinétique de croissance de gouttes dans une boîte 512 × 512 px avec conditions bipériodiques pour trois répartitions latérales initiales **a** tailles caractéristiques et **b** nombre de gouttes. On choisira la distance d'exclusion $L_{excl.} = 20$ dans la suite, les droites correspondent à l'ajustement de ce cas.

En traçant le diagramme de Voronoï, pour chaque image on peut étudier la répartition spatiale au cours du temps. La Figure 6.7 présente la distribution des surfaces des cellules de Voronoï associées à chaque goutte (voir définition section 5.1.3). Initialement on confirme que le cas $L_{excl.} = 0$ px correspond au cas aléatoire car la distribution suit celle obtenue pour une loi de Poisson [216] (Fig. 6.7a), et par conséquent les statistiques de nos simulations semblent suffisantes. Au contraire le cas $L_{excl.} = 35$ px est très monodisperse. Durant le régime transitoire ces trois distributions évoluent vers une même distribution, indiquant que le phénomène de mûrissement est autosimilaire et ne suit pas une distribution aléatoire. On choisira pour la suite le cas $L_{excl.} = 20$ px qui donne, parmi les trois, une distribution initiale très proche de la distribution finale.

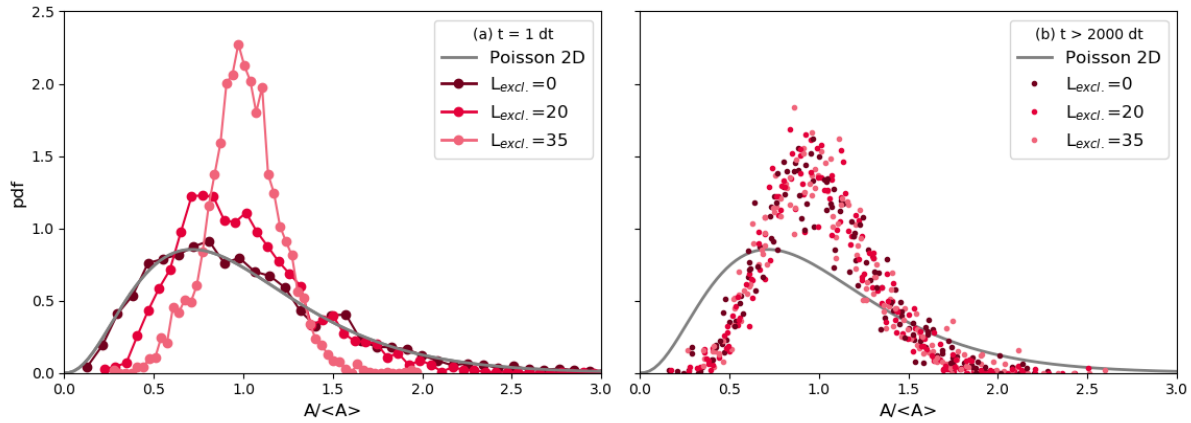
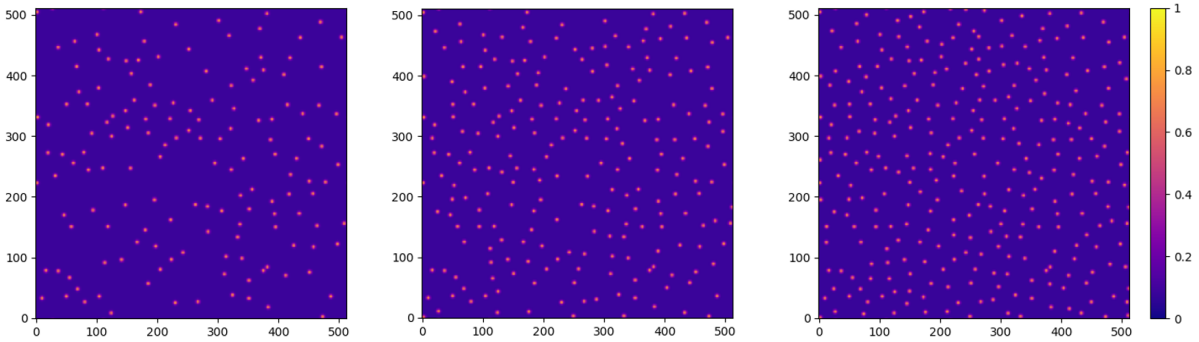


Figure 6.7 Distribution des surfaces des cellules de Voronoï normalisées **a** après un pas de temps **b** pour des temps supérieurs à 2000 pas de temps. L'organisation induite par la distance d'exclusion donne une distribution monodisperse alors que sans distance d'exclusion on retrouve la distribution attendue pour une loi de Poisson. Après quelques pas de temps, les trois cas évoluent vers une même distribution et le système devient autosimilaire.

6.2.3 Impact de la densité

Lorsqu'on a regardé l'impact de l'organisation spatiale initiale, au paragraphe précédent, on a conservé la même distance moyenne entre les germes ($L_{moy.}(100dt) \sim 60$ px). En modifiant la densité, le nombre de germes initial N_0, on peut s'intéresser à un système plus densément peuplé de gouttes comme illustré Figure 6.8.

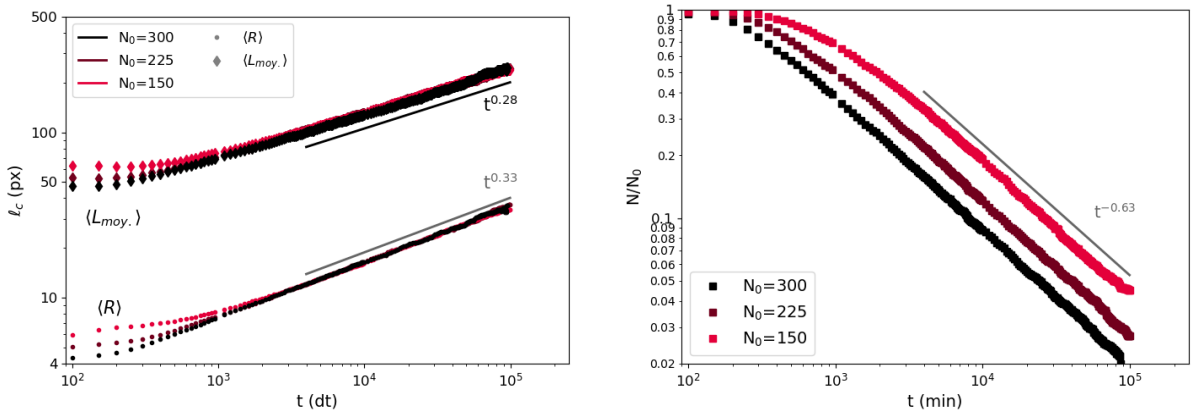


a $N_0 = 150$ **b** $N_0 = 225$ **c** $N_0 = 300$

Figure 6.8 Carte de concentration à $t = 0$ pour trois densités de germes initiales dans une boîte 512 × 512 px.

On retrouve encore une fois un régime transitoire avant que les tailles caractéristiques ne se superposent et suivent la loi de puissance théorique LSW attendue (Fig. 6.9). Initialement les germes grossissent rapidement lorsque leurs voisins sont éloignés ($N_0 = 150$), car ils sont entourés d'un gros réservoir de matière et sont nourris par le gradient dû à la sursaturation de la matrice. Les gouttes sont alors plus grosses que dans le cas de germes denses, le système met plus de temps à atteindre le régime permanent puisque la distance entre gouttes est plus grande à parcourir. Cependant la distance moyenne entre gouttes $L_{moy.}$ devient identique pour les trois simulations

après ce régime transitoire. On peut estimer le temps caractéristique de diffusion entre gouttes $\tau_{diff.} = \dfrac{L^2}{D} \sim 300$ dt avec $L \simeq 50$ px initialement et $D = 8$ px^2/dt. Ainsi pour $t < \tau_{diff.}$ les germes s'équilibrent avec la matrice mais il n'y a pas encore d'échange entre gouttes : c'est le régime transitoire.



a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

Figure 6.9 Cinétique de croissance de gouttes dans une boîte 512 x 512 avec conditions bipériodiques pour trois densités de germes initiales **a** tailles caractéristiques et **b** nombre de gouttes. On choisira la densité $N_1 = 150$ dans la suite, les droites correspondent à l'ajustement de ce cas.

On en conclut que la répartition initiale peut induire des ralentissements dans le régime transitoire lorsque la distance moyenne augmente ou lorsque la distribution des distances aux plus proches voisins est homogène, c'est-à-dire lorsque les gradients sont faibles. Hors de ce régime transitoire ($t > 5.10^3$ dt), l'état initial n'a plus d'impact sur la cinétique et on retrouve un régime « universel ». C'est ce qu'on attendait d'après la théorie LSW [157] et les travaux de Voorhees [233], Marqusee [200], Marsh [234] et Bassereau [235].

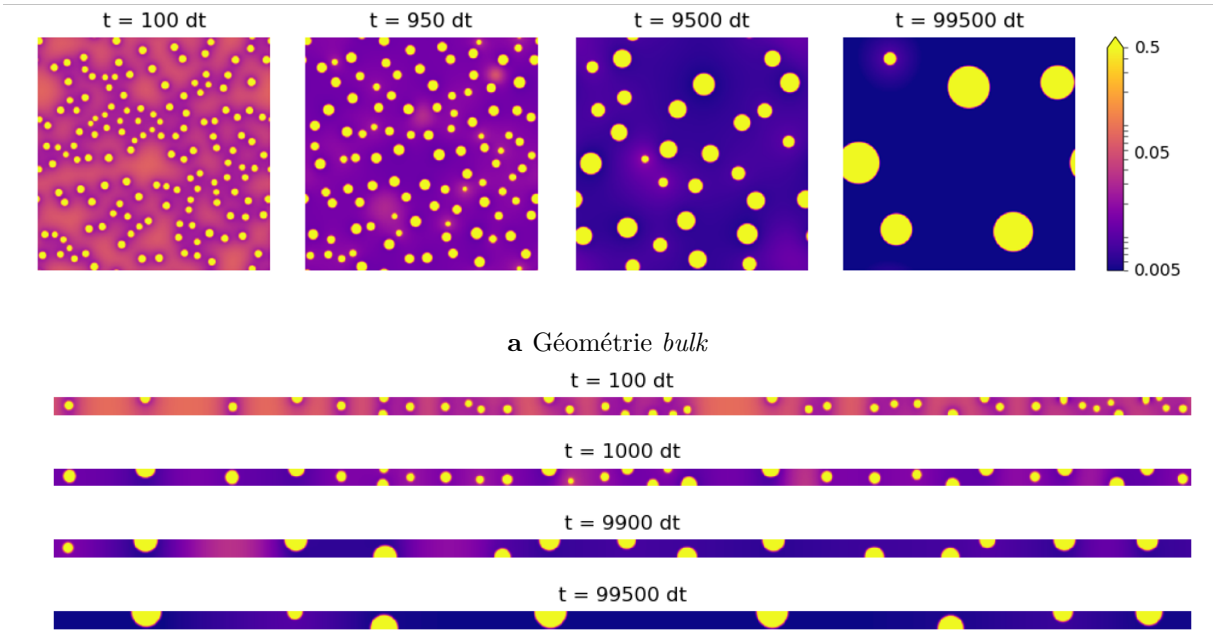
6.3 Effet de confinement

6.3.1 Géométrie bulk et couche mince

Pour étudier l'effet du confinement, on choisit un ensemble de paramètres initiaux fixes [(7)] et on ne change que le rapport d'aspect de la boîte. De plus comme expliqué précédemment, on utilise des conditions de flux nul pour les interfaces haut et bas pour modéliser un système confiné dans le cas des couches minces. La référence *bulk* est la même que dans la section précédente, et on conserve des conditions double-périodiques.

La Figure 6.10 illustre l'évolution du système au cours du temps pour la géométrie *bulk* et la géométrie couche mince la plus confinée, épaisseur de 32 px (les autres épaisseurs 48 px et 64 px sont données en en Annexes D.2). Comme les boîtes sont très larges on ne représente que 32 × 2048 px sur le Figure 6.10b. Dans les deux cas, on voit que le nombre de gouttes diminue

[(7)] Le volume total $V = 2^{18}$, la concentration moyenne $c_{moy.} = 0{,}1$, le nombre de germes $N_0 = 150$, la distance d'exclusion entre germes $L_{excl.} = 20$ px, la forme des germes g3, la nucléation homogène aléatoire, on peut retrouver toutes ces caractéristique dans le Tableau D.1.



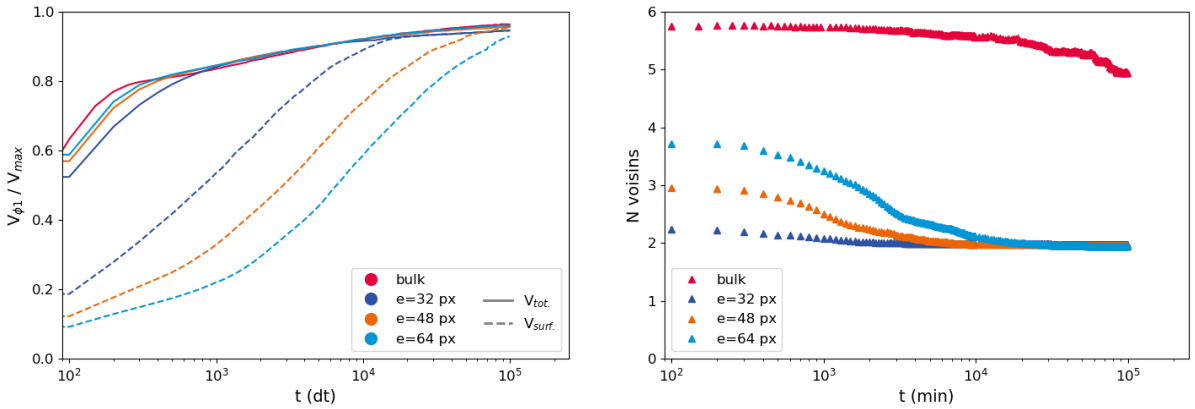
a Géométrie *bulk*

b Géométrie couche mince

Figure 6.10 Répartition de la concentration pour 4 temps répartis sur une échelle logarithmique proches de 10^2 dt, 10^3 dt, 10^4 dt et 10^5 dt. La phase φ_1 (jaune) constitue les gouttes, pour $c > 0{,}5$, dans une matrice φ_0 (violet), le gradient de couleur est aussi en échelle log valable pour les Figures **a** et **b**.

au cours du temps ce qui permet de réduire les interfaces et fait grossir les objets restants. On remarque pour la couche mince que la proportion de gouttes en surface (haut ou bas) augmente au cours du temps. En effet, comme il n'y a pas de condition de mouillage préférentiel, lorsqu'une goutte atteint la surface elle va changer de géométrie et devenir hémisphérique avec un angle de 90°. Ainsi pour un même volume, une goutte ne touchant pas les bords de la couche a une courbure plus grande qu'une goutte en surface : elle sera moins stable et finira par disparaître au profit des gouttes de surface. On notera qu'il n'est pas possible d'étudier des temps plus longs que 10^5 dt en 2D pour cette épaisseur, car si les plus grosses gouttes du système mûrissent encore, elles vont toucher l'autre interface et former des cylindres. Or si des cylindres se forment, leur courbure devient rapidement nulle et isole des sections de la matrice 2D, modifiant profondément le mûrissement, voire le stoppant si deux surfaces planes se font face.

On remarque de plus que la concentration dans la matrice, phase φ_0, se rapproche de la concentration d'équilibre $c = 0$ (voir couleur Figure 6.10a et b). On peut suivre quantitativement sur la Figure 6.11a la quantité de matière contenue dans les gouttes (normalisée par la quantité de matière maximale $V_{max} = c_{moy} \times V$). C'est à dire que dans les premières décades de temps du régime transitoire, les compositions ne sont pas encore à l'équilibre. Le fait que la totalité de la matière ne soit pas dans les gouttes à l'état final ($\frac{V_{\varphi 1}}{V_{max}} \neq 1$) signifie qu'il existe toujours une surconcentration dans la matrice liée à la courbure des interfaces. On trace également sur la même figure, la quantité de matière contenue dans les gouttes touchant la surface (traits pointillés), ainsi pour l'épaisseur 32 px toutes les gouttes sont en surface à partir de $t \sim 2.10^4$ dt. De manière intuitive cet état « final » n'est atteint que plus tard lorsque l'épaisseur de la couche est plus grande.



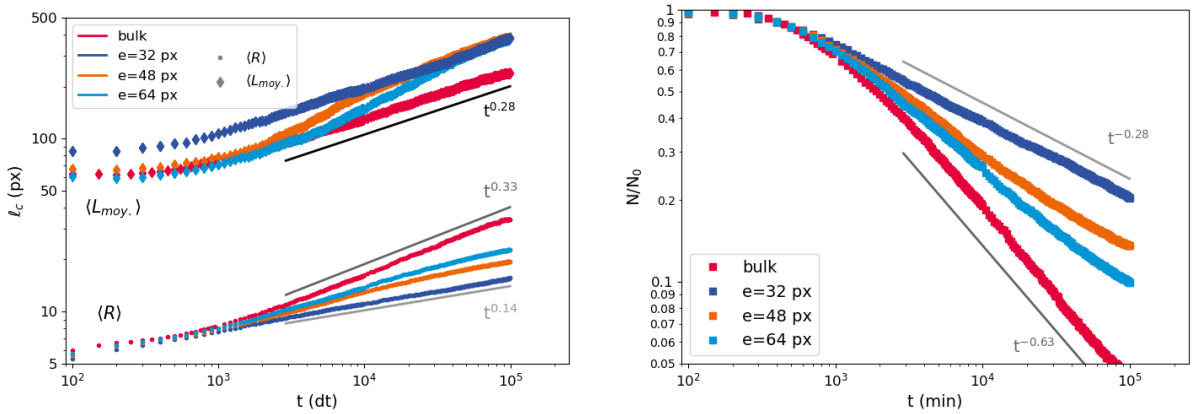
a $V_{\varphi 1} = f(t)$ **b** $N_{voisin} = f(t)$

Figure 6.11 Évolution temporelle pour trois épaisseurs avec des conditions de flux nul, et la référence du cas *bulk* en conditions bipériodiques de : **a** volume de la phase φ_1 contenue dans les gouttes (plein) et dans les gouttes de surface seulement (pointillé) **b** nombre moyen de voisins. On constate l'évolution de la géométrie de l'intérieur de la couche avec plusieurs voisins, vers seulement 2 voisins, puis la localisation des gouttes en surface.

La Figure 6.12 présente **la cinétique** des différentes grandeurs caractéristiques mesurées. On remarque un fort impact du confinement après le régime transitoire. La taille des gouttes suit toujours une loi de puissance $\langle R \rangle \sim t^{\alpha}$ mais dont l'exposant apparent α augmente avec l'épaisseur. On trouve $\alpha \sim 0{,}14$ pour l'épaisseur la plus faible puis une variation continue vers 0,33 l'exposant du cas *bulk*. On trouve les mêmes variations en suivant le nombre de gouttes $\frac{N}{N_0} \sim t^{\xi}$ où $\xi \simeq -2\alpha$. Cependant en s'intéressant à la distance moyenne entre gouttes $\langle L_{moy.} \rangle$ on voit que la couche mince $e = 32$ px (Fig. 6.12a bleu foncé) et le cas *bulk* (rouge) ont le même comportement bien que les gouttes soient plus espacées en couche mince. Les deux couches plus épaisses $e = 48$ px et $e = 64$ px commencent par suivre l'évolution du *bulk* puis après un transitoire rejoignent la courbe de la couche mince la plus confinée (en $t_{48} \simeq 10^4$ et $t_{64} \simeq 3.10^4$). A la lumière de la Figure 6.11b, qui permet de suivre le nombre de voisins moyen au cours du temps, on voit que les temps t_{48} et t_{64} correspondent aux moment où les gouttes ne possèdent en moyenne plus que 2 voisins et non aux instants où toutes les gouttes sont en surface (plus tardifs).

Densité en milieu confiné

De manière similaire à la section 6.2.3 où les conditions initiales dans le volume ont été étudiées, on peut s'intéresser à l'effet des paramètres initiaux pour les géométries confinées. En particulier, on a voulu vérifier que l'impact de la densité initiale de germes n'avait d'effet que sur le régime transitoire. On trouvera en Annexe les Figures D.4 et D.5 correspondant aux trois densités initiales $N_0 = 150$, $N_0 = 225$ et $N_0 = 300$ pour une couche d'épaisseur $e = 32$ px. Ces simulations confirment un ralentissement de la cinétique de croissance uniquement lors du régime transitoire, lorsque la densité initiale est faible, donc lorsque la distance entre gouttes est grande.



a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

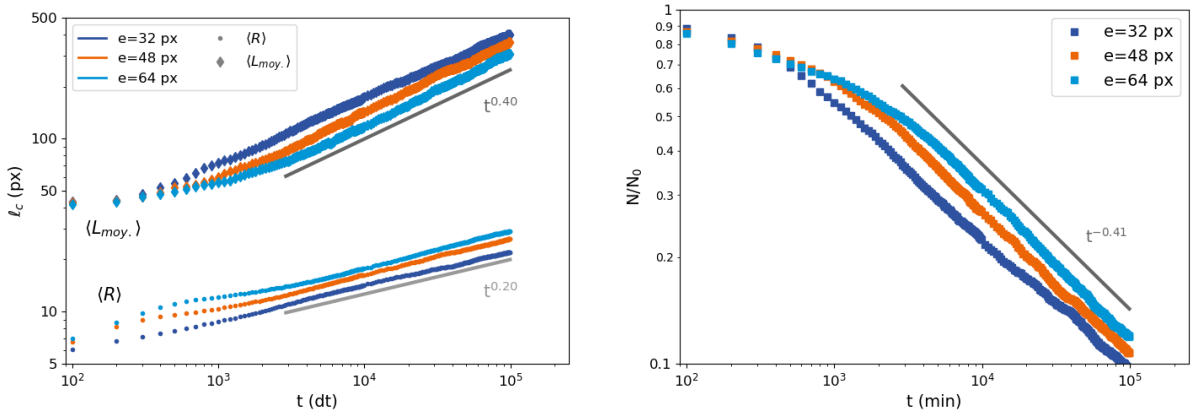
Figure 6.12 Cinétique de croissance de gouttes pour trois épaisseurs avec des conditions de flux nul, et la référence du cas *bulk* en conditions bipériodiques **a** tailles latérales **b** nombre de gouttes. Les droites correspondent à l'ajustement des simulations des cas extrêmes (Rouge ou Bleu). On observe un ralentissement de la cinétique avec le confinement.

6.3.2 Nucléation hétérogène

Pour s'affranchir du changement de géométrie, c'est-à-dire de la diminution du nombre de voisins et de la stabilisation des gouttes en surface, on peut étudier un cas de nucléation hétérogène. On place directement les germes à la surface supérieure de la couche mince, comme dans les images données Figure D.3 en Annexes. Ce cas est d'autant plus intéressant que les couches minces de verres étudiées au Chapitre 4 présentent justement une nucléation hétérogène avec des objets affleurant la surface, dès les premiers instants accessibles expérimentalement. Pour se rapprocher des échantillons réels on choisit exceptionnellement de travailler avec des boîtes de simulation de surface constante Ny plutôt qu'un volume V constant. En effet pour un échantillon réel lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente, la quantité de matière totale augmente également. Ainsi on fixe $Ny = 4096$ px et on fait varier N_x entre 32 px et 64 px. Comme tous les autres paramètres d'initialisation sont identiques pour les trois simulations, les germes sont placés exactement au même endroit, mais la surconcentration environnante est légèrement inférieure pour les couches épaisses.

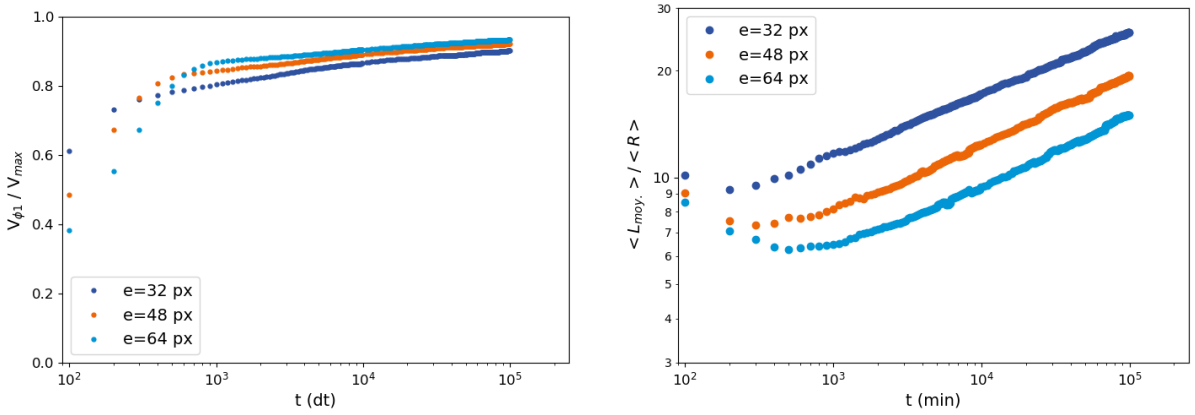
Aux temps courts, les germes commencent par grossir grâce à la diffusion de matière contenue dans la matrice. Les germes des couches épaisses grossissent plus que les autres (Fig. 6.14a), ils deviennent plus larges et donc la distance entre le bord des gouttes est réduite. En plus du mûrissement on peut observer de la coalescence car la densité de gouttes en surface est très grande. La Figure 6.13 montre qu'après le régime transitoire les trois simulations suivent la même loi de puissance $\langle R \rangle \sim t^{0,2}$ pour la taille des gouttes, toujours $\frac{N}{N_0} \sim t^{\xi}$ avec $\xi \simeq -2\alpha$ pour la densité d'objets et $\langle L_{moy.} \rangle \sim t^{\beta}$ avec cette fois $\xi \simeq 2\alpha = 0,4$.

Comme la quantité de matière est plus importante pour les couches les plus épaisses, les gouttes sont à la fois plus grosses et plus nombreuses. Ce n'est pas ce qui avait été observé expérimentalement dans les Figures 5.11 et 5.12 du chapitre précédent où les gouttes sont les plus grosses pour l'épaisseur de 200 nm mais la densité y est plus faible. Il est possible que le processus de nucléation, qui est plus complexe que l'initialisation simple que nous utilisons ici, varie aussi avec l'épaisseur. Ces simulations permettent de mettre en évidence à la fois l'impact du confinement



a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

Figure 6.13 Cinétique de croissance de gouttes situées en surface pour trois épaisseurs, avec conditions de flux nul **a** tailles caractéristiques latérales **b** nombre de gouttes. Les droites correspondent à l'ajustement du cas $e = 48$ px. On observe la même cinétique lente liée au confinement pour les trois épaisseurs, après un transitoire où les gouttes des couches les plus épaisses ont grossi plus vite.



a $V_{\varphi 1} = f(t)$ **b** $L_{moy.}/R = f(t)$

Figure 6.14 Cinétique de croissance de gouttes situées en surface pour trois épaisseurs, avec conditions de flux nul **a** volume de la phase φ_1 contenue dans les gouttes **b** ratio L/R. Le système met un peu plus de temps à atteindre son régime permanent lorsque l'épaisseur augmente, car contrairement aux cas précédents le volume total du système augmente aussi.

sur la cinétique, on retrouve une loi de puissance en $\langle R \rangle \sim t^{0,2}$ pour les 3 épaisseurs testées, mais aussi l'effet de la variation de l'épaisseur sur la taille des gouttes.

Pour finir on peut s'intéresser à la forme de la distribution de taille d'objets (Fig.6.15) comme nous l'avons fait expérimentalement dans la Figure 5.7. Initialement la forme de cette distribution est identique que ce soit pour les germes hémisphériques en milieu confiné ou les germes sphériques de la référence *bulk*. Une fois le régime permanent atteint, $t > 10^4$ dt, la distribution est autosimilaire. Les distributions pour les trois épaisseurs des couches minces sont les mêmes et semblent plus resserrées que dans le cas *bulk*. Elles sont proches de la distribution donnée par la loi LSW [157,158] contrairement aux données expérimentales où la distribution est plus large

et suit le modèle de Marder [202].

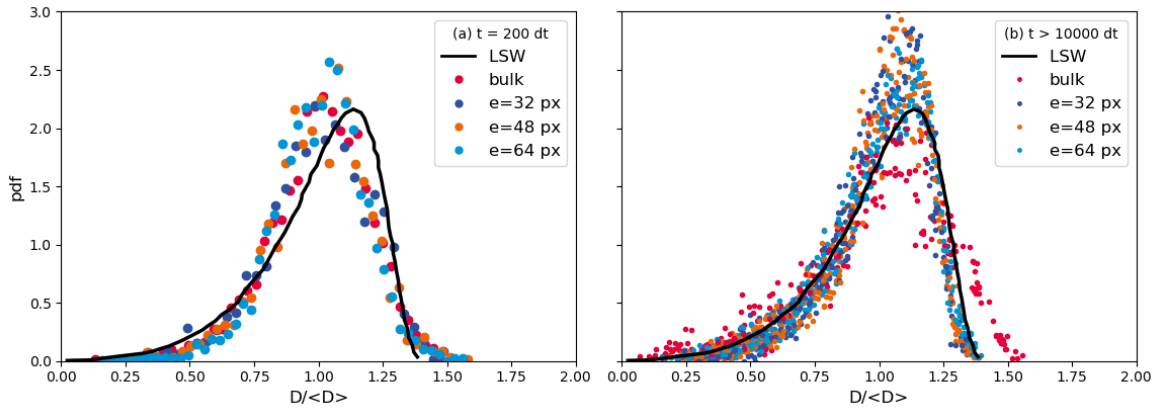


Figure 6.15 Distribution tailles de gouttes normalisées **a** après 200 pas de temps **b** pour des temps supérieurs à 10 000 pas de temps. Les distributions initiales sont identiques, elles deviennent autosimilaires après le régime transitoire. On remarque que la distribution en couches minces est plus proche de la distribution LSW que le cas *bulk*.

6.4 Modèle et perspectives

Les simulations 2D précédentes ont permis d'étudier la cinétique de mûrissement lors de la séparation de phase en morphologie gouttelettes. L'effet géométrique du confinement, sans mouillage préférentiel ni possibilité de perte de matière, a pu être mis en évidence : **il existe un ralentissement de la cinétique de croissance en géométrie confinée**. Cette section propose un argument simple basé sur la conservation de la matière pour rationaliser cette observation.

Théoriquement les modèles comme celui de Marder [202] supposent que la distance L entre les gouttes est proportionnelle à R. Comme nous l'avons vu dans les simulations Figures 6.12a, 6.13a et D.4a, en milieu confiné (appelé 1D+1) on semble plutôt avoir $L \sim R^2$. A l'échelle d'une goutte, on considère que sa variation de volume $\frac{dV}{dt}$ est équilibrée par le flux J vers les gouttes voisines. Dans le cas d'une évolution quasistatique, on exprime J en fonction du coefficient de diffusion D de la surface traversée S et du gradient de concentration $\delta c/L$ dans l'équation (6.7).

$$\frac{dV}{dt} = -DS\frac{\delta c}{L} \tag{6.7}$$

On cherche à exprimer cette équation en fonction de R et on généralise le problème en posant n la dimension de l'espace. 4 cas sont alors possibles, les cas *bulk* 2D et 3D et les cas en géométrie confinée pour une couche mince d'épaisseur h, appelés 1D+1 et 2D+1. Dans les cas *bulk*, on relie L et R par conservation de la quantité de matière ρ dans un volume propre autour de la goutte comme $\rho = \frac{R^n}{L^n} = cst$ d'où $L \sim R$. En géométries confinées, le gradient de concentration n'est plus isotrope mais quasi-horizontal comme illustré Figure 6.16 lors de la disparition d'une goutte. Ainsi, à la fois la distance entre gouttes L, et la surface traversée par le flux $S = hL^{n-2}$, s'expriment différemment. Le volume concerné n'est plus isotrope et la conservation donne $\rho = \frac{R^n}{hL^{n-1}} = cst$ soit $L \sim R^{\frac{n}{n-1}}$. On obtient donc deux équations différentes à partir de (6.7) pour les cas *bulk* (6.8) et confiné (6.9).

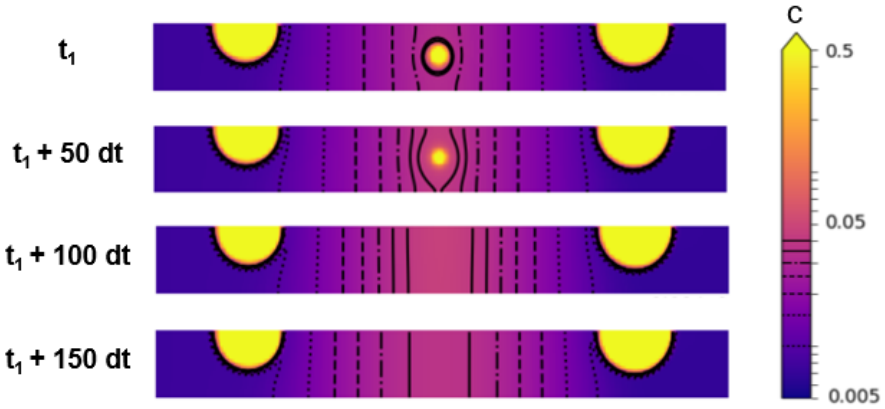


Figure 6.16 Disparition d'une petite goutte sphérique à l'intérieur de la couche par diffusion vers deux gouttes plus grosses situées en surface. Les contours correspondent aux isoconcentrations entre 0,010 et 0,045 par pas de 0,005 comme indiqué dans la barre d'échelle. Le flux en géométrie confinée est linéaire.

$$\textbf{Cas } \textit{bulk} \textbf{ :} \quad \frac{d(R^n)}{dt} = -D \times R^{n-1} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{R} \tag{6.8}$$

$$R^2 dR = dt$$

$$R \sim t^{\frac{1}{3}}$$

$$\textbf{Cas confiné :} \quad \frac{d(R^n)}{dt} = -D \times hL^{n-2} \times \frac{1}{R} \times \frac{1}{L} \tag{6.9}$$

$$\frac{d(R^n)}{dt} = -D \times h^{\frac{1}{n-1}} R^{\frac{n(n-2)}{n-1}} \times \frac{1}{R} \times \frac{h^{\frac{1}{n-1}}}{R^{\frac{n}{n-1}}}$$

$$R^{\frac{2n}{n-1}} dR = h^{\frac{2}{n-1}} dt$$

$$\text{pour n} = 2 : R^4 dR = h^2 dt$$

$$R \sim t^{\frac{1}{5}}$$

$$\text{pour n} = 3 : R^3 dR = h dt$$

$$R \sim t^{\frac{1}{4}}$$

Pour une lecture explicite des différents cas on trouvera dans le Tableau 6.1 toutes les grandeurs nécessaires pour le calcul de l'équation (6.7) et les exposants finaux après intégration, pour R mais aussi L et N. Ainsi, pour une géométrie 2D confinée (1D+1) on trouve $R \sim t^{\frac{1}{5}}$, plus lent que si on considérait pour le même le cas L proportionnel à R qui donnerait $R \sim t^{\frac{1}{4}}$. Si on extrapole cette logique au cas 3D confiné (2D+1), c'est à dire à la croissance d'objets 3D dans un milieu 3D confiné, on obtient $R \sim t^{\frac{1}{4}}$ qui est inférieur à l'exposant 1/3 attendu en *bulk*. Bien qu'on ait estimé ici les variations du champ de concentration en $\delta c/L$, le champ diffusif bidimensionnel contient une correction logarithmique en $\ln\left(\frac{L}{R}\right)$ qui donnerait un exposant apparent un peu plus faible.

Cas	Forme	n	V	S	L	δc	$R(t) \sim t^{\alpha}$	$L(t) \sim t^{\beta}$	$N(t) \sim t^{\xi}$
3D	sphère	3	R^3	R^2	R	$\frac{1}{R}$	1/3 soit 0,33	0,33	-1
2D+1	sphère	3	R^3	hL	$R^{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{R}$	1/4 soit 0,25	0,38	-0,75
2D	disque	2	R^2	R	R	$\frac{1}{R}$	1/3 soit 0,33	0,33	-0,66
1D+1	disque	2	R^2	h	R^2	$\frac{1}{R}$	1/5 soit 0,20	0,40	-0,40

Table 6.1 Expressions des grandeurs intervenant dans l'équation (6.7) en fonction de R le rayon des objets et h l'épaisseur du système, pour différents cas : 3D, 2D+1 (3D confiné), 2D et 1D+1 (2D confiné). Après intégration des expressions (6.8) ou (6.9) respectivement, on obtient la valeur des exposants α, β et ξ régissant la cinétique de R, L et N.

Ce modèle retrouve bien l'exposant 1/3 de croissance diffusive d'objets en géométries 3D et 2D classiques. Pour le cas 1D+1 correspondant aux simulations de ce chapitre l'exposant 0,2 correspond très bien au cas de nucléation hétérogène présenté section 6.3.2, c'est à dire au cas où il n'y a pas de changement de géométrie au cours du mûrissement. Pour vérifier l'exposant prévu pour le cas 2D+1, des simulations 3D sont en cours au laboratoire PMC grâce à la collaboration d'Hervé Henry. C'est ce cas qui devrait s'appliquer aussi aux expériences du chapitre 5. Cependant l'exposant expérimental $\alpha_{exp} = 0{,}17$ est encore plus faible que le $\alpha_{th.} = 0{,}25$ calculé ici. L'autre différence majeure est le rapport entre la taille des objets et leur distance qui était $\langle L_{moy.} \rangle \sim \langle R \rangle$, soit $L/R = cst$ expérimentalement, alors que ce modèle prévoit plutôt $\langle L_{moy.} \rangle \sim \langle R \rangle^{\frac{3}{2}}$ en géométrie 2D+1, soit $L/R \sim t^{0{,}12}$.

Ce modèle, uniquement géométrique met donc en évidence un régime permanent de diffusion plus lent dû au confinement. On ne considère ici qu'une seule goutte dans l'épaisseur de la couche, il serait intéressant d'étendre ce modèle à un cas semi-confiné où plusieurs gouttes seraient présentes initialement (voir couches minces 48 px et 64 px Figures 6.12 et 6.11). Pour raffiner les simulations d'autres effets liés aux interfaces, comme le mouillage ou l'asymétrie des surfaces haut et bas, pourraient être ajoutés. En particulier il était prévu d'implémenter dans le code un potentiel d'interaction en $V_0 \exp\left(\frac{-x}{d_0}\right)$ où V_0 permet de régler l'intensité de l'affinité avec l'extérieur et d_0 la distance sur laquelle la présence de la surface est ressentie. De plus une modification de la composition moyenne au cours du temps, modélisant soit l'évaporation d'un composé vers l'extérieur soit la diffusion d'un constituant dans le substrat, pourrait induire un ralentissement encore plus important.

En résumé

Des expériences numériques de séparation de phase de types nucléation-croissance ont été faites pour étudier la cinétique de mûrissement de gouttes en milieu confiné. On utilise des simulations 2D, ayant pour seul ingrédient physique la diffusion suivant le modèle de Cahn-Hilliard. Le traitement de données par segmentation des objets permet de suivre l'évolution au cours du temps de la taille des gouttes, mais aussi de la distance entre gouttes et du nombre de voisins

Pour des boîtes de 512×512 px et des conditions bipériodiques, on retrouve la cinétique de croissance théorique attendue en géométrie *bulk* 2D. La loi de puissance en $t^{\frac{1}{3}}$ est retrouvée après un régime transitoire quelle que soit la forme initiale des germes introduits, leur densité et leur répartition latérale.

Le confinement est modélisé en changeant le rapport d'aspect de la boîte ainsi qu'en modifiant les conditions aux limites (haut et bas) pour des conditions de flux nul. Dans cette géométrie 1D+1, on observe un ralentissement de la loi de puissance quel que soit le type de nucléation (homogène, dans la couche, ou hétérogène, en surface) et ce pour plusieurs épaisseurs. L'étude du cas de nucléation homogène semble indiquer une transition pour les couches les plus épaisses, d'un régime diffusif initial semblable au cas *bulk*, vers un régime diffusif confiné lorsque le nombre de voisins diminue.

On propose finalement un modèle géométrique simple qui permet de retrouver une croissance en lois de puissance avec l'exposant 1/3 connu pour les cas 2D et 3D. Il explique également le ralentissement observé dans le cas 1D+1 des simulations ce qui met en évidence l'effet du confinement sur la diffusion. Il reste que dans le cas 2D+1, correspondant aux couches minces de verre étudiées dans cette thèse, ce modèle prédit un exposant 1/4, plus élevé que nos observations expérimentales. De plus, la relation $L \nsim R$ qui est à la base de ce modèle n'est pas observé dans les images MEB.

Finalement on en déduit d'une part qu'il est nécessaire d'explorer le rôle d'ingrédients physiques supplémentaires comme le mouillage des interfaces et la modification de la composition moyenne au cours du temps (dilution, évaporation) pour expliquer la faible loi de puissance apparente expérimentalement. D'autre part, bien que les cas 2D et 3D aboutissent aux mêmes cinétiques, on remarque que les cas confinés (1D+1 et 2D+1) ont des comportements différents. Il est donc nécessaire de prendre les résultats de simulations purement 2D avec précaution et de valider les tendances par des simulations 3D pour étudier les effets de confinement.

Chapitre 7

Cinétique de séparation de phase spinodale, observations expérimentales

Il est possible d'obtenir de la séparation de phase spinodale dans notre système expérimental de couches minces de verre, comme présenté brièvement dans le Chapitre 3. La décomposition spinodale donne classiquement une morphologie avec deux phases percolantes interconnectées en 3D, et se retrouve ici en géométrie 2D ultra-confinée sous forme de réseau d'une phase percolante aux premiers instants. Ce réseau est constitué du verre riche en baryum qui est le plus fluide, les ponts liquides vont donc croître au cours du temps afin de minimiser l'énergie d'interface totale. La cinétique de ce mûrissement s'avère hydrodynamique et ce jusqu'à fragmentation de la phase fluide. On s'intéressera non seulement aux tailles latérales mais aussi à la surface libre de la couche mince qui se déforme, induisant une rugosité de surface. Ces aspérités variables donnent un aspect diffusant qui sera caractérisé optiquement par gonio-spectrophotomètrie, sur des échantillons avec substrats transparents. Pour étudier le système dans son intégralité, on couplera des mesures MEB et AFM afin de quantifier à la fois les distances latérales et la rugosité par traitement d'image.

Sommaire du chapitre

7.1 Traitement d'image 118
7.1.1 MEB et longueurs caractéristiques latérales 118
7.1.2 AFM et outils statistiques 122
7.2 Cinétique de mûrissement spinodal en couche mince 128
7.2.1 Croissance de la taille caractéristique : régime hydrodynamique 128
7.2.2 Fragmentation 129
7.3 Surfaces rugueuses spinodales 130
7.3.1 Rugosité 130
7.3.2 Impact de l'épaisseur 134
7.3.3 Réponse optique 136

7.1 Traitement d'image

Une très grande partie du travail expérimental a été réalisée par Louise Daugas lors de son stage de M2 au laboratoire SVI. Grâce à sa rigueur et son efficacité, les échantillons ont pu être réutilisés et les nombreuses acquisitions MEB comme AFM ont permis un traitement d'image approfondi.

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont des couches minces de verre SiO_2-BaO-B_2O_3 déposées sur substrat de silicium (ou de silice amorphe transparente pour les mesures optiques section 7.3.3). Comme décrit au Chapitre 3 la composition B est obtenue par pulvérisation cathodique magnétron d'une épaisseur de verre e comprise entre 50 et 200 nm, protégée par 10 nm additionnels de SiO_2. De la séparation de phase de type spinodale est observée après traitement thermique à 650 ˚C (voir 3.3.2) donnant des **morphologies interconnectées**. On cherche à caractériser par imagerie MEB et AFM l'évolution de ces structures au cours du temps. Contrairement au cas des gouttelettes étudié jusqu'ici, où le rayon R et la distance entre gouttes L s'imposent naturellement comme tailles caractéristiques latérales, il est nécessaire de définir d'autres grandeurs pour la morphologie spinodale.

D'une part, on détaillera le processus de traitement d'images **MEB** en définissant les **grandeurs pertinentes** pour décrire des géométries vermiculaires (*wormlike*). Le type d'image à analyser est un réseau de phase blanche initialement percolante (verre riche en baryum) sur fond noir (verre riche en silice) qui peut se fragmenter en gouttes discontinues au cours du temps. A la différence du traitement d'images mis en place Chapitre 5 pour les gouttes de l'ordre de 10-100 nm, les tailles caractéristiques du système sont plus grandes, entre 50 et 500 nm, donc la résolution du détecteur d'électrons rétrodiffusés permettant le contraste chimique est suffisante (Section 2.2.1). En plus des images à grossissements fixes prises pour comparaison entre séries, le script fait des moyennes sur un ensemble de 10 images à un grossissement adapté.

D'autre part, on présentera plusieurs grandeurs qu'il est possible de quantifier à partir d'images **AFM**. On prendra dans cette partie l'exemple d'un même échantillon pour illustrer la richesse des informations contenues dans ces mesures, qui sont souvent réduites à la rugosité moyenne RMS pour ce genre d'échantillons. On s'intéressera en particulier à la forme des distributions de hauteurs, à la longueur de corrélation, aux fréquences spatiales, à la courbure et à l'indice de forme. Pour chaque échantillon, une image AFM est faite à 3 grossissements différents, dont la largeur varie entre 5 μm et 40 μm, de résolution 512×512 px. Le temps d'acquisition étant de 15 min pour avoir un profil fiable, une seule image au grossissement le plus adapté est utilisée pour l'analyse.

7.1.1 MEB et longueurs caractéristiques latérales

Segmentation

L'objectif étant de quantifier les tailles caractéristiques de la phase riche en baryum, blanche sur les images MEB, on commence par identifier automatiquement pour chaque pixel s'il appartient à la phase blanche ou à la phase noire (riche en silice). La section 5.1.1 présente le principe de la segmentation plus en détails mais les images étant ici d'une très bonne qualité, on choisit simplement après une étape de débruitage (Fig. 7.1b) d'effectuer une binarisation classique par seuillage (Fig. 7.1c). On utilise pour cela les fonctions du package *skimage* [211] codé en langage Python. On trouvera le script commenté en Annexe A mais également une version de démonstration utilisable en ligne sur Github *interconnected porosity 2D*. Pour plus de détails

sur les fonctions elles-mêmes, on peut se reporter à la documentation et à la galerie d'exemples sur le site scikit-image.

L'étape de débruitage sert à obtenir des plages de couleur homogènes pour faciliter le seuillage. On ajuste localement le contraste (fonction *exposure.equalize_adapthist*) puis on lisse la granulosité de l'image par une méthode de « variation totale » (fonction *restoration.denoise_tv_bregman* [212]). Ensuite, la binarisation permet de passer d'une image en niveaux de gris, valeurs de pixels entre 0 et 255, à une image binaire, uniquement de 0 pour la phase riche en silice et de 1 pour la phase riche en baryum. On détermine un seuil, c'est-à-dire une valeur de niveau de gris délimitant les deux classes de pixels. Parmi les nombreuses méthodes classiques pour calculer cette valeur, on utilise le seuillage d'Otsu qui consiste à maximiser la variance inter-classes ce qui est équivalent à minimiser la variance intra-classes [213]. Dans notre cas, le résultat n'est pas toujours satisfaisant, car le seuil est surévalué, l'utilisateur l'ajuste à la main pour chaque série d'images.

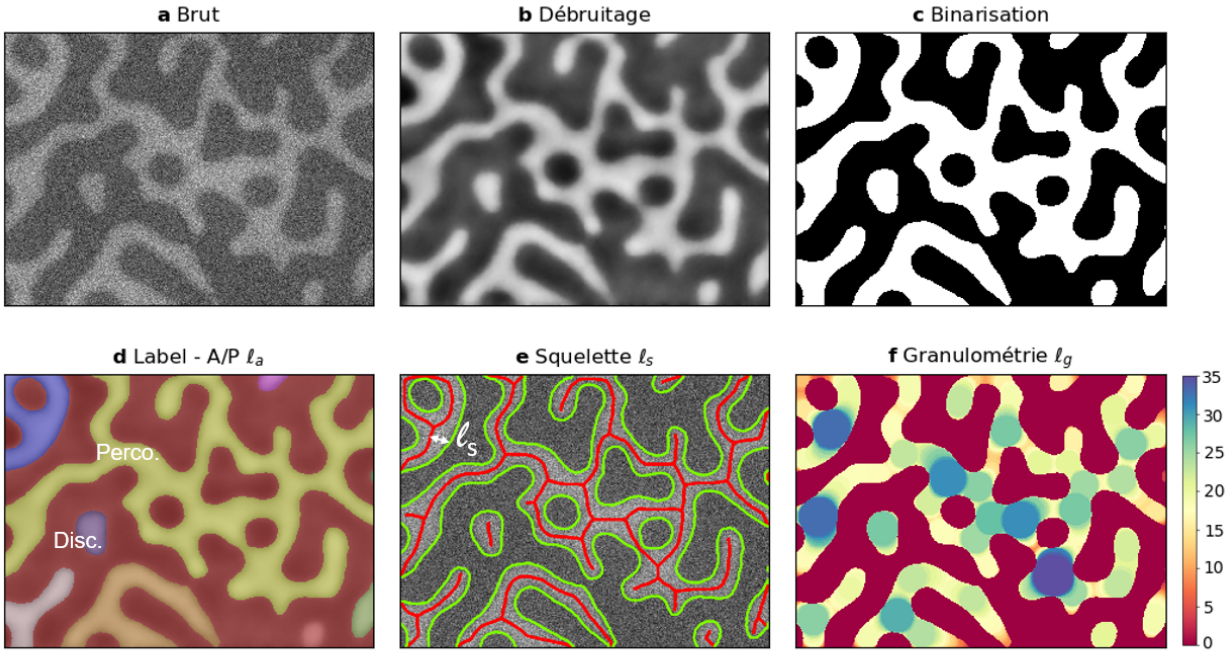


Figure 7.1 **a-b-c** Illustration des étapes de segmentation à partir d'une image MEB en contraste chimique. On définit les trois longueurs caractéristiques **d** ℓ_a à partir de l'aire et du périmètre, **e** ℓ_s à partir du squelette **f** ℓ_g par granulométrie. Ces demi-largeurs sont calculées à la fois pour les objets percolants et discontinus.

Aire et périmètre - ℓ_a

Une fois l'image segmentée, l'étape de labélisation permet d'attribuer un indice à chaque zone blanche déconnectée (Fig. 7.1d fonction *measure.label*). On peut mesurer indépendamment les propriétés de chacune des régions telles que l'aire et le périmètre (fonction *measure.regionprops*). L'analyse se concentre sur la phase blanche, φ_{Ba}, car c'est le verre avec la plus grande mobilité, celui qui se réarrange le plus et induit la rugosité (voir Fig. 7.9). Il serait intéressant de faire la même étude sur la phase φ_{Si}.

La taille caractéristique la plus évidente en 2D est le rapport entre l'aire totale de la phase blanche A divisée par son périmètre P : $\ell_a = \frac{A}{P}$. Cependant, il sera nécessaire comme nous le verrons dans la suite de discriminer les zones considérées comme « percolantes » ou « discontinues ». On considère percolantes les morphologies qui peuvent encore se réarranger topologiquement, c'est-à-dire qui comportent encore des trous, tandis qu'on considère discontinue une zone sans trou. Ces deux types de morphologie peuvent être définies par leur nombre de trous mais comme elles ont ici des surfaces très différentes ($A_{percolante} >> A_{discontinue}$), elles sont séparées manuellement sur un critère de taille par souci de simplicité. Ensuite, comme la partie discontinue s'apparente à une sphère, l'aire divisée par le périmètre est donc : $\frac{A}{P} = \frac{\pi r^2}{2\pi r} = \frac{r}{2} = \frac{d}{4}$, avec r le rayon de la sphère. La partie percolante, en revanche, s'apparente à un rectangle. On a donc $\frac{A}{P} = \frac{L.l}{2(L+l)} \simeq \frac{l}{2}$, avec L la longueur et l la largeur du rectangle, car pour un objet percolant sur toute la taille de l'image $L >> l$. On choisit donc d'appliquer un facteur 2 à la longueur caractéristique de la partie percolante pour que ces deux longueurs soient comparables (le rayon et la demi-largeur). Les moyennes sont faites sur le nombre d'objets.

$$\ell_a^{disc.} = 2\left\langle \frac{A}{P} \right\rangle \text{ et } \ell_a^{perco.} = \left\langle \frac{A}{P} \right\rangle$$

Squelette - ℓ_s

La grandeur ℓ_a reste une valeur moyenne de la demi-largeur des segments et ne permet pas d'en donner la répartition. Or nous avons vu précédemment que pour caractériser l'autosimilarité d'un système, il est important de s'intéresser à la forme des distributions. Pour une structure interconnectée, on peut établir le squelette de la phase blanche par la fonction *morphology.skeletonize* et mesurer la demi-largeur ℓ_s comme la distance minimale entre le milieu et le bord de la phase blanche. Il existe plusieurs méthodes pour réduire un objet à son squelette, la fonction utilisée ici identifie et supprime successivement les pixels du bord tout en conservant la connectivité. Ainsi, pour chaque pixel du squelette rouge sur la Figure 7.1e, on obtient une distance aux bords verts (fonction *ndimage.distance_transform_edt*) permettant une bonne statistique pour tracer des distributions.

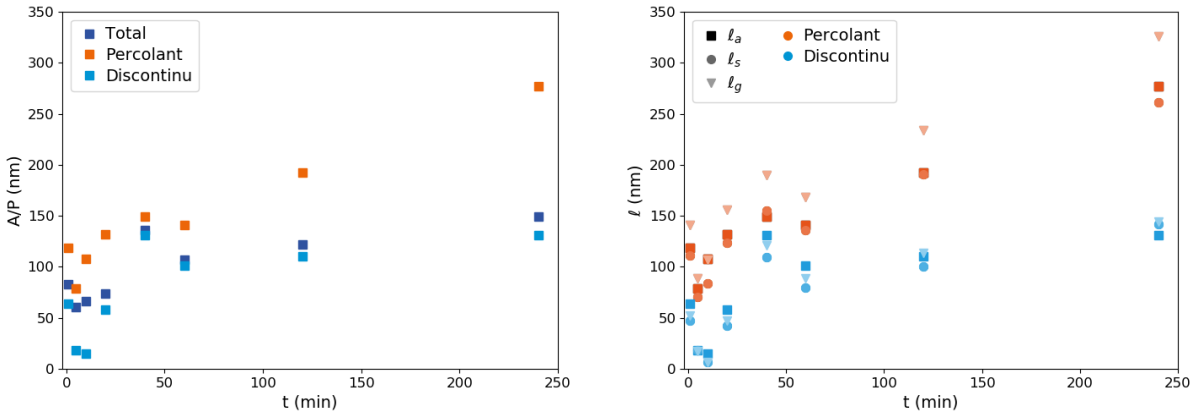
Granulométrie 2D - ℓ_g

Bien que la mesure de la demi-largeur ℓ_s apporte plus d'informations, la détermination du squelette est une étape délicate car sensible au bruit. De plus les extrémités des segments, et a fortiori les objets discontinus, sont mal représentés dans la distribution [(1)]. Pour que chaque pixel soit pris en compte, on choisit de comparer ℓ_a et ℓ_s à une nouvelle estimation par granulométrie morphologique ℓ_g [236]. Plusieurs méthodes sont possibles et on utilise ici la granulométrie dite *par ouverture*, donc des étapes d'érosion puis de dilatation. Par analogie avec la logique du tamisage, la fonction créée (*granulometry*) va successivement essayer différentes tailles de disques pour ne conserver que les plus grands. L'idée est donc de donner à chaque pixel la valeur du disque de rayon maximal inclus dans la forme auquel il appartient (Fig. 7.1f).

La Figure 7.2a illustre la nécessité de séparer le traitement des objets percolants et discontinus pour ces échantillons, car la mesure de A_{tot}/P_{tot} (bleu foncé) n'est pas représentative de l'évolution temporelle des tailles caractéristiques. De plus, une fois ces deux populations séparées, on voit sur la Figure 7.2b que les trois longueurs caractéristiques définies ici ℓ_a, ℓ_s et ℓ_g sont

(1) En effet, pour un disque parfait, quelle que soit son aire, le squelette donnera un seul pixel central alors que pour un rectangle, on obtient $(L-l)$ pixels. Ainsi, suivant leur forme, les objets discontinus risquent d'être sous représentés.

proches et représentent les mêmes variations. Les valeurs de ℓ_s sont inférieures à celles de ℓ_g pour la partie percolante principalement à cause des intersections du squelette : les croisements triples généralement larges sont sous-évalués.



a Objets percolants et discontinus

b ℓ_a, ℓ_s et ℓ_g

Figure 7.2 Comparaison des demi-largeurs des segments de la phase blanche, estimées par trois méthodes, pour une série d'échantillons de type spinodal. **a** comparaison de $\frac{A}{P} = \ell_a$ en moyennant sur tous les objets ou seulement les objets discontinus ou percolants **b** ℓ_a, ℓ_s et ℓ_g sont similaires. La série d'échantillons de composition B, d'épaisseur 200 nm, est celle de la section 7.2.1.

7.1.2 AFM et outils statistiques

Les mesures de microscopie à force atomique sont souvent utilisées qualitativement comme une technique d'imagerie, cependant il est aussi possible d'en tirer des grandeurs statistiques caractérisant quantitativement la surface. La rugosité peut s'étudier à la fois via ses fluctuations verticales, les hauteurs, et via ses corrélations spatiales. En particulier en fonction des fréquences spatiales dominantes, des surfaces de même rugosité moyenne peuvent montrer des pentes locales très différentes. La quantification de ces tailles caractéristiques est particulièrement intéressante dans le contexte de la compréhension de phénomènes physiques [137,237] ainsi que pour prédire des propriétés comme le rendu optique des surfaces rugueuses [238]. L'AFM est particulièrement adapté à l'étude de la nanorugosité. Il peut en outre être couplé à d'autres techniques comme la profilométrie mécanique ou la microscopie confocale qui permettent d'accéder à des échelles plus grandes [239].

On prendra dans cette section un échantillon de type spinodal pour illustrer les définitions des grandeurs pertinentes pour des études de mûrissement [240,241] et de propriétés optiques [238].

Correction des images

Pour obtenir des informations statistiques quantitatives, il faut que la taille de l'image L soit suffisamment grande et que le pas d'acquisition Δ soit adapté aux tailles caractéristiques ℓ_c de l'échantillon. On trouvera dans la thèse de Turbil [238] une étude numérique permettant de déterminer un protocole pour choisir la résolution des acquisitions de profils 1D et 2D. Dans le cas 2D, pour l'AFM, on retiendra qu'il est nécessaire de respecter $L \geq 45\ell_c$ pour réduire l'erreur commise sur l'estimation des tailles caractéristiques à moins de 10 %, et dans une moindre mesure $\Delta \leq \ell_c/10$. L'Annexe E.2 vérifie que les grandeurs présentées dans la suite sont assez robustes vis-à-vis de la taille latérale des images AFM.

Bien que l'acquisition d'images soit la plus rigoureuse possible [(2)], il reste nécessaire de corriger les artéfacts liés à la dérive de la pointe, à l'inclinaison des échantillons et aux effets non-linéaires des piézoélectriques.

Comme on suppose les échantillons plans, hormis leur rugosité, on devrait idéalement pouvoir corriger l'inclinaison (*tilt*) par un plan comme Figure 7.3b. Cependant, la dérive de la pointe n'est pas linéaire lors de l'acquisition, du bas de l'image vers le haut, menant à une déformation verticale. On choisit donc d'appliquer une correction ligne par ligne qui soustrait à chaque pixel la moyenne de sa ligne (Fig. 7.3c). Pour que cette correction conserve un sens physique, il faut que le motif soit aléatoire et que la largeur de l'image soit grande devant les variations latérales. Par exemple, si l'échantillon est constitué de particules ponctuelles posées sur un substrat et éloignées les unes des autres, certaines lignes traverseront une ou plusieurs particules et d'autres non : après soustraction de la moyenne le substrat sera surélevé là où il n'y a pas de particules.

[(2)] Plusieurs précautions sont prises pour obtenir des images de bonnes qualité, comparables entre elles et limiter la dérive de la pointe. (i) La vitesse de balayage est faible, de l'ordre de 20 μm/s. (ii) Le mode *soft-tapping* est réglé à 0,93 % de l'amplitude de décrochage. (iii) Une fois la pointe engagée sur la surface, on attend la stabilisation au moins 10 min. (iv) Pour des échantillons peu rugueux, une pointe neuve est placée la veille de l'acquisition car une décroissance de l'amplitude libre a été observée expérimentalement, dont l'origine structurale ou électronique n'a pas été déterminée. Cependant, cela peut mener au décrochage de la surface ou à l'impossibilité de conserver des paramètres d'acquisition constants sur les 15 min de mesure pour une même image. En laissant une nuit de stabilisation, on arrive à réduire cette vitesse de décroissance de 130 mV/h juste après un changement de pointe standard à 3 mV/h. On utilise par exemple les images de phase pour vérifier que cette décroissance reste faible au cours du temps.

Dans la suite, cette étape de moyenne ligne par ligne ne sera pas appliquée lorsqu'elle introduit plus d'artéfacts que le *tilt*.

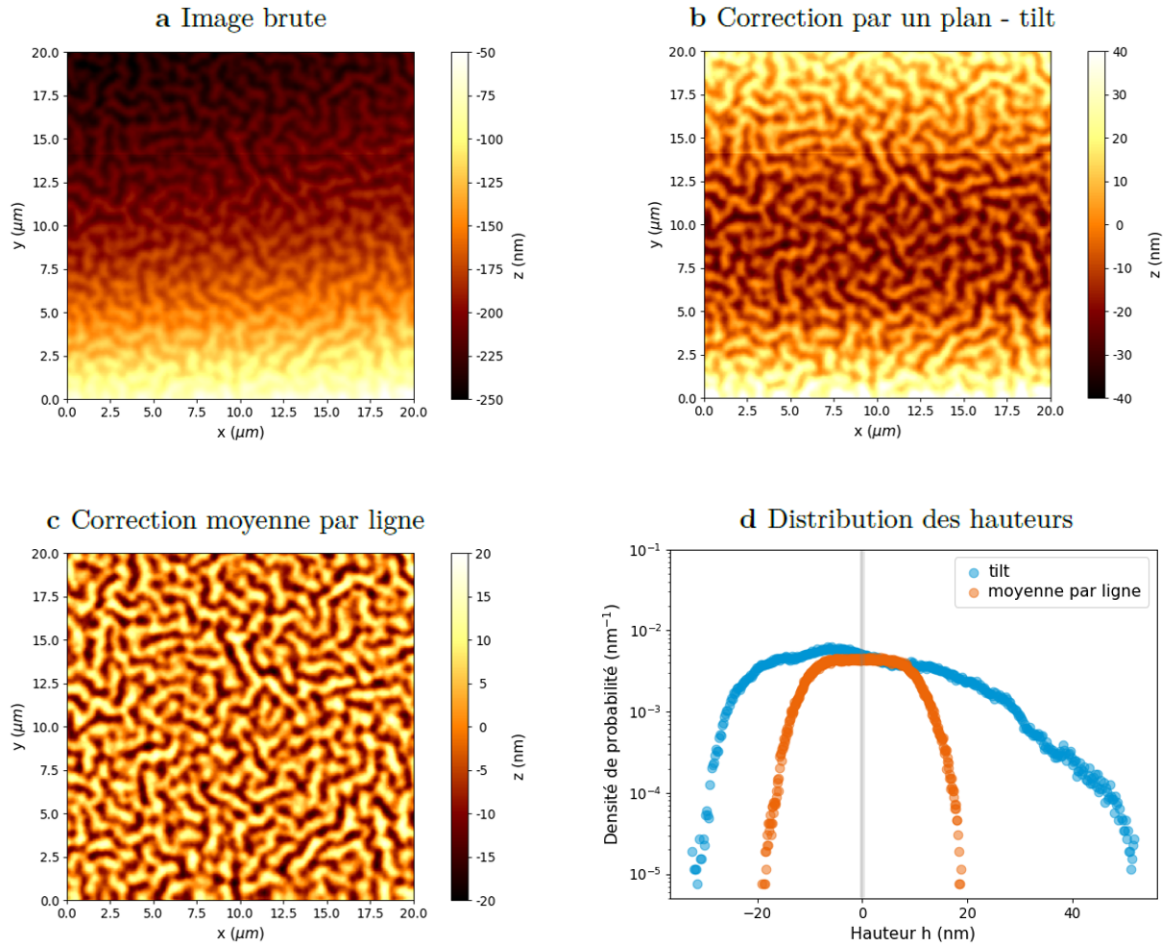


Figure 7.3 Mesures de hauteurs par AFM pour un échantillon rugueux obtenu par séparation de phase spinodale, composition B après traitement thermique de 5 min à 650 ˚C **a** Image brute **b** Image après correction par un plan **c** Image après soustraction de la moyenne ligne par ligne, l'échelle de couleur est adaptée à chaque image. **d** Distribution des hauteurs pour les cas b et c.

Il est intéressant de tracer la distribution des hauteurs h dont la forme apporte des indications sur la physique du problème. En particulier, les surfaces rugueuses gaussiennes sont très étudiées car elles résultent de procédés aléatoires. Ce n'est cependant pas le cas de nos surfaces qui ont une distribution plus large qu'une gaussienne, voire asymétrique pour les traitements thermiques les plus longs. On rappelle la définition de la rugosité σ (*RMS Root Mean Square*) comme l'écart-type de la distribution des hauteurs, équation (7.1). La Figure 7.3d permet de comparer les deux types de corrections : une correction inadaptée peut élargir la distribution, donc la rugosité, et même introduire une anisotropie fictive.

$$\textbf{RMS} : \sigma = \sqrt{\left\langle (h - \bar{h})^2 \right\rangle} \text{ avec } \bar{h} = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^{N} h_{ij} \tag{7.1}$$

Corrélations latérales

Au-delà de l'étude des fluctuations verticales, il est aussi pertinent de s'intéresser aux corrélations latérales d'une surface, c'est-à-dire aux fréquences spatiales préférentielles, même pour des échantillons non-périodiques. Pour cela on peut passer de l'espace réel des hauteurs $h(\vec{r})$ à l'espace réciproque $\tilde{h}(\vec{q})$ grâce à une transformée de Fourier par l'équation (7.2). On définit alors la PSD (*Power Spectral Density* soit densité spectrale de puissance) par l'équation (7.3), comme la répartition des fréquences spatiales qui composent la cartographie des hauteurs h [242, 243].

$$\tilde{h}(\vec{q}) = \int h(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}.\vec{r}) \, \mathrm{d}^2 r \tag{7.2}$$

$$\textbf{PSD :} \; \tilde{A}(\vec{q}) = \frac{1}{L^2} \left\langle |\tilde{h}(\vec{q})|^2 \right\rangle \tag{7.3}$$

La Figure 7.4a présente la PSD 2D de notre image de référence (Fig.7.3c). Le signal est très intense sur un anneau au centre jusqu'à 0,8 μm^{-1} puis diminue. L'anisotropie dans les directions verticale et horizontale est probablement due au traitement du signal, non-périodique, un filtre de type fenêtre de Hann pourrait être appliqué [244]. On intègre deux profils suivant ces directions, dont on représente la partie positive seulement car la PSD est symétrique par définition (Fig. 7.4b). On remarque que l'unité est en nm^4 pour la PSD 2D alors qu'elle est en nm^3 pour le profil 1D puisque ce dernier est une intégration. On estime la fréquence principale $f_p = 0{,}8$ μm^{-1}. Les deux profils se superposent jusqu'à 3 μm^{-1} environ et même si la différence était confirmée au delà, en moyennant sur plusieurs acquisitions, elle ne serait pas gênante. En effet les fréquences spatiales supérieures à $\frac{1+\sin(\theta_{inc})}{\lambda} = \frac{1}{0,535} = 1{,}87$ μm^{-1} ne participent pas à la réponse optique dans le domaine du visible, à incidence normale $\theta_{inc} = 0^\circ$ pour une longueur d'onde incidente de 535 nm [245].

On peut raisonner de manière équivalente dans l'espace réel en définissant la fonction d'autocorrélation A (ACF *AutoCorrelation Function*) d'après l'équation (7.4) [(3)]. Physiquement l'autocorrélation d'une image 2D mesure la ressemblance entre une image décalée spatialement de τ et l'image originale. Cette fonction est adimensionnée afin que l'amplitude maximale en $\tau = 0$ soit de 1 pour la superposition de l'image originale avec elle-même. Pour des surfaces périodiques on trouve des maxima locaux équidistants, tandis que pour des surfaces non-périodiques, la fonction décroît jusqu'à tendre vers 0 à l'infini.

$$\textbf{ACF :} \; A(\tau) = \frac{1}{\sigma^2} \langle h(\vec{r}+\tau) \, h(\vec{r}) \rangle \tag{7.4}$$

$$\sigma^2 A(\vec{r}) = \int \tilde{A}(\vec{q}) \exp(i\vec{q}.\vec{r}) \, \frac{\mathrm{d}^2 q}{(2\pi)^2} \tag{7.5}$$

$$\textbf{Longueur de corrélation :} \; A(l_c) = \frac{1}{e} \tag{7.6}$$

La Figure 7.4c donne l'ACF 2D qui est bien maximale en 0. On extrait des profils en $\tau_x = 0$ et $\tau_y = 0$ et on calcule la moyenne radiale qui donne un signal plus lisse tout en conservant les variations pour cet échantillon isotrope (Fig. 7.4d). On peut toujours définir, quelle que soit

[(3)] Comme la fonction d'autocovariance est l'équivalent de la PSD dans l'espace réel, en pratique on calcule la PSD 2D puis l'autocovariance 2D par transformée de Fourier (Eq (7.5)). Puis on normalise l'auto-covariance par la variance σ^2 pour trouver la fonction d'autocorrélation.

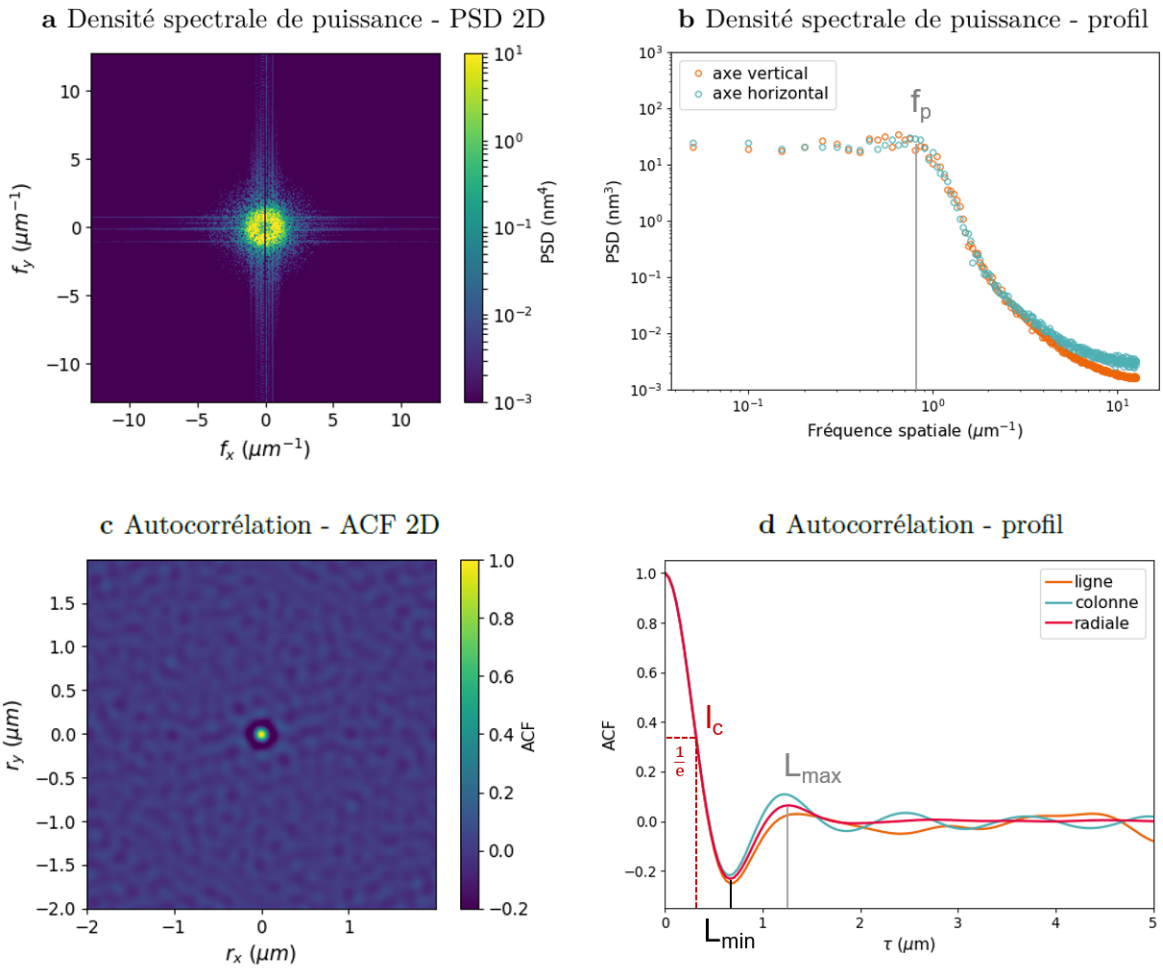


Figure 7.4 Mesure des corrélation spatiales à partir de l'image AFM Figure 7.3c. **a** Densité spectrale de puissance, PSD 2D **b** Profil PSD 1D intégré horizontalement et verticalement **c** Autocorrélation, ACF 2D **d** Comparaison des profils ACF 1D, extraction verticale, horizontale et moyenne radiale.

la morphologie de la surface, et donc quelle que soit la forme de la fonction d'autocorrélation, la longueur de corrélation l_c comme la position de l'amplitude $1/e$ (Eq. (7.6)). D'autres grandeurs peuvent être relevées lorsqu'elles existent : L_{min} , la position du premier minimum qui indique une anticorrélation si $A(L_{min}) < 0$, ou encore L_{max}, la position du deuxième maximum qui donne une estimation de la longueur d'onde spatiale. Dans notre exemple, on observe une anticorrélation avec $L_{min} = 665$ nm donc la distance moyenne entre une bosse et un trou. On relève aussi $L_{max} = 1{,}26$ µm (on retrouve bien $L_{max} \simeq \frac{1}{f_p} \simeq 1{,}25$ µm) la distance moyenne entre deux bosses et $l_c = 305$ nm. On notera que la longueur de corrélation l_c est proportionnelle à L_{max}, comme présenté en Annexe E.6, ce qui est très utile lorsque le maximum est mal défini.

Courbures

Il est aussi courant d'étudier les courbures d'une surface. Pour cela différentes métriques sont utilisées que l'on définit à partir des courbures principales κ_{min} et κ_{max}, comme la courbure

moyenne $H = \frac{\kappa_{min} + \kappa_{max}}{2}$ ou la courbure de Gauss $G = \kappa_{min}\kappa_{max}$. Il peut être intéressant de découpler l'étude des courbures locales avec d'un côté leur amplitude, liée à l'énergie, et de l'autre leur morphologie comme le propose Koenderink [246]. On définit donc l'intensité de courbure K (*curvedness* Eq. (7.7)), toujours positive et l'indice de forme s (*shape index* Eq. (7.8)). Cette valeur sans dimension est comprise entre -1 et 1, négative pour les creux, positive pour les dômes et nulle pour les selles comme illustré en insert de la Figure 7.5d (on donne en Annexe E.1 la terminologie des formes correspondantes [246]).

$$\textbf{Intensité de courbure K :}\ K = \sqrt{\frac{{\kappa_{min}}^2 + {\kappa_{max}}^2}{2}} \tag{7.7}$$

$$\textbf{Indice de forme s :}\ s = \frac{2}{\pi}\arctan\left(\frac{\kappa_{max} + \kappa_{min}}{\kappa_{max} - \kappa_{min}}\right) \tag{7.8}$$

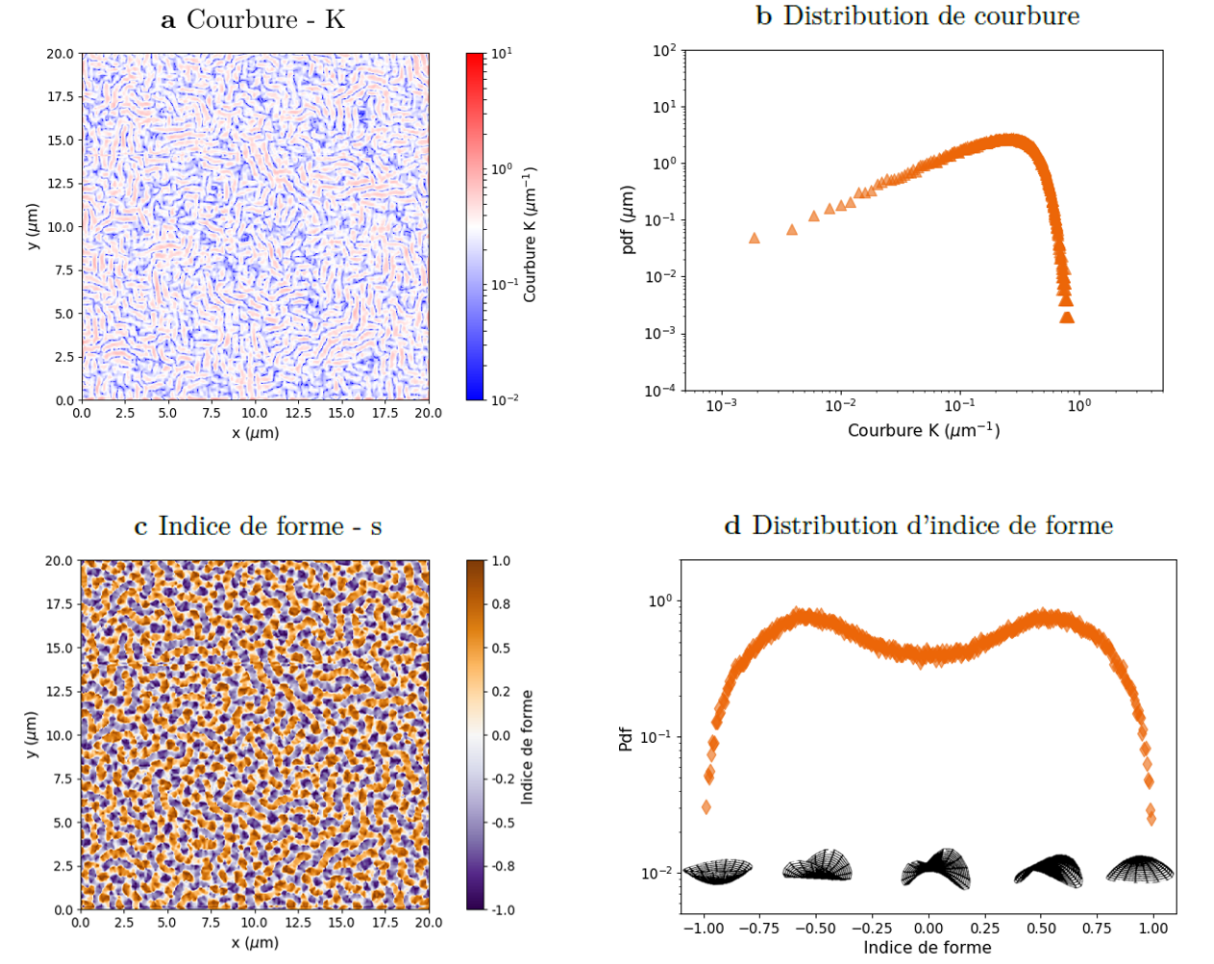


Figure 7.5 Mesures de la courbure locale pour l'image AFM Figure 7.3c. **a** Cartographie de l'intensité de courbure K **b** Distribution des courbures **c** Cartographie de l'indice de forme s **d** Distribution des indices de forme. L'indice de forme est négatif pour les creux, positif pour les dômes et nul pour les selles comme illustré en insert.

On trouvera les cartographies et les distributions de ces deux nouvelles grandeurs Figure 7.5, toujours pour la même image AFM (Fig. 7.3c). Les courbures sont largement distribuées, comprises entre 0,026 μm^{-1} et 0,64 μm^{-1}. Le maximum, c'est-à-dire la courbure principale, est de 0,3 μm^{-1} soit un rayon de courbure d'environ 3 µm. La distribution de l'indice de forme montre une répartition symétrique avec des maxima pour les ornières et les crêtes, en -0,55 et +0,55.

Finalement, les tailles caractéristiques d'une morphologie interconnectée peuvent être estimées de plusieurs manières telles que récapitulées dans le Tableau 7.1. Nous choisissons ici de nous intéresser à la distribution des demi-largeurs en séparant les objets en deux catégories, percolants et discontinus, pour suivre le mûrissement du système. Une perspective pourrait être d'étudier le nombre de trous dans les objets percolants ainsi que la caractéristique d'Euler. Le traitement d'image, appliqué aux mesures AFM, permettent de quantifier en plus de la rugosité RMS, les courbures et les longueurs de corrélations latérales.

Type d'image	Notation	Taille caractéristique	Définition
MEB	ℓ_a	demi-largeur, estimée par le ratio aire sur périmètre	Fig.7.1d
MEB	ℓ_s	demi-largeur, estimée par la distance au squelette	Fig.7.1e
MEB	ℓ_g	demi-largeur, estimée par granulométrie morphologique	Fig.7.1f
AFM	h	hauteur	Fig.7.3d
AFM	σ_{RMS}	rugosité RMS	Eq.(7.1)
AFM	f_p	fréquence spatiale principale	Fig.7.4b
MEB et AFM	l_c	longueur de corrélation	Fig.7.4d
MEB et AFM	L_{min}	premier minimum de la fonction d'autocorrélation	Fig.7.4d
MEB et AFM	L_{max}	deuxième maximum de la fonction d'autocorrélation	Fig.7.4d
AFM	K	intensité de courbure, *cuvedness*	Fig.7.5a
AFM	s	indice de forme, *shape index*	Fig.7.5c

Table 7.1 Tableau récapitulatif des longueurs caractéristiques étudiées pour les surfaces de type spinodal.

7.2 Cinétique de mûrissement spinodal en couche mince

7.2.1 Croissance de la taille caractéristique : régime hydrodynamique

On s'intéresse dans cette section à la cinétique de mûrissement d'un réseau confiné en étudiant des couches minces de verre donnant lieu à de la séparation de phase spinodale. Les échantillons étudiés sont des couches de verre SiO_2-BaO-B_2O_3 (35,5 - 14,6 - 49,9 wt%) déposées sur substrat de silicium. Comme décrit Chapitre 3 cette composition est obtenue par pulvérisation cathodique magnétron d'une épaisseur e de verre Ba1070, protégée de l'hydratation atmosphérique par 10 nm additionnels de SiO_2. Dans la suite, on nommera les échantillons « composition B », en donnant leur épaisseur e, c'est-à-dire en négligeant les 10 nm de silice d'encapsulation.

Pour chaque série, huit échantillons équivalents en épaisseur sont découpés sur les bords du même wafer. Le film mince de verre de 200 nm d'épaisseur, est initialement de composition homogène latéralement, puis la séparation de phase spinodale est induite par traitement thermique à 650 ˚C, pour des durées comprises entre 1 min et 4 h. La Figure 7.6 donne les images MEB de deux échantillons à temps court, 5 min et 20 min, et deux autres à temps long, 2 h et 4 h, prises avec le même grossissement. A temps court, la phase blanche, verre riche en baryum, forme un réseau majoritairement percolant dont la largeur des filaments augmente avec le temps. A temps long, la morphologie de la phase blanche s'est modifiée et on distingue deux types d'objets. La plupart de la matière est contenue dans des objets vermiculaires (*wormlike*), vestiges du réseau percolant, qui comportent des inclusions de phase noire (verre riche en silice) et pouvant encore se réarranger. Une faible fraction de phase blanche est cependant complètement discontinue, ce sont les petits objets allongés ou sphériques, qui n'ont pas d'inclusion noire.

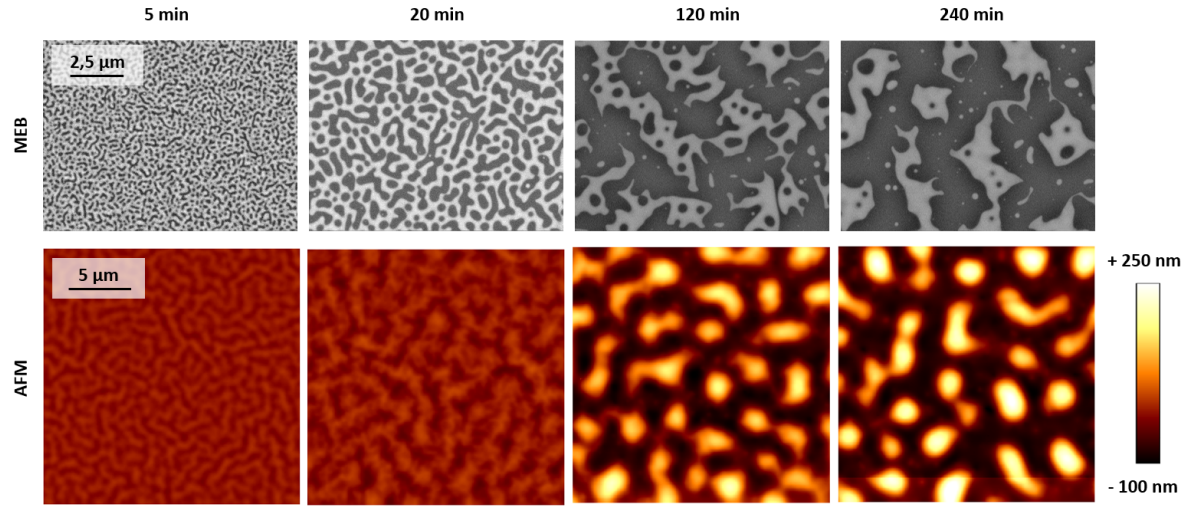
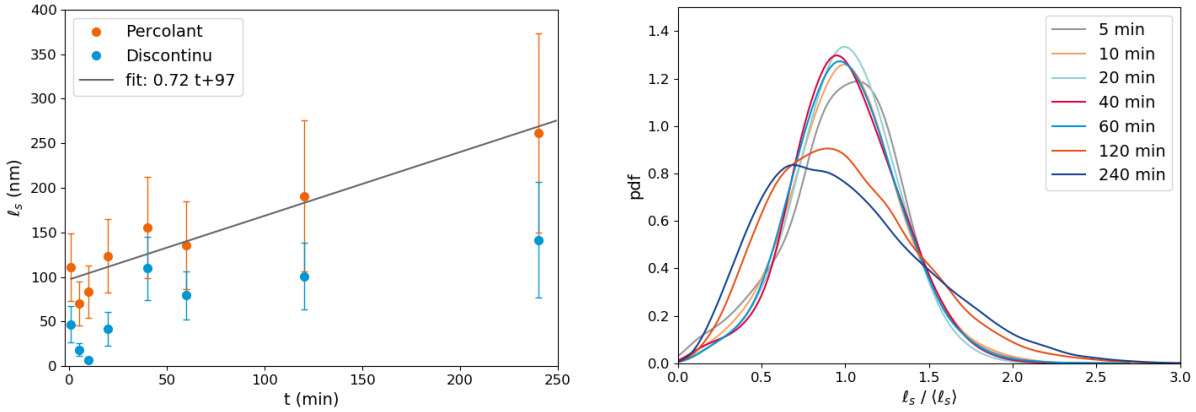


Figure 7.6 Images MEB et AFM pour un échantillon de composition B, d'épaisseur 200 nm après traitement thermique à 650 ˚C entre 5 min et 4 h. La phase riche en baryum (blanche MEB) obtenue par décomposition spinodale est percolante à temps court et se fragmente à temps long. Les tailles caractéristiques latérales et la rugosité augmentent par mûrissement.

Étant donnée l'importance du changement de morphologie au cours du temps, il est pertinent de catégoriser les objets par type, **percolants** ou **discontinus**, afin de capturer l'évolution des tailles caractéristiques du système. La section précédente définit trois tailles caractéristiques que l'on mesure par traitement d'image : ℓ_a le ratio Aire/Périmètre, ℓ_s la demi-largeur mesurée

à partir du squelette de la phase blanche et ℓ_g le rayon maximal des disques pouvant être contenus par granulométrie. Comme l'estimation de la demi-largeur par ces trois grandeurs est similaire (Fig. 7.2b), on choisit de ne présenter que ℓ_s dans la Figure 7.7. La partie définie comme percolante croît avec une tendance linéaire (points oranges) ce qui indique un mûrissement de type hydrodynamique [152, 162]. Ce résultat est similaire aux observations de Bouttes [10] dans le même système massif à des températures plus élevées autour de 1100 °C. La pente de cette dépendance linéaire est $\ell \sim \frac{\gamma}{\eta}$ rappelant que le moteur du mûrissement est toujours la minimisation de l'énergie d'interface tandis que la viscosité freine les réarrangements. En prenant $\gamma \simeq 10^{-2}$ J.m^{-2} et en utilisant la pente de la Figure 7.7a on estime la viscosité à $\eta \simeq 10^{9}$ Pa.s. Dans un cas *bulk* on s'attendrait à ce que ce soit la viscosité de la phase la moins visqueuse, ici la phase riche en silice φ_{Si}, qui contrôle le réarrangement. Or la viscosité effective est très inférieure à $\eta_{\varphi Si}$ =10^{11}-10^{12} Pa.s estimé à 650°C d'après les mesures de dilatométrie de la thèse de David Bouttes [10]. Il existe peut-être ici des écoulements de surface dans la phase riche en baryum φ_{Ba} dus à la géométrie.

Le mécanisme hydrodynamique de croissance des filaments consiste en pincements des ponts liquides les plus courbés [247], donc les plus fins, suivis de réarrangements qui épaississent les segments restants (voir Chapitre 4). Ces pincements n'ont lieu que dans la phase la plus fluide, ici la phase blanche riche en baryum. Il serait intéressant de confirmer ce mécanisme en géométrie confinée par de nouvelles expériences de MEB *in-situ* ; les tailles caractéristiques étant rapidement plus grandes que dans le cas de la nucléation-croissance la résolution du MEB environnemental serait plus adaptée.



a Demi-largeur ℓ_s

b Distribution normalisée ℓ_s

Figure 7.7 Cinétique de croissance de la phase riche en baryum pour un échantillon de composition B, d'épaisseur 200 nm lors d'un traitement thermique à 650 °C. **a** Évolution de la demi-largeur pour les objets percolants et discontinus **b** Distribution des demi-largeur normalisées, pour la totalité des objets. Le mûrissement de la partie percolante a un comportement linéaire en temps $\ell_s \sim t$.

7.2.2 Fragmentation

L'intérêt d'étudier ℓ_s plutôt que le ratio A/P est d'avoir suffisamment de mesures pour tracer la distribution des demi-largeurs Figure 7.7b et d'en étudier la forme. Contrairement au mûrissement diffusif de gouttelettes, on remarque que la distribution normalisée par la taille moyenne change au court du temps, donc le processus n'est pas autosimilaire. Les courbes sont symétriques et se superposent entre 5 min et 1 h, puis la proportion de petits objets augmente lors

des traitements thermiques de 2 h et 4 h. C'est aussi ce que l'on constate à l'œil sur les images MEB où le nombre d'objets discontinus augmente à cause du phénomène de fragmentation, voire de refragmentation quand les filaments sont allongés. En effet il est connu que les instabilités capillaires qui fragmentent un cylindre fluide interviennent lorsque le rapport d'aspect entre la longueur et le rayon de sa section est de l'ordre de 6 à 10 [247].

On remarquera que la taille des petits objets discontinus augmente beaucoup plus lentement que celles des objets percolants (points bleus, Fig. 7.7a). En effet, après fragmentation, ces objets isolés ne peuvent plus se réarranger et leur croissance est arrêtée [169]. En parallèle, les segments percolants continuent à grossir, et donnent lieu à des gouttes plus grandes par fragmentation aux instants suivants. L'augmentation de la taille moyenne des objets discontinus se fait donc uniquement par accumulation d'objets plus gros.

Bien qu'initialement majoritaire, le verre riche en baryum est la phase la plus fluide, donc la plus facile à fragmenter. Dans ce système, le contraste de viscosité entre les deux phases à haute température est de plusieurs ordres de grandeur [168]. Cependant à 650 ˚C les deux verres sont proches de leur température de transition vitreuse et de leur point de ramollissement [(4)], c'est-à-dire que leurs viscosités sont comprises entre 10^{12} et 10^{11} Pa.s. En revanche les incertitudes sur la température du four, d'environ de 50 ˚C supérieur à la consigne, peuvent drastiquement changer la viscosité, notamment pour les verres fragiles au sens d'Angell [58]. On estimera la différence de viscosité au plus à trois ordres de grandeurs : 10^9 d'après le graphe 7.7a pour la phase riche en baryum et 10^{11} pour la phase riche en silice.

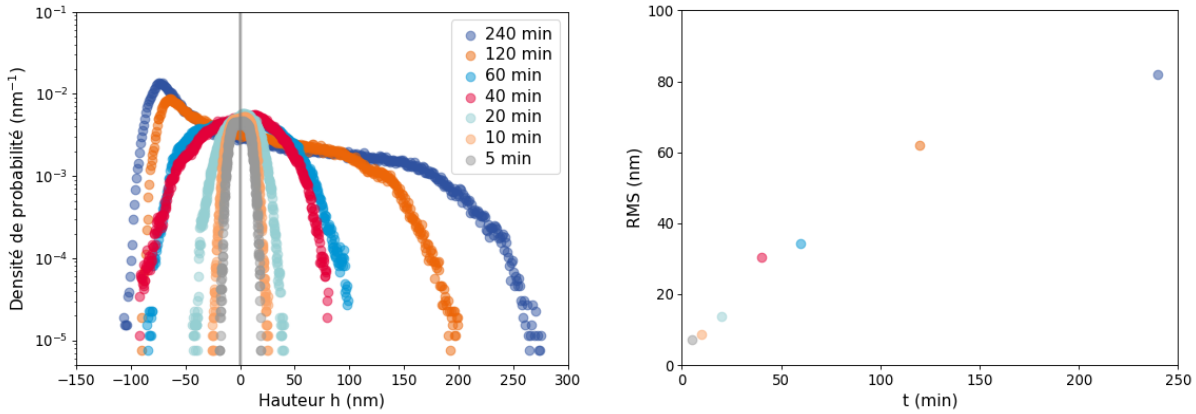
Ainsi, les tailles caractéristiques latérales augmentent par mûrissement hydrodynamique dans la partie percolante, jusqu'à être perturbées par la fragmentation. Alors les objets déconnectés du reste du réseau ne grossissent plus et brisent l'autosimilarité du système. La loi d'échelle dynamique n'est donc pertinente que dans la partie percolante, tant qu'il existe des réarrangements visqueux. On remarque que la phase blanche, majoritaire à 5 min avec une surface projetée de 70 %, diminue à seulement 30 % après 4 h. Pour expliquer cette diminution sans remettre en cause la conservation de la matière, on s'intéresse dans la suite à la rugosité de surface.

7.3 Surfaces rugueuses spinodales

7.3.1 Rugosité

D'après la l'échelle de couleur des images AFM de la Figure 7.6, on constate que le relief des échantillons augmente très fortement avec la durée de traitement thermique. La similarité des motifs entre les images MEB et AFM, en particulier à temp long, suggère que les parties hautes sont corrélées à la phase riche en baryum, ce qu'on vérifiera par la suite. En plus de la croissance des tailles latérales, l'AFM permet de mesurer une rugosité σ_{RMS} croissante, de 7 nm à 82 nm, comme l'indique la Figure 7.8b. En outre, on peut tracer la distribution des hauteurs h pour chaque temps de traitement thermique (Fig. 7.8a). On retrouve un élargissement des distributions au cours du temps, qui atteint une rugosité maximale de 350 nm après 4 h. Bien que symétriques aux temps courts (5 min à 60 min), ces distributions ne sont pas gaussiennes. Elles deviennent ensuite très asymétriques à temps long avec un maximum dans les négatifs, du côté des vallées, après fragmentation.

[(4)] Pour le verre riche en silicium $T_g(\phi_{Si})$=570 ˚C et $T_{soft}(\phi_{Si})$=690 ˚C tandis que pour le verre riche en baryum $T_g(\phi_{Ba})$=640 ˚C et $T_{soft}(\phi_{Ba})$=670 ˚C d'après les mesures de Bouttes [10].



a Distribution des hauteurs

b Rugosité RMS

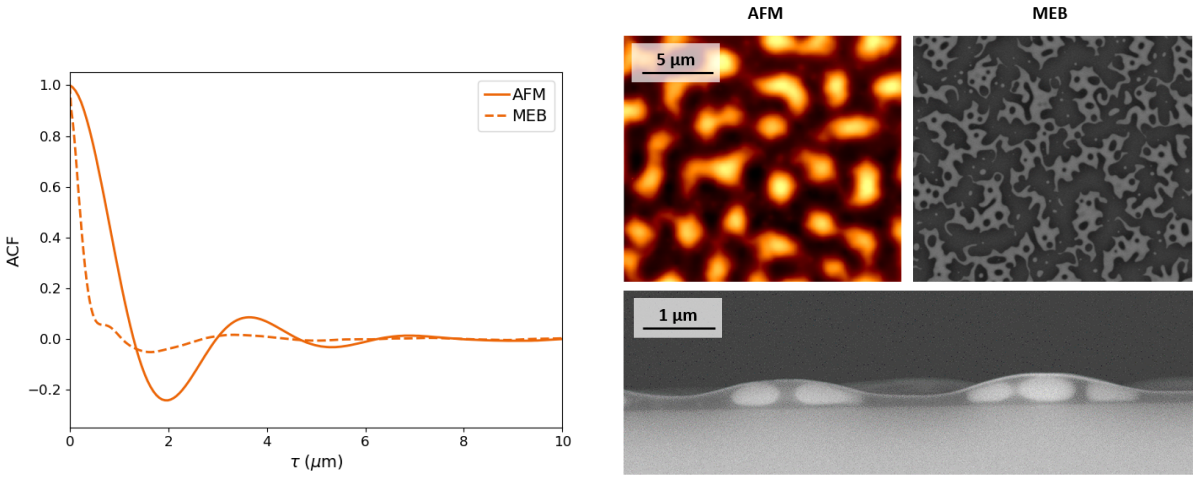
Figure 7.8 Evolution temporelle de la rugosité avec la durée de traitement thermique, à 650 ˚C, pour un échantillon de composition B, d'épaisseur 200 nm. **a** Distribution des hauteurs pour des images AFM, correction de la moyenne ligne par ligne pour tous les échantillons hormis 120 min et 240 min **b** Rugosité RMS correspondantes.

Morphologie interne

La surface libre des échantillons se déforme considérablement, et une telle rugosité est notable puisque l'on part d'une couche mince de verre totale de 210 nm seulement. Cette observation nous pousse à nous interroger sur la morphologie interne, d'où la vue en tranche prise au MEB donnée Figure 7.9b pour l'échantillon le plus rugueux. On observe que le verre riche en baryum forme des boudins ovoïdes, enrobés par un film de silice (noire). Le phénomène n'est donc pas lié à du démouillage.

Par ailleurs, la phase blanche est localisée dans les zones épaisses mais les dômes formés sont plus larges qu'un seul filament blanc, ils recouvrent aussi les inclusions noires contenues dans les objets percolants. On pourrait imaginer que cette déformation est due à la différence de coefficient d'expansion thermique entre les deux phases lors du refroidissement, mais on estime d'après Bouttes [10] que $\mathrm{CTE}(\phi_{Si}) \simeq 2.10^{-6}$ K^{-1} $< \mathrm{CTE}(\phi_{Ba}) \simeq 7.10^{-6}$ K^{-1}. Au contraire, pendant la trempe la phase blanche se rétracte plus que la phase noire, donc la déformation est déjà présente à haute température.

Cependant, cette géométrie reste surprenante étant données les observations faites en régime de nucléation-croissance, où les gouttelettes de verre riche en baryum étaient localisées préférentiellement à la surface. On aurait donc pu s'attendre à ce que la tension de surface mène la phase riche en baryum en surface lors de sa croissance, bien que les deux expériences ne soient pas faites aux même températures ($\mathrm{T}_{spinodal}$=650 ˚C $<$ $\mathrm{T}_{nucléation}$=950 ˚C). On gardera donc à l'esprit que la silice est très visqueuse, elle constitue une enveloppe élastique rigide difficilement déformable, empêchant le mouillage de la surface par la phase riche en baryum. Finalement, on peut imaginer que lors des réarrangements visqueux en milieu confiné, il est plus favorable de courber l'interface ϕ_{Si}/Air pour minimiser les interfaces ϕ_{Si}/ϕ_{Ba}, que de conserver une surface libre plane. Comme il est difficile de mouvoir la phase riche en silice, les réarrangements de la phase fluide se font là où ce film est le plus mince, c'est-à-dire vers le haut. Des effets mécaniques seraient probablement à prendre en compte dans le mécanisme de mûrissement en géométrie confinée.



a Autocorrélation radiale

b Illustrations

Figure 7.9 Comparaison du relief au MEB et à l'AFM du même échantillon, 200 nm 650 ˚C 2 h **a** Fonction d'autocorrélation, moyenne radiale **b** Illustration d'image MEB et AFM mises à la même échelle (haut) et vue en tranche, 650 ˚C 4 h (bas).

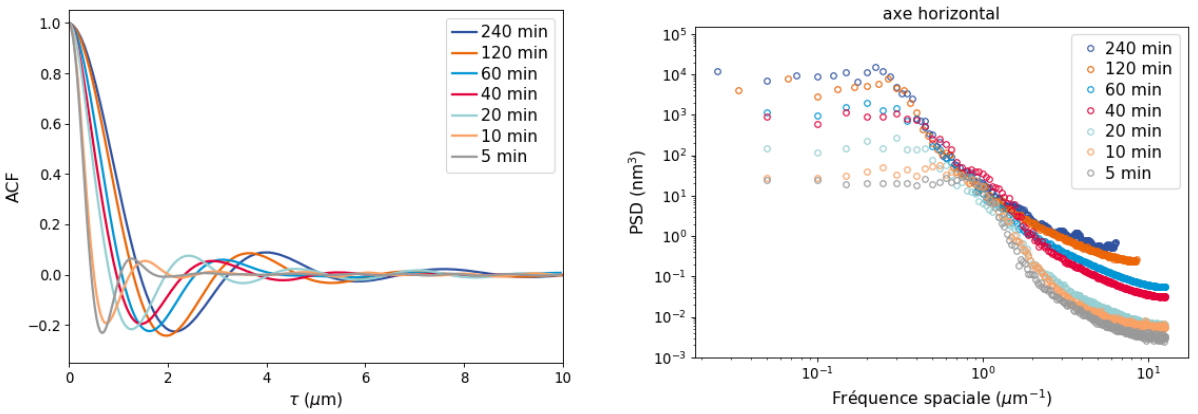
Longueur d'autocorrélation

Pour vérifier la corrélation entre les bosses et les filaments de phase blanche, on compare dans la Figure 7.9a la fonction d'autocorrélation obtenue pour les images MEB (trait pointillé) et AFM (trait plein) tel que décrit section 7.1.2. Il existe un maximum local à 780 nm et un second plus large à 3,26 µm pour l'image MEB, tandis que la décroissance est plus lente pour l'image AFM et le premier maximum local est située à 3,68 µm. Les maxima autour de 3,5 µm correspondent bien à la distance latérale entre deux bosses. En outre, le maximum autour de 1 µm sur la fonction d'autocorrélation au MEB, qui n'est pas présent sur celle de l'AFM décrit la structure interne entre deux filaments, ou plus, sous un même dôme. Une perspective intéressante serait de combler les trous (noirs) des objets percolants, par traitement d'image, et de calculer une fonction d'autocorrélation MEB modifiée afin de la vérifier qu'elle se rapproche de celle mesurée par AFM.

Les reliefs mesurées à l'AFM étant bien corrélés au réseau interconnecté dû à la morphologie spinodale, on peut étudier la fréquence spatiale comme nouvelle longueur caractéristique. La Figure 7.10 représente la fonction d'autocorrélation issue des images AFM pour des temps de traitements thermiques entre 5 min et 4 h et de manière équivalente la distribution spectrale de puissance. La longueur de corrélation l_c et la position du second maximum L_{max} augmentent avec la durée de traitement thermique. L'augmentation des distances latérales L_{max} entre 1,26 µm et 3,98 µm est cohérente avec la diminution de la fréquence principale f_p de 0,8 $\mu m^{-1} \Leftrightarrow$ 1,25 µm à 0,25 $\mu m^{-1} \Leftrightarrow$ 4 µm dont elle sont l'inverse.

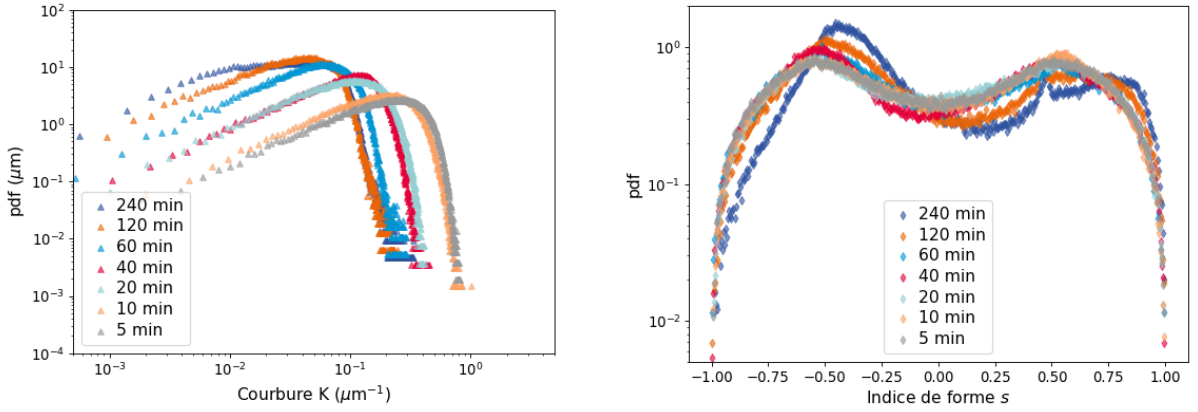
Courbures

Pour finir, on peut retrouver un indice du phénomène de fragmentation dans l'étude des courbures de la surface libre. La Figure 7.11 présente l'évolution de l'intensité de courbure K et de l'indice de forme s pour toutes les durées de traitement thermique (équivalent des informations contenues dans le couple courbure moyenne H et courbure de Gauss G voir section 7.1.2).



a Autocorrélation **b** Fréquences spatiale

Figure 7.10 Evolution des tailles caractéristiques latérales avec la durée de traitement thermique, à 650 ˚C, pour un échantillon de composition B, d'épaisseur 200 nm. **a** Moyenne radiale de la fonction d'autocorrélation des images AFM **b** Densité spectrale de puissance, PSD 1D intégrée sur l'axe horizontal.



a Courbure **b** Indice de forme

Figure 7.11 Evolution des courbures avec la durée de traitement thermique, à 650 ˚C, pour un échantillon de composition B et d'épaisseur 200 nm. **a** Distribution des courbures K *curvedness* reflétant l'amplitude des courbures principales **b** Distribution de l'indice de forme s décrivant la morphologie de la surface.

Tout d'abord, bien que la rugosité augmente lors du traitement thermique, on se rend compte que la quantité totale de courbure diminue : l'espacement latéral des dômes permet d'avoir des pentes locales plus faibles. Ensuite, on constate qu'à temps court, de 5 min à 1 h, l'indice de forme reste auto-similaire malgré la croissance des hauteurs et des tailles latérales. Pour les deux durées de traitement thermique considérées précédemment comme les temps longs, où la fragmentation devient très importante, 120 min et 240 min, les deux maxima de l'indice de forme se décalent vers les valeurs hautes. Du côté des bosses, les crêtes évoluent en dômes ($s = +0{,}80$) tandis que du côté des vallées, la valeur $s =$ -0,46 correspond toujours à des ornières mais devient le maximum le plus haut. Il y a donc plus d'ornières que de dômes ce qui est cohérent avec la distribution des hauteurs Figure 7.8.

Le système minimise donc son énergie totale, à la fois par la séparation en deux phases pour

atteindre des compositions d'équilibre, par le mûrissement réduisant les interfaces entre les deux verres mais générant une déformation de l'interface libre, et enfin la diminution de ces courbures.

7.3.2 Impact de l'épaisseur

Le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique permet de contrôler l'épaisseur du film déposé. Nous avons donc exploré l'influence de l'épaisseur initiale de verre par deux séries cinétiques supplémentaires où $e = 100$ nm et $e = 50$ nm, mais avec une couche de silice de protection constante de 10 nm (voir Chapitre 3). Il serait également intéressant de faire varier l'épaisseur de la silice pour déterminer si les contraintes mécaniques dues à l'encapsulation impactent la forme de la surface libre ou la fragmentation.

On constate sur les images MEB de la Figure 7.12, prises au même grossissement, que les tailles caractéristiques latérales diminuent avec l'épaisseur initiale de la couche dès les temps courts (haut). Par ailleurs, à temps long (bas), le taux de fragmentation ne semble pas identique. En effet, le nombre d'objets discontinus quasi-sphériques est plus élevé pour 50 nm que pour 200 nm. Le début de la fragmentation est d'ailleurs retardé lorsque la couche est épaisse.

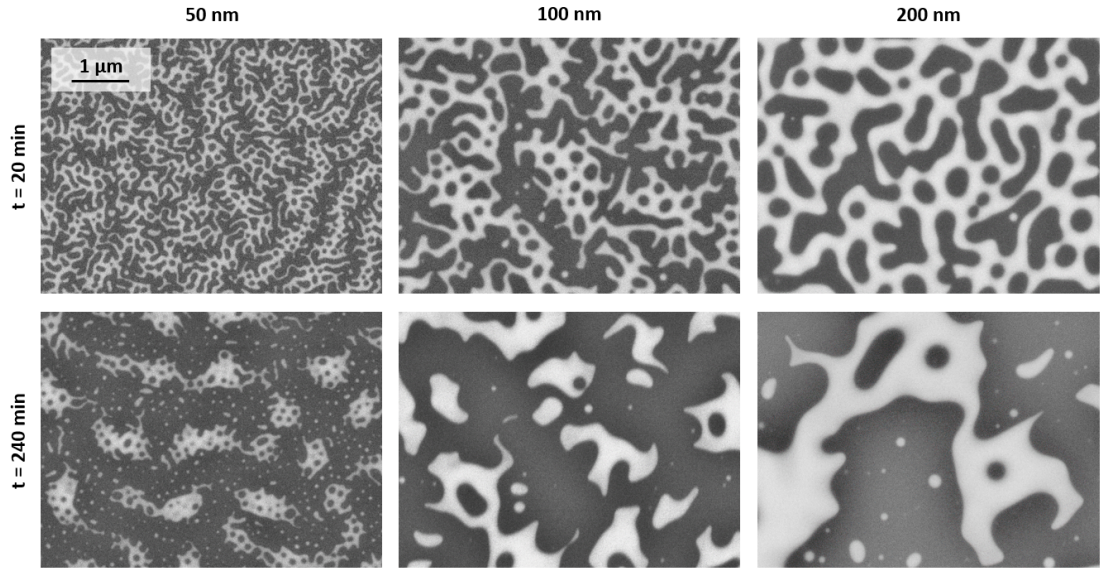
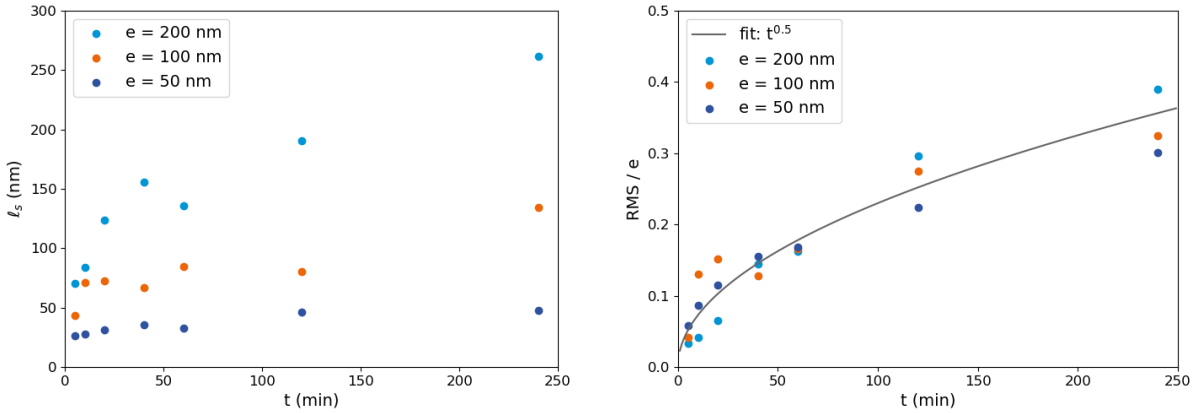


Figure 7.12 Images MEB au même grossissement pour trois échantillons de composition B et d'épaisseur 50 nm, 100 nm, 200 nm, après traitement thermique à 650 ˚C, à temps court (haut, 20 min) et à temps long (bas, 4 h). Les tailles caractéristiques augmentent avec la durée de traitement thermique et l'épaisseur. La fragmentation est plus avancée pour les couches les plus fines.

La Figure 7.13a donne la cinétique de mûrissement des trois séries d'épaisseurs différentes, d'une part pour le demi-largeur ℓ_s extraite des images MEB et d'autre part pour la rugosité σ_{RMS} issue des images AFM. L'hypothèse de croissance linéaire $\ell_s \sim t$ (pour les objets percolants) ne peut pas être écartée bien qu'il manque de points expérimentaux pour l'affirmer avec certitude. La cinétique d'évolution de la rugosité quant à elle s'apparente à une racine du temps. Malgré le bruit expérimental, une renormalisation par l'épaisseur totale ($e_{tot} = e_{verre} + e_{SiO2}$) semble convaincante d'où l'hypothèse $\sigma_{RMS} \sim e_{tot}$ (Fig. 7.13b). Comme dans le cas des gouttes obtenues par nucléation-croissance, l'influence de l'épaisseur sur la taille caractéristique semble être importante dans les premiers instants puisqu'elles sont déjà très différentes à 5 min de traitement

thermique. Ensuite, un régime plus lent se met en place, observable ici, lorsque le mûrissement est impacté par le confinement.

Bien que les graphiques ne soient pas donnés dans le manuscrit, les tendances détaillées pour les autres grandeurs dans le cas 200 nm se retrouvent pour les deux autres épaisseurs : asymétrie de la distribution des hauteurs h et de l'indice de forme s due à la fragmentation, diminution de l'intensité des courbures K, augmentation de la longueur de corrélation. Il serait notamment intéressant de compléter ce travail en étudiant plus de durées de traitement thermique dans le domaine de fragmentation, et ce jusqu'à atteindre l'état final où tous les objets seraient devenus sphériques.



a Taille caractéristique ℓ_s

b Rugosité normalisée σ_{RMS}/e

Figure 7.13 Cinétique de croissance de la phase riche en baryum pour trois échantillons de composition B, d'épaisseur 50, 100 et 200 nm lors d'un traitement thermique à 650 °C. **a** Évolution de la demi-largeur moyenne ℓ_s pour les objets percolants (issu d'images MEB) **b** Rugosité RMS moyenne de la surface libre (issu d'images AFM), normalisée par l'épaisseur totale déposée. Les tailles caractéristiques, ℓ_s et σ_{RMS} augmente au cours du temps suivant des lois différentes.

L'épaisseur initiale de la couche mince est donc vue comme un levier pour obtenir une grande zoologie de surfaces, qui, associée à la durée de traitement thermique, permet d'en contrôler la rugosité, la fréquence spatiale et la courbure. Savoir designer des surfaces variées et mesurer précisément leur topographie présente un intérêt potentiel pour étudier l'impact de la nanorugosité sur l'hydrophobie. En effet, la littérature n'est pas tranchée dans ce domaine [248–250] mais on sait que la distribution latérale du relief a aussi un impact sur la stabilisation de l'interface liquide/air [251]. Nos premiers tests de silanisation ont montré que l'angle de contact des surfaces nanostructurées augmente de 8° par rapport à une surface plane renforçant l'hydrophobie.

7.3.3 Réponse optique

Afin d'étudier les propriétés optiques de diffusion de la lumière engendrées par la rugosité de surface, trois séries d'échantillons (50 nm, 100 nm et 200 nm) ont été déposées sur substrat transparent de silice amorphe. Le traitement thermique est toujours effectué à 650 ˚C au four pour des durées de 10 min, 1 h, 2 h et 4 h. Après avoir vérifié sur un échantillon que la décomposition spinodale était similaire aux échantillons observés sur silicium, seules des acquisitions AFM ont été faites. Des images MEB auraient nécessité le dépôt d'une fine couche de platine dont l'absorption dans le visible modifierait les propriétés optiques.

Définition BRDF et BTDF

Dans le milieu industriel, les mesures de diffusion sont des valeurs intégrales obtenues par des instruments comme les spectromètres à sphère intégrante, le *glossmeter* qui quantifie la quantité de lumière réfléchie de manière spéculaire ou le *hazemeter* pour la lumière diffusée en transmission à plus de 2,5˚ de l'angle d'incidence. Cependant, on constate à l'œil que nos échantillons sont très peu diffusants, donc qu'il sera difficile de suivre des variations fines même qualitativement. On choisit de mesurer des fonctions résolues en angle par un gonio-spectro-photomètre (OMS4, ANSYS-OPTIS). Comme le substrat est cette fois transparent, deux mesures sont faites pour chaque échantillon, en transmission (*BTDF, Bidirectional Transmittance Distribution Function*) et en réflexion (*BRDF* Bidirectional Reflectance Distribution Function), dont les définitions sont données équations (7.9) et (7.10) d'après Nicodemus [252].

$$\textbf{BTDF :}\ f_T(\theta_I, \phi_I, \theta_T, \phi_T, \lambda, \varepsilon) = \frac{\Phi_T/\Omega_T A\cos(\theta_T)}{\Phi_I/A} \tag{7.9}$$

$$\textbf{BRDF :}\ f_R(\theta_I, \phi_I, \theta_R, \phi_R, \lambda, \varepsilon) = \frac{\Phi_R/\Omega_R A\cos(\theta_R)}{\Phi_I/A} \tag{7.10}$$

D'après le schéma qu'on pourra trouver en Annexe Figure E.7 les angles polaires θ_I et azimutal ϕ_I définissent l'éclairement, tandis que les angles θ_T et ϕ_T (resp. θ_R et ϕ_R) caractérisent la luminance transmise (resp. réfléchie). Les BRDF et BTDF dépendent également de la longueur d'onde λ, et de la polarisation ε. En pratique on connaît le flux incident Φ_I, la surface illuminée A et on mesure les flux transmis Φ_T et réfléchi Φ_R dans leur angle solide respectif Ω. L'unité de ces deux fonctions est en sr^{-1} et la valeur de l'amplitude dépend de la résolution instrumentale Ω.

Mesures optiques

Les mesures optiques à l'OMS4 ont été faites par Iryna Gozhyk, ingénieure de recherche au laboratoire, qui a également permis de développer cet axe de la thèse.

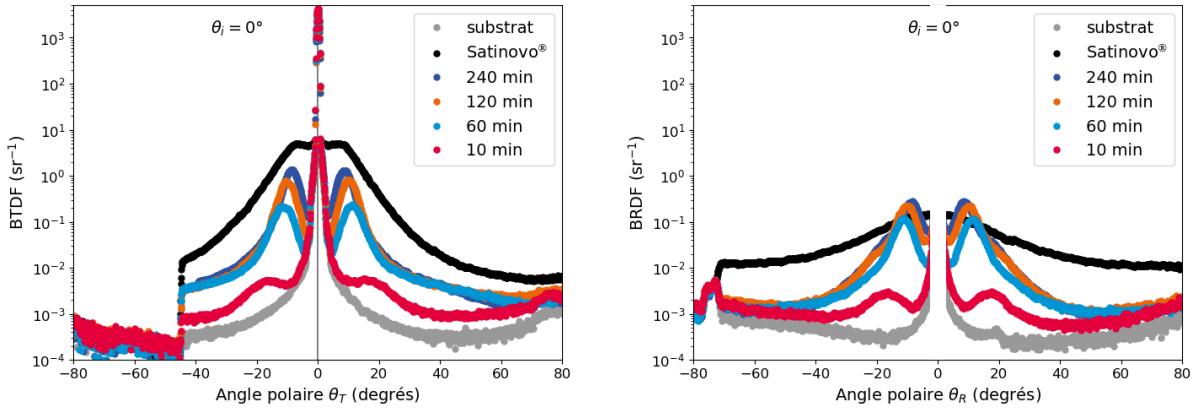
On illumine l'échantillon par une source laser monochromatique verte, $\lambda = 535$ nm. Le porte-échantillon et le bras maintenant le détecteur sont mobiles. L'angle d'incidence θ_I peut ainsi être choisi entre -90˚ et +90˚, tandis que le bras mécanique peut balayer la quasi-totalité des deux demi-espaces autour de l'échantillon. La résolution angulaire, déterminée par un diaphragme, est choisie à 0,4˚. Les lecteurs intéressés trouveront un protocole détaillé très complet de ce type de mesures dans la thèse de Turbil [238] au chapitre 4 *Optical Characterization*.

Une mesure dans tout le demi-espace a permis de vérifier préalablement que la diffusion de la lumière est isotrope pour les surfaces considérées en incidence normale $\theta_I = 0˚$. On se contentera donc de présenter les BRDF et BTDF uniquement suivant un angle $\phi = 90˚$, dans le plan

d'incidence. L'angle polaire θ varie quand à lui de -80° à +80° [5] tel que sur les Figures 7.14 et 7.15.

On voit que pour tous les échantillons, la forme du signal BTDF est similaire : une intensité très forte en $\theta_T = 0°$ puisque l'échantillon est transparent, puis deux lobes secondaires symétriques de part et d'autre de l'angle d'incidence qui correspondent à la diffusion. On retrouve ces deux lobes aux mêmes angles en réflexion dans le signal de la BRDF. Cette forme n'est pas classique pour les surfaces rugueuses aléatoires habituelles, comme les verres dépolis Satinovo® par exemple, où la décroissance de l'amplitude est monotone (courbe noire). On peut montrer facilement que cette forme est due à l'anticorrélation existant pour nos surfaces (Figs. 7.9a et 7.10a). La réponse optique d'une surface rugueuse est reliée à la transformée de Fourrier 2D de la topographie, et donc d'une certaine façon, à sa fonction d'autocorrélation [245].

La Figure 7.14 présente la série d'échantillons d'épaisseur 200 nm, pour laquelle on voit que l'amplitude des lobes augmente avec la durée de traitement thermique, à la fois en transmission et en réflexion. Donc les échantillons les plus rugueux, d'après la tendance observée précédemment, sont les plus diffusants. On peut aussi comparer les échantillons les plus rugueux, ayant subi un traitement thermique de 4 h, pour les trois épaisseurs initiales de couche mince dans la Figure 7.15. On voit cette fois qu'en plus de l'amplitude des lobes qui diminue avec les faibles épaisseurs, c'est-à-dire les échantillons les moins rugueux, l'angle de leur maximum s'écarte de la direction d'incidence.

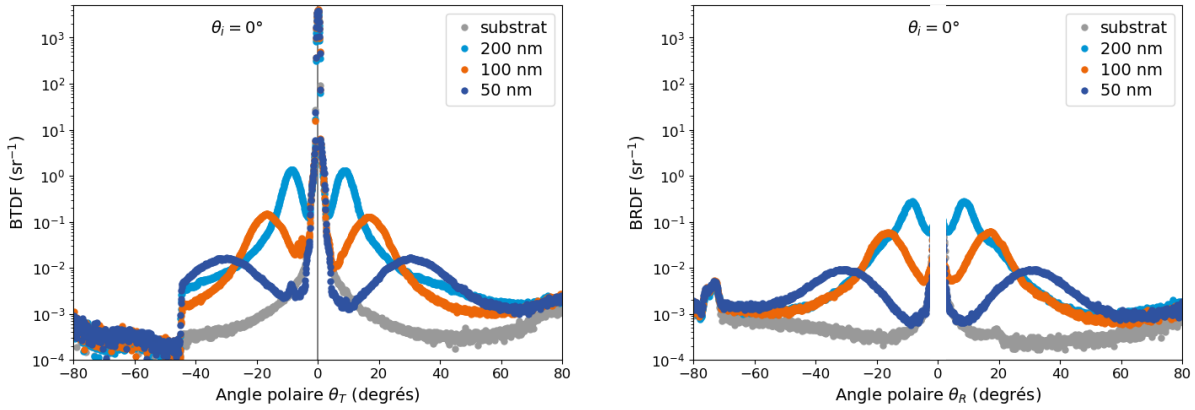


a Mesure en transmission

b Mesure en réflexion

Figure 7.14 Mesures optiques résolues en angle, pour des échantillons de composition B 200 nm, lors d'un traitement thermique à 650 °C entre 10 min et 4 h. Le centre des échantillons est illuminé par une source laser $\lambda = 535$ nm en incidence normale. **a** BTDF **b** BRDF. On donne en gris pour comparaison, la réponse optique du substrat de silice amorphe.

[5] La chute du signal visible sur tous les échantillons en BTDF entre -80° et -45° est due à une zone d'ombre où le capot de l'OMS4 est devant le détecteur du bras mécanique.



a Mesure en transmission

b Mesure en réflexion

Figure 7.15 Mesures optiques résolues en angle, pour des échantillons de composition B, 50 nm, 100 nm et 200 nm, lors d'un traitement thermique de 4 h à 650 ˚C. Le centre des échantillons est illuminé par une source laser $\lambda = 535$ nm en incidence normale. **a** BTDF **b** BRDF. La réponse optique du substrat de silice amorphe (gris) est donné comme référence.

Corrélations aux mesures AFM

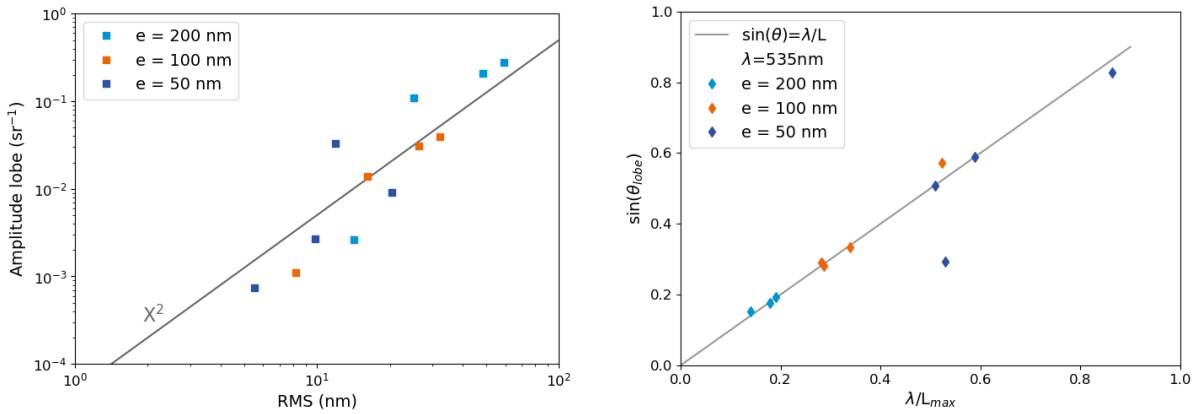
Bien que les échantillons sur substrat de silicium et de silice amorphe soient proches en structure, de nouvelles images AFM ont été faites. En particulier, on a observé que la rugosité était en moyenne 10 % à 20 % plus faible sur la silice, alors que les tailles caractéristiques latérales l_c et L_{max} sont assez semblables. La Figure 7.16a confirme le lien entre l'amplitude de la diffusion et la rugosité des échantillons. Dans une approximation de pentes faibles la contribution spéculaire en réflexion ${f_R}^{spec.}$ s'exprime en fonction de r le coefficient de reflexion moyen, σ_{RMS} la rugosité et λ la longueur d'onde incidente, suivant l'équation (7.11) [253]. C'est la partie cohérente de la réflexion. Le reste de l'intensité, c'est-à-dire la contribution incohérente, se distribue sur le champ angulaire restant, donc ici principalement dans les 2 lobes de diffusion. On peut alors écrire ${f_R}^{scat.} = 1 - {f_R}^{spec.}$ comme dans l'équation (7.12). On retrouve bien une dépendance de l'amplitude des lobes de diffusion en ${\sigma_{RMS}}^2$.

$$ {f_R}^{spec.} = r \exp\left[-\left(\frac{2\pi\sigma_{RMS}}{\lambda}\right)^2\right] \tag{7.11} $$

$$ {f_R}^{scat.} = r\left[\exp\left[1-\left(\frac{2\pi\sigma_{RMS}}{\lambda}\right)^2\right]\right] \sim r\frac{4\pi^2{\sigma_{RMS}}^2}{\lambda^2} \tag{7.12} $$

Pour expliquer la position angulaire des lobes, on se tourne vers la loi des réseaux en diffraction équation 7.13 où $n_{air} = 1$ est l'indice optique de l'air, θ_i l'angle incident, θ l'angle du faisceau diffracté, m l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde incidente et d le pas du réseau. On vérifie remarquablement bien cette loi pour $\lambda = 535$ nm en prenant $d = L_{max}$ pour tous les échantillons (Fig. 7.16b). Les lobes correspondent donc au premier ordre de diffraction. Malgré le fait que la surface ne soit pas périodique, il existe un certain degré d'ordre incarné par la longueur d'onde spatiale préférentielle L_{max} très marquée. La succession de bosses organisées à courte distance agit bien comme un réseau de diffraction.

$$ n_{air}\left(\sin(\theta) - \sin(\theta_I)\right) = \frac{m\lambda}{d} \tag{7.13} $$



a Amplitude **b** Angle

Figure 7.16 Corrélations entre les lobes de diffusion de la BRDF et les grandeurs AFM mesurées sur les 3 séries d'échantillons de composition B, 50 nm, 100 nm et 200 nm **a** Amplitude des lobes en fonction de la rugosité **b** Vérification de la lois des réseaux (Eq. 7.13) $\sin(\theta) = \frac{\lambda}{d}$ avec θ la position du maximum du lobe et $d = L_{max}$.

Finalement, les mesures AFM suffisent à expliquer les propriétés optiques de ces échantillons obtenus par séparation de phase spinodale. Bien qu'a priori aléatoires, ces surfaces possèdent des distances caractéristiques latérales suffisamment régulières. Cependant, comme les deux phases de verre n'ont pas le même indice optique ($n_{\varphi Ba} - n_{\varphi Si} = 0{,}1$), on pourrait s'attendre à un impact de la structure interne du réseau sous les dômes. En effet nous avons vu Figure 7.9a que les fonctions d'autocorrélation obtenues au MEB et à l'AFM ne présentent pas les mêmes tailles caractéristiques, il serait intéressant de mettre en évidence optiquement cette différence, peut-être au moyen de mesures avec des faisceaux polarisés [254].

En résumé

Cette étude s'intéresse au mûrissement d'un réseau interconnecté, plan, confiné en couche mince. Ces échantillons sont obtenus par séparation de phase spinodale, pourtant cette géométrie n'est pas courante dans la littérature.

Le traitement d'image MEB mis en place estime par trois méthodes les tailles caractéristiques latérales du système. Contrairement à l'étude des gouttes dont les longueurs caractéristiques sont évidentes, rayon R et distance moyenne intergouttes L, il est nécessaire de réfléchir aux grandeurs d'intérêt. On propose de mesurer la distribution de la demi-largeur des segments du réseau. On définit ℓ_a par le ratio aire sur périmètre, ℓ_s en mesurant la distance entre le squelette et le bord du filament, et ℓ_g comme le rayon des disques inscrits par granulométrie morphologique. Ces trois estimateurs donne des valeurs moyennes équivalentes mais seules les deux derniers permettent d'obtenir des distributions. Afin de rendre compte de la cinétique du système, il a aussi été nécessaire de discriminer les populations de petits objets discontinus, sans trous, des objets étendus et percolants, comportant encore des trous. D'autres grandeurs, classiquement utilisées en topologie pourraient être étudiées à l'avenir, comme la caractéristique d'Euler ou le nombre de trous pour la partie percolante.

Pour chaque échantillon, les acquisitions MEB ont été complétées par des images AFM. L'analyse des images AFM donne quantitativement accès à de nombreuses grandeurs outre la rugosité RMS : la distribution des hauteurs, la distribution des fréquences spatiales (PSD), la fonction d'autocorrélation (ACF) dont on tire la longueur de corrélation, mais aussi des informations sur les courbures telles que l'intensité et l'indice de forme. Il est crucial de décrire une surface à la fois par sa distribution de hauteurs et ses corrélations latérales, en particulier pour expliquer la réponse optique des échantillons.

L'étude des tailles caractéristiques des zones percolantes du réseau 2D révèle un mécanisme de mûrissement hydrodynamique. La croissance de l'épaisseur des filaments est linéaire en temps jusqu'à ce qu'elle soit stoppée par un phase de fragmentation. Le verre riche en baryum étant la phase la plus fluide, elle se fragmente en objets discontinus qui ne grossissent plus. Quant aux réarrangements du réseau de baryum, ils sont gênés par la rigidité de la matrice de silice et finissent par induire une déstabilisation de la surface, là où l'enveloppe est la plus fine. La rugosité devient alors conséquente par rapport à l'épaisseur initiale de la couche mince.

Plus l'épaisseur de la couche de verre déposée est grande plus les tailles caractéristiques, latérales et verticales, du réseau sont amplifiées. La fragmentation semble aussi retardée. L'obtention de ces diverses surfaces rugueuses à l'échelle nanométrique pourrait par la suite déboucher sur l'étude du rôle de la nanostructure sur l'hydrophobie.

Enfin une caractérisation optique résolue en angle de ces surfaces faiblement rugueuses a été menée par goniospectrophotomètre. Les propriétés de diffusion de la lumière, la position angulaire et l'intensité de lobes de part et d'autres de la direction d'incidence, s'expliquent par les corrélations spatiales latérales de la rugosité.

Troisième partie

Application de la texturation de surface au démouillage d'argent

Chapitre 8

Démouillage d'argent sur surfaces texturées

Après avoir vu qu'il était possible d'obtenir des nanostructures par séparation de phase et d'en maîtriser les tailles caractéristiques, l'objectif de ce chapitre est de proposer une application à de telles surfaces. On s'intéressera au démouillage solide de métaux sur surface texturée pour obtenir des nanoparticules, aux tailles contrôlées, inaccessibles sans texturation. Le démouillage solide des couches métalliques est une voie de synthèse physique de nanoparticules, ne nécessitant pas l'utilisation de solvants, tout en étant compatible avec les grandes dimensions. Dans un premier temps, nous présenterons le mécanisme du démouillage à l'état solide, les paramètres principaux impactant les nanoparticules obtenues et le rôle de la texturation du substrat. Dans un second temps, nous montrerons que le démouillage d'argent sur des nanostructures de type trous, obtenues par séparation de phase du verre, donne lieu à la formation de petites particules logées dans les trous. Ainsi maîtriser la taille des gouttelettes formées par nucléation-croissance est essentiel pour contrôler *in fine* les dimensions des nanoparticules d'argent formées et donc leur propriétés, par exemple plasmoniques.

Sommaire du chapitre

8.1 Introduction au démouillage à l'état solide . . . 144
8.1.1 Mécanisme du démouillage solide . . . 144
8.1.2 Paramètres impactants . . . 145
8.1.3 Démouillage sur substrats texturés . . . 147
8.2 Protocole expérimental . . . 149
8.3 Distribution de nanoparticules sur substrat texturé . . . 150
8.3.1 Particules logées dans les trous . . . 150
8.3.2 Distribution bimodale des tailles de particules . . . 150
8.4 Contrôle de la taille des nanoparticules . . . 153
8.4.1 Influence de la taille de nanostructures . . . 153
8.4.2 Influence de l'épaisseur d'argent . . . 154

8.1 Introduction au démouillage à l'état solide

La notion de démouillage à l'état solide est associée, lors d'un traitement thermique, à la transformation d'un film mince 2D vers son équilibre thermodynamique : des nanoparticules 3D isolées. En effet, l'état initial d'un métal sous forme de couche cristalline est un état métastable, atteint grâce à un processus de dépôt hors-équilibre. La morphologie du système peut ensuite évoluer afin de réduire les énergies d'interfaces avec le substrat et l'environnement. On parle de démouillage solide par analogie avec le démouillage de liquides, bien que les températures de travail restent inférieures à la température de fusion du matériau. De plus, l'origine de ce processus n'est pas lié à l'hydrodynamique mais à la diffusion de surface.

Le démouillage solide a été observé dans les années soixante, avec l'essor des transistors et l'utilisation de fines couches métalliques. Des défauts sous forme de buttes, de trous ou de moustaches, impactaient les systèmes lorsque les films métalliques nanométriques subissaient une élévation de la température, bien qu'inférieure à leur température de fusion [255, 256]. Les systèmes étudiés par la suite sont très divers : de nombreux métaux ont été utilisés comme l'or [257], le cuivre [258], le platine [259] ou l'argent sur lequel nous nous focaliserons ici. La morphologie des trous et de leur propagation est variable, sous forme de doigts, d'étoiles, ou de dendrites, tout comme la forme des îlots finaux. Ces formes dépendent également du type de couche (polycristalline ou monocristalline [260]) et de la relation entre le métal et le substrat (énergie de surface, solution solide, épitaxie ou non [261]). On trouvera une grande variété de systèmes répertoriés dans l'article de revue de Thompson [262]. Nous présenterons succinctement les étapes du démouillage solide dans le cas de l'argent, avant de nous focaliser sur quelques leviers de contrôle de la forme finale des nanoparticules.

8.1.1 Mécanisme du démouillage solide

Le mécanisme de démouillage peut être décrit en trois étapes principales, comme schématisées Figure 8.1 : la période d'induction de **a** à **b**, la propagation des trous de **b** à **d**, et le frittage de **d** à **e**.

Le démouillage commence par une **période d'induction** où la température permet aux grains composant la couche de se réarranger, pour diminuer les énergies d'interface [263]. En moyenne les grains s'élargissent, supprimant des joints de grains énergiquement défavorables. Certains sont figés par la présence d'impuretés, tandis que d'autre grossissent de manière extraordinaire [264] menant à l'apparition de buttes qui relaxent les contraintes de compression du film mince. La période d'induction est aussi caractérisée par l'apparition de trous dans la couche métallique. Plusieurs mécanismes sont proposés et probablement cohabitent : les joints de grain et les jonctions triples se creusent, alimentés par la diffusion de surface [265, 266] tandis que l'agglomération de lacunes et l'annihilation des plus petits grains mènent à la nucléation de trous [267]. Ensuite la diminution du taux de couverture du substrat s'accentue lors de la phase de **propagation des trous**. Autour du trou, la couche se rétracte soit par épaississement d'un bourrelet [268], soit par croissance/décroissance des grains à proximité du bord [269], soit encore par diffusion longue portée vers les grains à croissance extraordinaire [261] (flèche rouge, Figure 8.1c). Le mécanisme reste variable suivant les couples métaux/substrat et mal compris, bien que des études *in-situ* par MEB et AFM aient apporté récemment de nouvelles informations [134, 270]. Une fois les îlots métalliques déconnectés les uns des autres il ne peut y avoir de transfert de matière par mûrissement. Cependant une étape lente de **frittage** s'opère jusqu'à ce que les grains vermiculaires atteignent une forme d'équilibre [264].

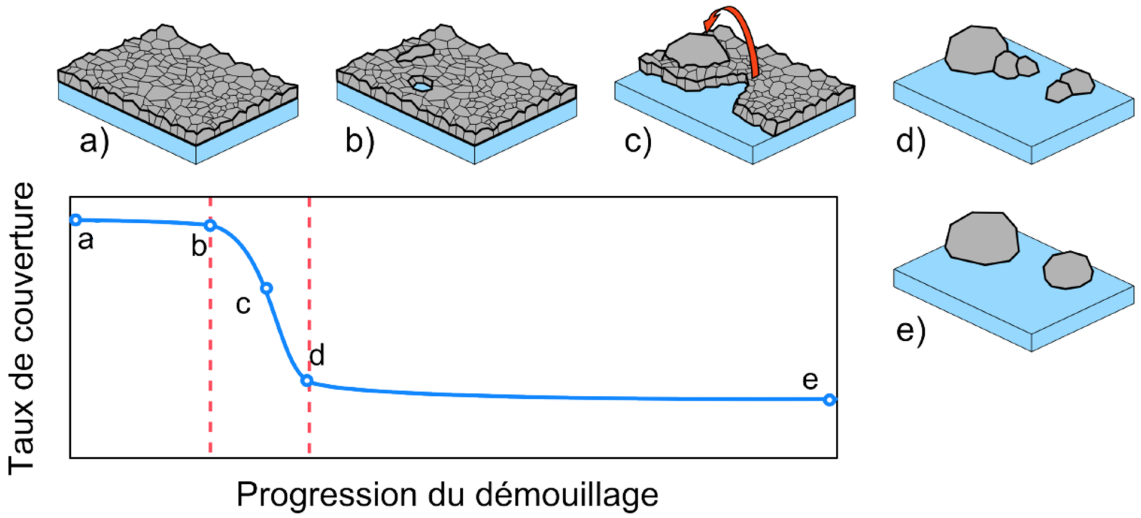


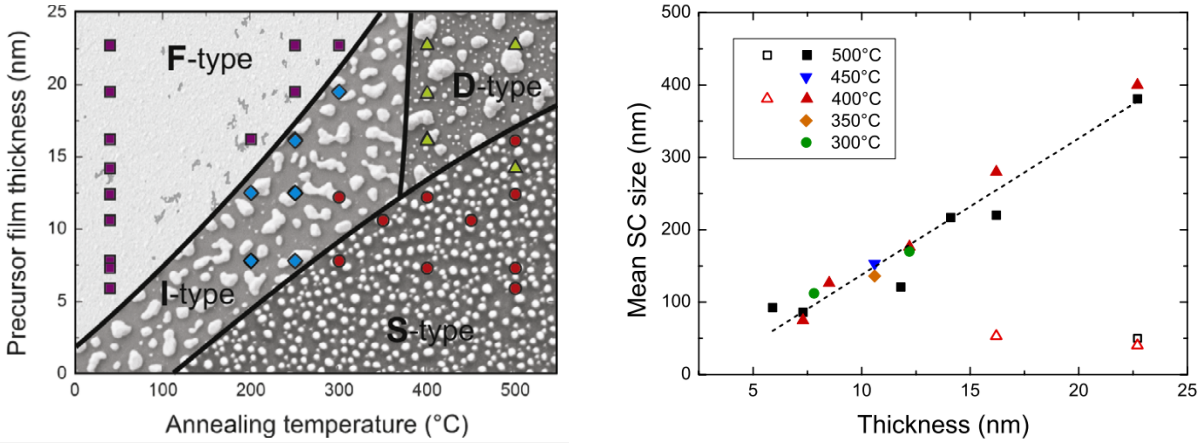
Figure 8.1 Schéma du mécanisme de démouillage solide d'une couche d'Ag, les pointillés rouge délimitent dans l'ordre l'induction, la propagation et le frittage **a** Couche mince polycristalline **b** Réarrangement des grains et induction de trous **c** Propagation des trous par diffusion longue distance **d** Trous percolants et îlots déconnectés **e** Nanoparticules à l'équilibre après frittage. Issue de [134].

8.1.2 Paramètres impactants

De manière générale le démouillage d'une couche polycristalline est fortement impacté par les **caractéristiques des grains** : leur taille, leur orientation, le nombre de joints de grain, et les défauts comme les lacunes ou les impuretés. Tous les paramètres expérimentaux modifiant l'état initial des grains sont potentiellement à considérer, tels que la méthode de dépôt de la couche mince ou l'atmosphère de conservation et de chauffage, qui peut être oxydante ou non [271,272]. Il est donc difficile de comparer quantitativement les résultats de la littérature et il reste préférable de faire des références à chaque série d'expérience pour éviter la variabilité.

L'avancement du démouillage dépend de la **température** et de la **durée** du traitement thermique : plus la température est élevée, tout en restant inférieure à la température de fusion du métal, plus l'état final est atteint rapidement [273]. La Figure 8.2a illustre par exemple différentes morphologies obtenues par Morawiec *et al.* [274] après 1 h de traitement thermique entre 200 ˚C et 500 ˚C, bien que les formes vermiculaires (*wormlike*, type I) ne puissent pas vraiment être qualifiées d'état final. Comme nous travaillerons dans la même gamme d'épaisseur nous choisissons des recuits à 400˚C plus longs, 2 h, en vue d'atteindre l'état final.

Par ailleurs l'**épaisseur** initiale du film métallique influence d'une part la stabilité du film, donc le couple temps/température nécessaire à la formation des particules et d'autre part la taille de ces particules. Pour des couches minces inférieures à 25 nm, la taille moyenne des particules augmente avec l'épaisseur (Fig. 8.2b), bien qu'on trouve parfois des distributions bidisperses dans le cas des films les plus épais (marqueurs ouverts) [274,275]. Une explication proposée pour ces couches fines obtenues par pulvérisation cathodique magnétron, est que la taille latérale des grains est de l'ordre de l'épaisseur de la couche, car il n'existe qu'un seul grain dans l'épaisseur. Ainsi pour une couche épaisse les grains initiaux seront larges mais peu nombreux, donc la densité de grains ayant une croissance extraordinaire sera plus faible. Comme la matière s'accumule sur ces grains prédominants, les particules finales seront aussi moins nombreuses et plus grosses [264].



a Morphologie **b** Taille de particules

Figure 8.2 Morawiec *et al.* [274] : Impact de l'épaisseur et de la température sur le démouillage de couches minces d'argent sur verre, traitement thermique d'1 h sous N_2, **a** Diagramme épaisseur-température des morphologies possibles **b** Evolution de la taille moyenne des particules avec l'épaisseur de la couche initiale entre 6 et 23 nm.

Pour finir, des études sur la **nature du substrat** comme chez Tanyeli *et al.* [275], ont montré qu'à la fois la forme des particules, leur densité et leur taille étaient impactées. Des arguments relatifs à l'énergie de surface entre les deux matériaux mais aussi à la conductivité thermique du substrat sont proposés. Les particules d'argent obtenues sur silicium sont plus petites, plus monodisperses et plus rondes que celles obtenues sur silice dans les mêmes conditions de traitement thermique.

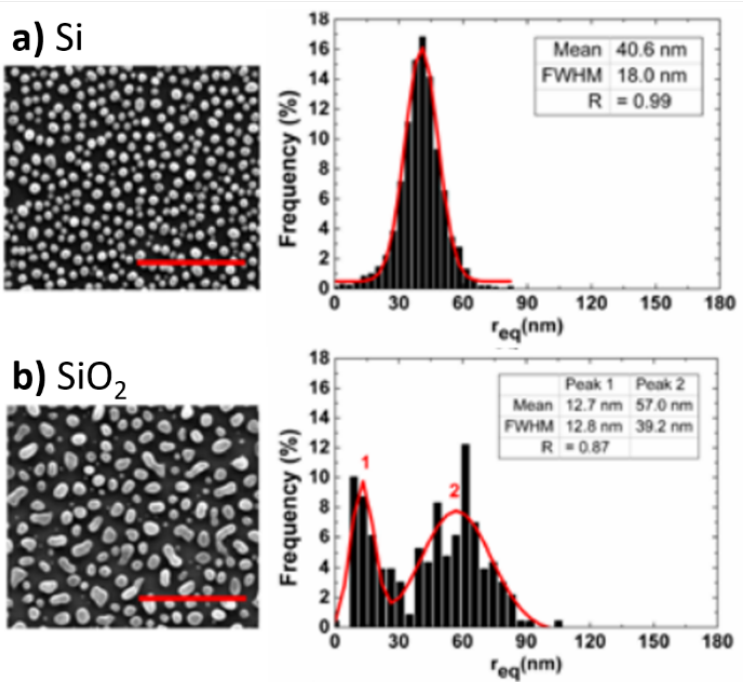


Figure 8.3 Tanyeli *et al.* [275] : Démouillage d'argent d'une couche mince de 12 nm sous N_2 pendant 1 h à 300 °C **a** sur silicium **b** sur silice. Images MEB, barre d'échelle 1 µm, et distribution du rayon équivalent des particules.

8.1.3 Démouillage sur substrats texturés

En plus de la nature du support, il est aussi possible de structurer le substrat avant de déposer la couche métallique, comme l'ont montré Giermann et Thompson dans le cas du démouillage de l'or [276, 277]. Dans l'expérience initiale, un réseau de pyramides inversées est préalablement gravé par lithographie sur un wafer de silicium. Le relief va contraindre le démouillage du métal menant à l'obtention d'une nanoparticule par trou, lorsque le volume d'or est inférieur au volume des pyramides.

Des travaux similaires sur l'argent ont été faits au laboratoire SVI par nanoimpression d'une couche sol-gel [278], permettant ainsi de travailler à bas coût sur de larges surfaces (plusieurs centimètres carrés) et sur des substrats transparents comme le verre. Les nanoparticules obtenues ne sont pas des sphères mais des diamants, c'est-à-dire des pyramides remplissant le trou surmontées d'une demi-sphère. En plus de l'organisation en réseau des nanoparticules d'argent, on peut remarquer dans les inserts de la Figure 8.4 que la taille des objets est plus petite et plus monodisperse.

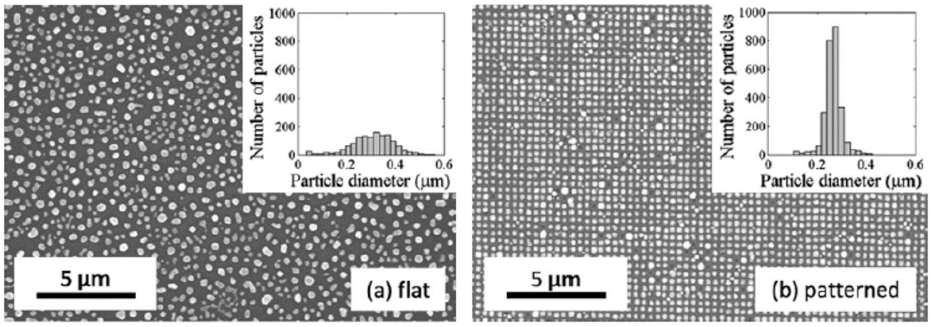


Figure 8.4 Image MEB et distribution du diamètre des particules après démouillage d'une couche mince de 26 nm d'argent pendant 2 h à 400 ˚C sous air **a** sur une surface plane **b** sur une surface texturée par nanoimpression, réseau de pyramides inversées espacées de 350 µm [278].

La suite de ces travaux, dans la thèse de Jacquet [134], a permis de quantifier objectivement l'impact de l'épaisseur d'argent initiale sur l'organisation (Fig. 8.5). Pour cela un traitement d'image classe les objets en trois catégories : les particules mal positionnées par rapport au centre des pyramides (bleu), les particules trop larges par rapport à la surface d'une pyramide (rouge) et les bonnes particules (vert). Deux ratios sont proposés pour mesurer l'ordre, le nombre de bonnes particules divisé par le nombre total de particules r_{tot}, ou par le nombre de trous r_{trou}. Il existe donc un optimum menant au réseau le plus mieux organisé (80 %) pour une épaisseur entre 35 nm et 40 nm, ce qui ne correspond pas à l'argument de conservation du volume de Giermann et Thompson qui prévoit un démouillage organisé pour des épaisseurs inférieures à 10 nm. Les auteurs concluent qu'il est nécessaire de prendre en compte la densité de grains initiaux à la fois sur les parties planes du substrat et dans les trous. Si la densité de grains est supérieure à 2 ou 3 grains sur les parties planes, il sera plus probable qu'un grain en croissance extraordinaire se forme et que le reste de l'argent l'alimente créant des défauts en dehors des pyramides.

Finalement, l'obtention de nanoparticules organisées permet des réponses optiques d'intérêt, notamment l'absorption et la coloration, au travers des propriétés plasmoniques de la matière condensée. L'exemple le plus connu de la plasmonique reste la coupe de Lycurgue, un vase romain du IVème siècle dont la couleur, verte en réflexion et rouge en transmission, est liée à la

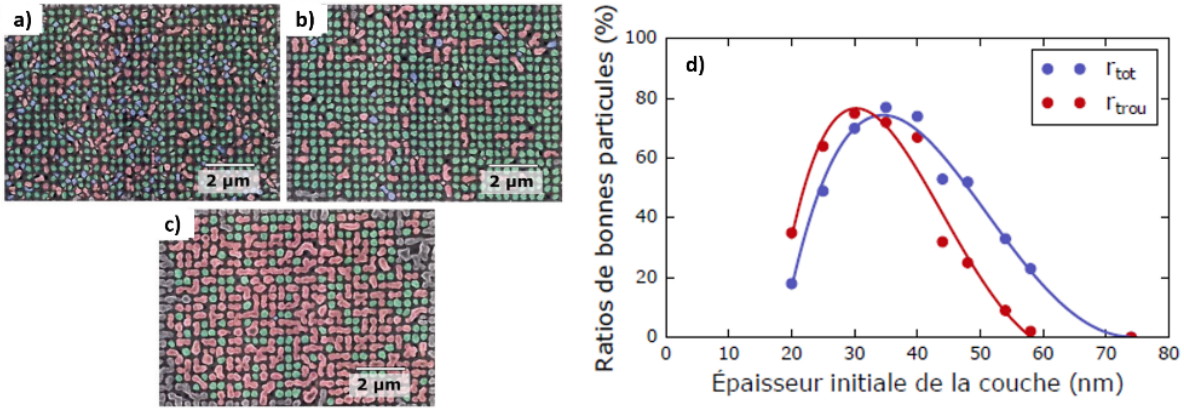


Figure 8.5 Jacquet *et al.* [134, 279] : Impact de l'épaisseur initiale de la couche sur l'organisation du réseau de particules d'argent obtenues par démouillage, 2 h à 400 ˚C sous air **a** 25 nm **b** 35 nm **c** 45 nm. En bleu les particules mal positionnées par rapport au réseau, en rouge les particules trop larges, en vert les « bonnes » particules (bien placées et de taille correcte) **d** Le ratio de « bonnes » particule sur le nombre de particules totale, r_{tot}, ou sur le nombre de pyramides r_{trou}.

présence de nanoparticules d'or et d'argent [280]. En effet dans les métaux, une onde incidente lumineuse a la possibilité d'exciter des oscillations collectives d'électrons. Pour des nanoparticules de moins de 200 nm de diamètre, inférieures à la longueur d'onde de la lumière incidente, on parle de **plasmons de surface localisés** (*LSPR Localized Surface Plasmon Resonance*) [281]. La longueur d'onde de ces résonances dépend bien sûr de la taille des nanoparticules mais aussi de leur forme et de leur environnement. Elles agissent comme des dipôles, lorsqu'elles sont sphériques dans un milieu homogène, mais plusieurs pics d'absorption peuvent aussi exister comme à l'interface entre deux matériaux diélectriques [282]. Des résonances d'ordres supérieurs sont observées dans de nombreux cas réels : si la morphologie des particules est anisotrope ou anguleuse [283], si les tailles sont supérieures à une centaine de nanomètres [284], ou encore s'il existe un couplage entre particules voisines [285].

Les nanoparticules métalliques inférieures à 100 nm de diamètre sont particulièrement intéressantes, car elles possèdent les propriétés plasmoniques d'absorption dans le visible, tout en conservant des tailles limitant la diffusion de la lumière. Ces propriétés sont impactées par la taille, la forme, l'environnement et l'organisation des objets. Or ces paramètres sont contrôlables lors du démouillage solide de couches minces métalliques, en ajustant le couple temps/température, le substrat ainsi que l'épaisseur du film mince. Nous avons aussi vu que la texturation du substrat est un levier supplémentaire, cependant pour viser des applications industrielles de type vitrage sur de larges surfaces, les principales voies de texturation actuelles restent limitées. Il est en outre difficile d'obtenir des nanoparticules d'argent de tailles inférieures à 100 nm par nano-impression. Au contraire les nanoparticules très petites, jusqu'à 10 nm, peuvent être fabriquées facilement par pulvérisation cathodique magnétron, comme les cermet (particules métalliques dans une matrice céramique). Nous chercherons donc à atteindre la gamme de tailles entre 10 et 100 nm, inaccessibles par d'autres méthodes potentiellement compatibles avec les grandes surfaces.

8.2 Protocole expérimental

La séparation de phase comme le démouillage sont des procédés compatibles avec les grandes dimensions d'échantillons. On cherche donc à utiliser les surfaces texturées, obtenues par séparation de phase du verre, comme substrat pour le démouillage d'argent.

On utilise les échantillons étudiés au Chapitre5 dont les gouttelettes obtenues par nucléation-croissance, laissent des trous en surface après dissolution par attaque acide (Fig. 8.6). La distribution des trous est caractérisée par AFM. Quatre types d'échantillons ont été testés donnant des trous de diamètre moyen 31 nm, 43 nm, 79 nm et 92 nm [(1)].

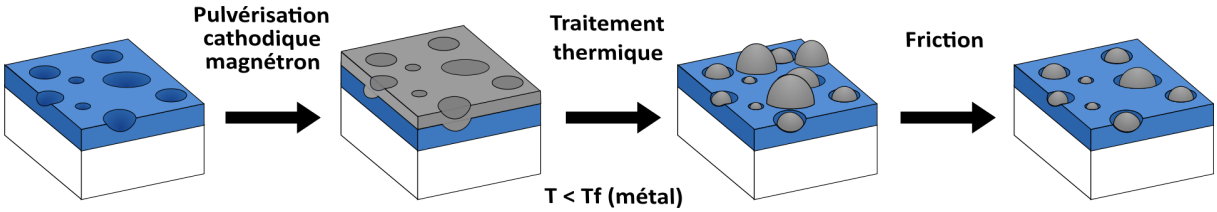


Figure 8.6 Schéma d'obtention de nanoparticules par démouillage sur surface texturée. Les trous nanométriques du substrat sont obtenus par attaque acide après séparation de phase du verre (voir Figure 2.1). Des particules se forment à la fois dans les creux et sur les parties planes du substrat, ces dernières peuvent être sélectivement éliminées par friction.

Des couches d'argent polycristallines sont déposées par **pulvérisation cathodique magnétron** sur un bâti dynamique semi-industriel (LINA350, Alcatel). La pression d'argon dans la chambre est fixée à 8.10^{-3}mbar, la puissance fournie à la cible est de 210 W et le temps de prépulvérisation assurant un nettoyage de la cible est de 5 min. Les échantillons sont scotchés sur une plaque de verre de 30 × 30 cm^2 qui défile sous la cible d'argent. Pour obtenir des couches minces de 10 nm à 25 nm, on règle la vitesse du plateau : l'épaisseur est proportionnelle au temps d'exposition. Pour donner un ordre d'idée, une vitesse de 0,66 m.min^{-1} correspond à une couche de 15 nm d'argent, mais sera calibrée régulièrement. De plus, les échantillons sur silicium et sur silice amorphe mesurent environ 2 × 2 cm^2 afin d'avoir une zone centrale homogène, sans effet de bords sur l'épaisseur déposée. Tous les échantillons avec la même épaisseur initiale sont fabriqués lors du même dépôt pour limiter la variabilité. On précisera que la couche mince est conforme, c'est-à dire qu'elle épouse le relief du substrat avec une épaisseur quasi-constante, sans obstruer les trous [279].

Un **traitement thermique** de 2 h à 400 ˚C est appliqué en conditions atmosphériques [(2)]. La température est choisie d'après la littérature (Fig. 8.2), elle reste inférieure à la température de fusion de l'argent, $T_f = 961,68$ ˚C, et inférieure à la température de transition vitreuse de la

[(1)] Ces échantillons sont obtenus pour une composition type A, Vg, d'épaisseur initiale 100 nm, après traitements thermiques au four à 950 ˚C respectivement de 1 min, 15 min, 4 h et 20 h. Les détails expérimentaux sont donnés dans le protocole Chapitre 2.

[(2)] Les échantillons sont placés sur une plaque de vitrocéramique froide et enfournés à 400 ˚C. Cette thermalisation du four utilisé est assez lente et peut prendre plusieurs dizaines de minutes pour revenir à la température de consigne. Une étude exploratoire faite grâce à la platine chauffante du MEB *in-situ* a permis de déterminer que des rampes de température lentes favorisent le remplissage des trous. La proportion de petites particules augmente pour des rampes de 15 ˚C.min^{-1} et 30 ˚C.min^{-1} comparé à un démouillage instantané.

couche de borosilicate de baryum, $T_g \approx 600$ °C. Les échantillons d'une même épaisseur d'argent sont recuits en même temps, en laissant le moins de temps possible entre la sortie du bâti et le four (environ 15 min). Bien que les trous soient aléatoirement répartis, en comparaison avec les réseaux réguliers présentés ci-dessus, on s'attend à ce que des particules d'argent se logent dans les cavités comme représenté sur le schéma de la Figure 8.6.

Pour finir nous avons vu que des particules considérées comme des défauts pouvaient se former sur les parties planes du substrat (Fig 8.5a en bleu). Comme les zones planes de nos échantillons sont majoritaires on s'attend à ce que des nanoparticules puissent y démouiller. On propose une dernière étape facultative de **friction**, appelée aussi « chiffonnage », permettant de retirer les particules en surface sans déloger les particules dans les trous.

8.3 Distribution de nanoparticules sur substrat texturé

8.3.1 Particules logées dans les trous

La bibliographie nous ayant appris la grande variabilité existant lors du démouillage de couches polycristallines, on s'appliquera à faire des références sur échantillons plats pour chaque série de pulvérisation magnétron. Les échantillons plats sont des wafers de silicium recouverts d'une couche de borosilicate de baryum, de composition Vg, qui n'a pas subi de traitement thermique, donc sans séparation de phase. Un test préalable a été fait pour vérifier que la variation de composition et de structure entre une couche de verre recuite et non recuite donne un résultat comparable lors du démouillage. Les distributions sur les deux surfaces planes sont identiques, et les particules d'argent ne semblent pas préférentiellement positionnées sur un des deux verres. On en déduit que les énergies de surface entre les échantillons plans et texturés sont très similaires.

La morphologie des îlots blancs, hémisphériques et isolés, obtenue sur la Figure 8.7 indique que les conditions de traitement thermique par rapport à l'épaisseur suffisent à atteindre l'état final du démouillage de la couche d'argent. Comme dans la littérature, les nanoparticules obtenues ont des tailles inférieures lorsque le substrat est texturé [134, 278]. Sur les échantillons texturés (b-e), on distingue deux types de particules. Les plus petites, d'environ 50 nm de diamètre, sont majoritairement dans les trous. Elles émergent à peine à la surface (d, e). Les plus grosses atteignent une centaine de nanomètres de diamètre et sont localisées sur les parties planes ; elles sont les plus brillantes en vue de dessus imagée en électrons secondaires (b).

8.3.2 Distribution bimodale des tailles de particules

La Figure 8.8a présente deux images MEB d'une même zone d'un échantillon texturé, dont l'acquisition utilise simultanément deux détecteurs, l'un pour les électrons secondaires (haut) et l'autre pour les électrons rétrodiffusés (bas). Comme détaillé section 2.2.1, le premier détecteur fait ressortir le contraste topographique grâce aux électrons secondaire issus des premiers nanomètres de la surface, tandis que le second permet un contraste chimique car l'énergie des électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique Z de l'élément. L'argent, $Z_{Ag} = 47$, est donc bien plus brillant que la couche de verre, $Z_{Si} = 14$ et $Z_O = 8$. La segmentation des particules est assez difficile sur les substrats texturés, contrairement aux substrats plats, à cause du halo gris entourant les trous, dont le niveau de gris est comparable à celui des particules. On choisit donc d'utiliser les images en électrons rétrodiffusés pour le traitement d'image. Il existe cependant une différence de l'ordre de quelques nanomètres de diamètres entre les particules imagées par les deux détecteurs ; soit l'effet d'ombrage des électrons secondaires sur-évalue les distances, soit au contraire la plus faible résolution des électrons rediffusés sous-évalue les tailles. Il serait

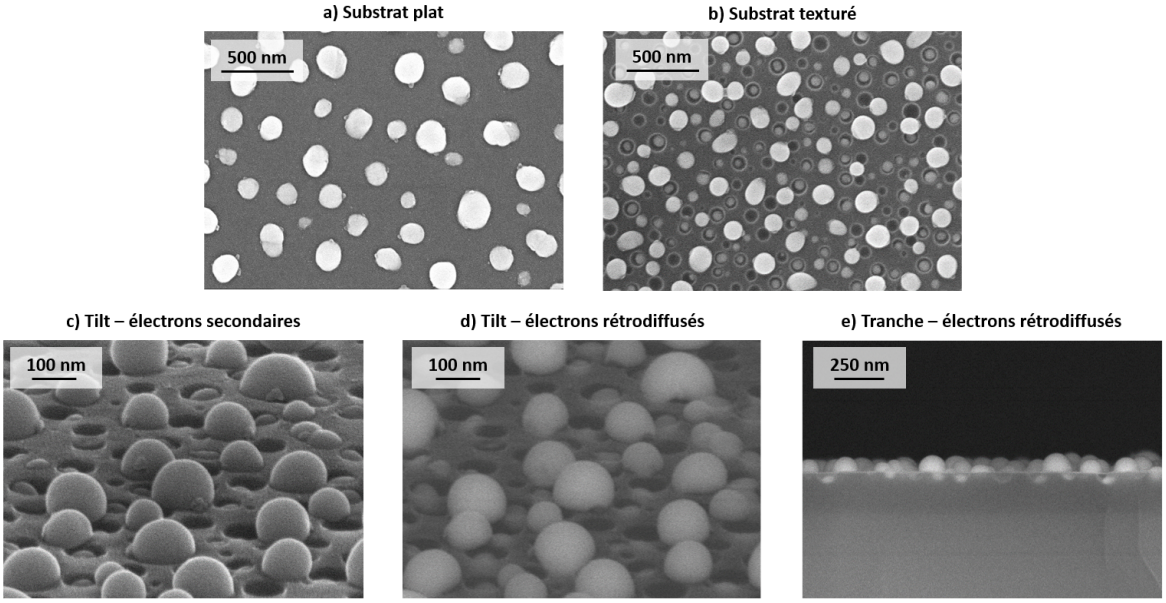


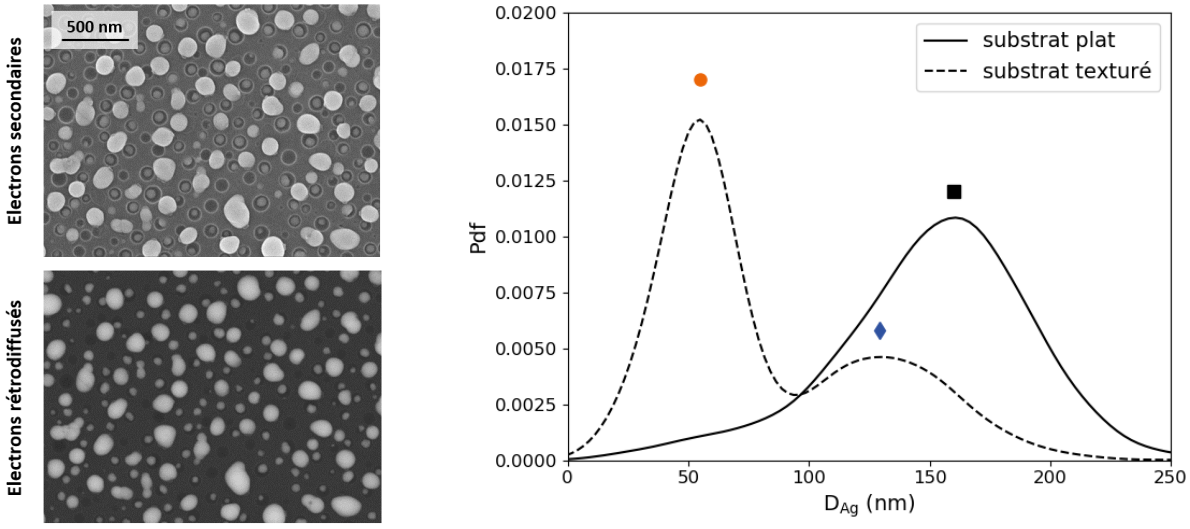
Figure 8.7 Images MEB de nanoparticules obtenues par démouillage d'une couche mince d'argent de 15 nm après 2 h à 400 ˚C. **a** Référence sur échantillon plat, couche mince de verre sans séparation de phase **b-e** Échantillon avec trous, obtenus par séparation de phase de la composition Vg, 4 h à 950 ˚C. **c** Vue en tilt, montrant la topographie **d** Vue en tilt, révélant les éléments chimiques (Ag en blanc) **e** Vue en tranche. Les particules d'argent sont à la fois en surface et dans les trous.

intéressant de vérifier par une mesure AFM quelle est la meilleure estimation.

La distribution du diamètre des particules d'argent sur verre plat présente un seul maximum autour de 160 nm (Fig.8.8b, carré noir). La distribution sur surface texturée est bimodale, ce qui confirme les observations de la Figure 8.7. Le maximum à 55 nm, (Fig.8.8b, point orange) correspond aux petites particules dans les trous, alors que le pic à 130 nm représente les grosses particules sur le substrat (Fig.8.8b, losange bleu). Ces deux pics ont des largeurs à mi-hauteur de 40 nm pour le premier et 70 nm pour le second, inférieures à la largeur de la distribution sur surface plane d'environ 90 nm.

Pour la plupart des échantillons texturés étudiés, la distribution bimodale est bien définie par deux maxima, séparés par un minimum local, comme sur la Figure 8.8b. Le diamètre correspondant à ce minimum sert de seuil pour catégoriser les particules de « petites » ou « grosses », équivalent à « zones trous » ou « zones plates » dans la suite. Lorsque ce n'est pas le cas, que la distribution possède seulement un épaulement, on se sert de la différence de luminosité entre les particules dans les trous (sombres) et en surface (lumineuses) sur l'image en électrons secondaires. En effet, l'étape de segmentation isole d'abord chaque particule sur l'image d'électrons rétrodiffusés, puis la catégorisation se fait à partir du niveau de gris de chaque particule sur l'image correspondante en électrons secondaires.

Contrairement aux études de la littérature où les particules sont organisées en réseau [278,279], il est difficile de quantifier la qualité du démouillage. En l'état, on peut uniquement comparer la densité surfacique des petites particules avec celle des trous. Si toutes les petites particules sont bien dans les trous, on estime le taux de trous occupés à environ 40%. Un autre moyen d'estimer ce taux est d'étudier les échantillons après avoir retiré les particules en surface par friction avec un coton. La Figure 8.9a présente la même zone d'un échantillon après l'étape de



a MEB vue de dessus

b Distribution des diamètres

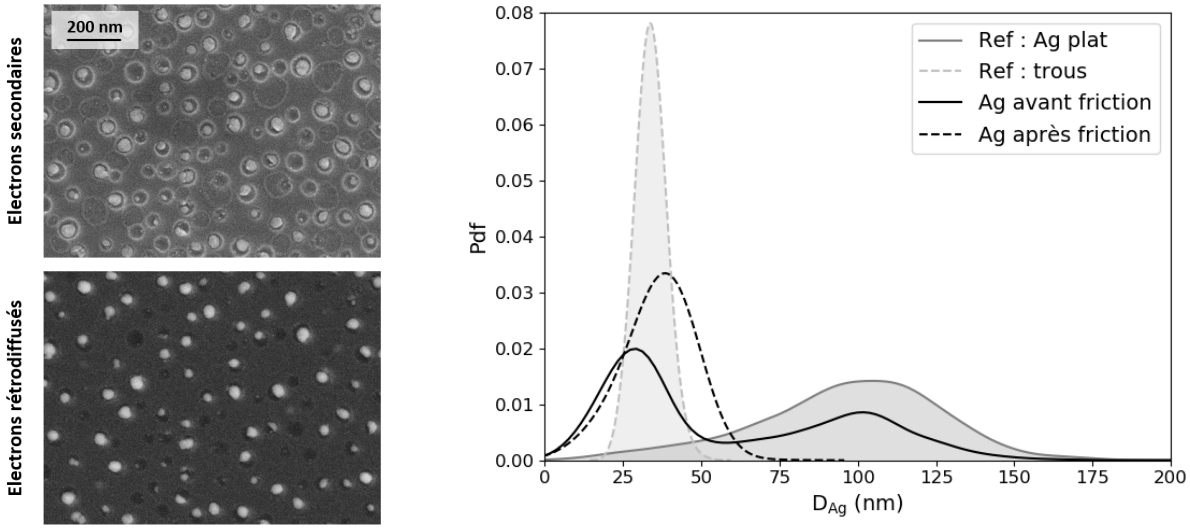
Figure 8.8 Démouillage d'une couche mince d'argent de 15 nm après 2 h à 400 °C, même échantillon que la Figure 8.7b-e.**a** Images MEB simultanée en électrons secondaires (haut) et rétrodiffusés (bas) **b** Distribution du diamètre des nanoparticules.

« chiffonnage », où l'on constate que seules les particules dans les trous sont encore présentes. Le taux de remplissage des trous est cette fois de 81%, proche de l'optimum observé dans la littérature. Le diamètre moyen des trous, mesuré à l'AFM avant dépôt d'argent, de 34 nm, est proche de 39 nm celui des nanoparticules à l'intérieur [(3)] (Figure 8.9b). La distribution des petites particules est cependant plus large que la distribution des trous : les particules peuvent ne pas complètement remplir la cavité ou au contraire en déborder.

On remarquera sur l'image en électrons secondaires (haut) qu'en plus des halos autour des trous, des pourtours gris clairs sont présents, vestiges de la présence des grosses particules. Ces traces sont majoritaires sur des parties planes, là où la densité de trous est faible. On trouve également des pourtours englobant une cavité, donc de grosses particules qui se sont formées par-dessus un trou. Ces contours sont des renflements de quelques nanomètres, déjà observés à l'AFM dans la thèse de Jacquet [134], dont l'origine n'est pas déterminée.

Nous avons ainsi montré qu'il est possible de moduler la distribution de tailles des nanoparticules d'argent en utilisant une surface texturée. Le diamètre moyen est inférieur au diamètre obtenu pour la même épaisseur d'argent ayant démouillé sur substrat plat, la distribution est bimodale et le pic correspondant aux plus petites particules semble corrélé au diamètre des trous. Ces petites particules, logées dans les cavités, sont en outre protégées de la friction. On peut ainsi retirer les grosses particules en surface pour conserver exclusivement le premier mode dont la taille moyenne est inférieure à 100 nm.

[(3)] On observe une différence entre le diamètre du mode correspondant aux petites particules avant chiffonnage (trait noir plein) et celui des particules restantes après chiffonnage (trait noir pointillé) d'une dizaine de nanomètres. On attribue ce décalage à un défaut du traitement d'image. En effet, un seuillage simple est effectué mais le seuil doit être augmenté pour obtenir des particules disjointes (dans le cas de l'échantillon avant chiffonnage où les particules sont denses) ce qui sous-évalue leur taille. Pour obtenir des tailles plus précises, la méthode d'Otsu utilisée ici pourrait être remplacée par la méthode Blob_LoG présentée 5.1.1.



a MEB vue de dessus

b Distribution des diamètres

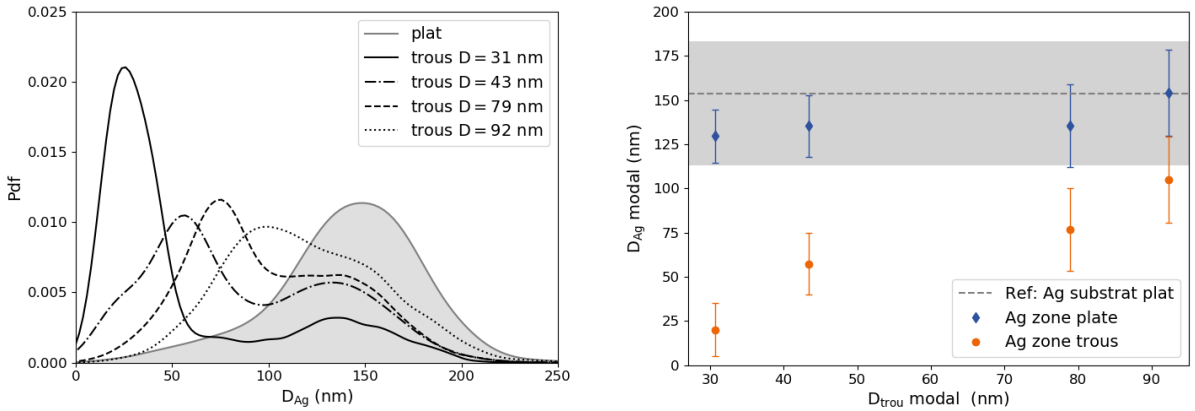
Figure 8.9 Démouillage d'une couche mince d'argent de 10 nm après 2 h à 400 ˚C, sur un échantillon de composition Vg 50 nm sur silice amorphe, trous obtenus par séparation de phase après traitement thermique de 8 h à 950 ˚C.**a** Images MEB simultanée en électrons secondaires (haut) et rétrodiffusés (bas) **b** Distribution du diamètre des trous, des nanoparticules avant et après chiffonnage.

8.4 Contrôle de la taille des nanoparticules

8.4.1 Influence de la taille de nanostructures

Afin de vérifier l'impact de la taille des trous sur les nanoparticules formées par démouillage, on dépose une même couche d'argent, d'épaisseur 15 nm, sur quatre substrats texturés. On compare sur la Figure 8.10 l'évolution des diamètres des particules d'argent D_{Ag} pour quatre tailles moyennes de trous D_{trou} et un substrat plat de référence. Pour des trous compris entre 31 nm et 92 nm les distributions sont bimodales et les particules restent toujours plus petites que celles obtenues sur substrat plat (distribution grise). La taille des nanostructures module principalement le premier pic. Sur la Figure 8.10b, les diamètres des deux modes sont reportés, en orange pour le premier maximum et en bleu pour le second ; le code couleur des marqueurs est le même que dans le graphique Figure 8.8 et les barres d'erreur correspondent à la largeur à mi-hauteur des distributions. Quant aux pointillés, ils donnent le diamètre modal des particules démouillées sur le substrat plat et la zone grisée en symbolise la largeur à mi-hauteur.

Les petites particules (points oranges) ont un diamètre quasi-linéaire avec le diamètre des trous, la taille des nanoparticules s'ajuste à celle des trous du substrat. La texturation impacte directement la taille finale des nanoparticules et permet de diminuer fortement leur diamètre par rapport à un substrat plan. Au contraire, en première approximation, les grosses particules (losanges bleus) ont des tailles proches de celles obtenues sur la référence, elles sont comprises dans la zone grise pour tous les échantillons. Cependant, on remarque que diminuer le diamètre des trous semble aussi diminuer celui des particules situées sur les zones planes du substrat. Pour proposer une explication, on se souviendra que lors du phénomène de séparation de phase la distance moyenne entre les gouttelettes L augmente en même temps que leur diamètre D (voir Figure 5.8b). Ainsi lorsque les trous sont plus petits ils sont aussi proches et plus denses. Les zones planes entre trous sont restreintes donc la taille des particules en surface est réduite. A



a D_{Ag} **b** D_{Ag} modal

Figure 8.10 Evolution du diamètre des nanoparticules obtenues par démouillage de 15 nm d'argent en fonction de la taille des nanostructures du substrat de type Vg **a** Distribution des diamètres pour 4 tailles de trous et une référence plane **b** Diamètre des modes en fonction du diamètre modal des trous. Les pointillés donnent le diamètre modal des particules démouillées sur le substrat plat et la zone grisée la largeur à mi-hauteur.

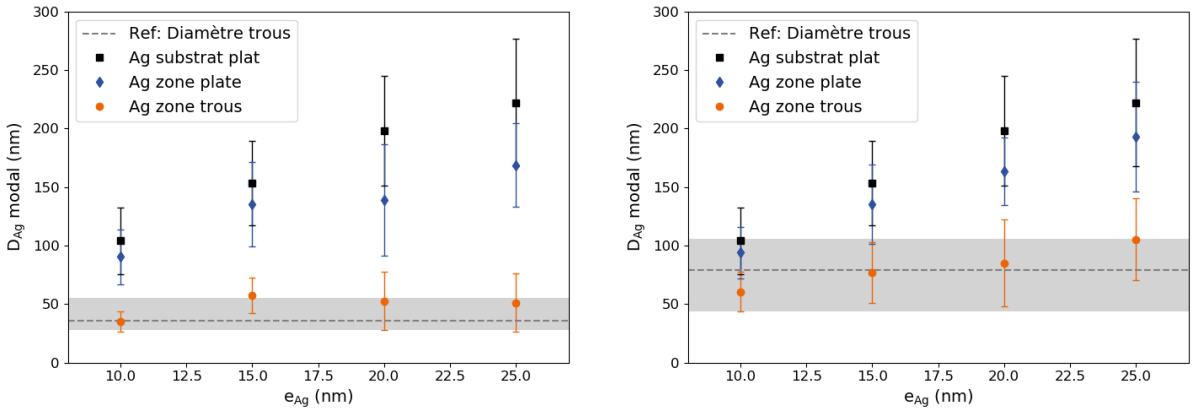
l'inverse lorsque les trous du substrat sont espacés, les grains qui grossissent sur les parties plates ne sont pas contraints par la présence de défauts, comme sur un substrat plan.

8.4.2 Influence de l'épaisseur d'argent

D'après la littérature, plus la couche métallique initiale est épaisse plus les nanoparticules finales sont grandes sur substrat plat. Cependant, comme le rôle des grains initiaux est primordial pour le démouillage, on effectue une calibration sur substrat plat dans les mêmes conditions de dépôt pour 10 nm, 15 nm, 20 nm et 25 nm d'argent, donnée Figure 8.11 par les carré noirs. Toutes les distributions sont monomodales, avec un élargissement vers les petites tailles. Les diamètres moyens, compris entre 100 nm et 250 nm, sont plus petits que les résultats de Morawiec *et al.* [274] (Fig. 8.2b). Il est possible que les paramètres de pulvérisation magnétron de nos expériences donnent lieu à la croissance de grains moins larges latéralement, ou que l'état de surface du verre soit plus rugueux.

On remarque que pour les échantillons texturés, que ce soit pour des trous de 43 nm Figure 8.11a, ou 79 nm Figure 8.11b, la taille des particules augmente avec l'épaisseur d'argent. Le diamètre modal correspondant aux grosses particules sur les zones planes (losanges bleus) suit l'évolution du diamètre des particules obtenues sur substrat plat (carrés noirs). La différence entre les deux est plus faible sur les échantillons ayant les trous les plus gros, lorsqu'ils sont moins contraints. Comme dit précédemment, d'après le procédé de fabrication des trous par séparation de phase et mûrissement, ce sont aussi les échantillons avec la densité de trous la plus faible, donc les zones planes les plus larges. Donc plus les zones planes sont larges plus les grosses particules ont des tailles similaires à celles des particules obtenues sur substrat plat.

Quant au diamètre modal des petites particules (points oranges), il semble quasiment constant sur la Figure 8.11a. Plus précisément il augmente entre 10 nm et 15 nm d'épaisseur, puis sature à la limite haute de la zone grisée, c'est-à-dire la taille maximale des trous. On imagine que le diamètre des particules dans les trous peut plus ou moins remplir la cavité suivant l'épaisseur,



a $D_{trou} = 43$ nm **b** $D_{trou} = 79$ nm

Figure 8.11 Evolution du diamètre modal des nanoparticules obtenues par démouillage, à taille de trous fixée, en fonction l'épaisseur initiale d'argent **a** $D_{trou} = 43$ nm **b** $D_{trou} = 79$ nm. Les pointillés donnent le diamètre modal des trous du substrat de type Vg et la zone grisée leur largeur à mi-hauteur. Les carrés noirs sont les références de démouillage sur substrat plat.

mais sera limité par le pourtour du trou lorsque la quantité de matière deviendra trop importante. Cette supposition est confortée par la Figure 8.11b, pour laquelle la distribution des cavités est plus large : l'évolution du diamètre des particules est monotone à travers toute la zone grisée. En testant des couches d'argent plus épaisses, on s'attendrait à retrouver une saturation.

Type de défauts

Puisque l'on observe un changement de régime dans l'évolution de la taille des particules avec l'épaisseur d'argent, une croissance puis une stagnation, on suppose qu'il existe une épaisseur critique ou optimale. L'épaisseur optimale e_{opt} correspondrait idéalement à l'existence d'une particule par trou et aucune particule en dehors. Bien qu'il soit difficile de déterminer une telle épaisseur dans notre cas, puisqu'il existe toujours une population de particules dans les trous et sur la surface, on peut s'intéresser à la conformation des particules. Il existe 3 catégories d'épaisseurs, menant chacune à des types de défauts particuliers, illustrés Figure 8.12 :

(a) Pour de faibles épaisseurs, on observe plusieurs petites particules dans une même cavité, généralement localisées sur les contours,

(b) Pour des épaisseurs proches de l'épaisseur optimale, on trouve une seule particule remplissant la totalité de la cavité mais ne dépassant pas du sommet,

(c) Pour de fortes épaisseurs, les particules débordent du trou et peuvent soit former un continuum avec une particule voisine, soit devenir très hautes après avoir vidé l'argent contenu dans les trous voisins.

Pour expliquer ces observations, on peut s'inspirer de la notion de croissance extraordinaire de certains grains. En supposant que la densité de grains qui auront une croissance extraordinaire dépend de la densité de grains initiaux, on en déduit que pour des épaisseurs fines la densité finale de particules sera plus grande que pour des couches épaisses. La zone d'influence autour de ces grains en croissance, définie comme la zone où l'argent diffusera vers le grain, est d'autant plus petite que l'épaisseur est fine. Ainsi lorsque les trous sont grands devant la zone d'influence de ces grains en croissance, il y aura plusieurs particules dans un même trou. En revanche lorsque la

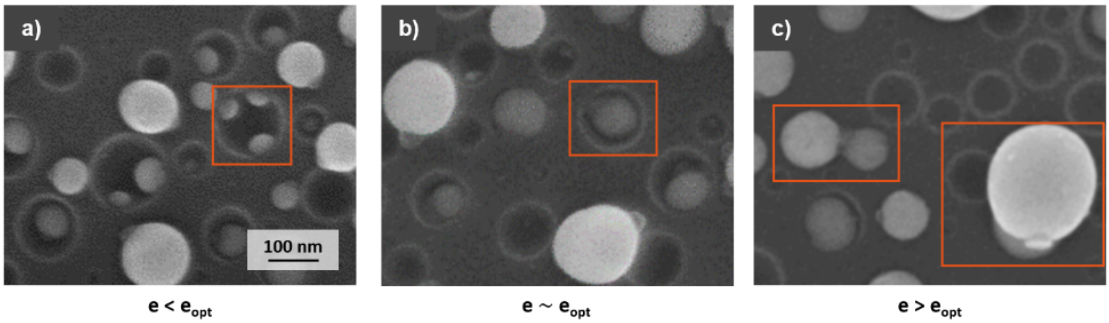


Figure 8.12 Images MEB des différentes configurations de particules après démouillage sur des échantillons texturés de composition Vg, 100 nm, avec des trous de 79 nm de diamètre. Le traitement thermique de 2 h à 400 ˚C est appliqué à des couche d'argent de **a** 10 nm **b** 15 nm **c** 25 nm.

zone d'influence est plus large qu'un trou, la matière pourra diffuser et s'accumuler pour former une grosse particule en dehors du trou.

En conclusion, deux leviers principaux permettent de contrôler les deux pics de la distribution lors du démouillage sur substrat texturé. D'une part, la taille des trous impacte majoritairement la taille des petites nanoparticules s'y trouvant et permet ainsi la fabrication de nanoparticules de tailles comprises entre 10 et 100 nm. Dans une moindre mesure, la densité de trou contraint les dimensions des particules en surface. D'autre part, l'épaisseur initiale d'argent régit principalement la taille des grosses particules sur la surface plane. L'épaisseur détermine en outre les types de défauts.

La prochaine étape de cette étude serait de caractériser les propriétés optique d'absorption et de diffusion des nanoparticules obtenues sur substrat transparent. La preuve de concept du procédé a été faite sur silice amorphe (Fig. 8.9) et montre une coloration orangée, mais des échantillons suffisamment larges devraient être faits. En particuliers la possibilité d'étudier des échantillons avec une population de nanoparticules bimodale et monomodale une fois les grosses particules retirées par friction serait très intéressante. De plus, l'encapsulation par une couche additionnelle de silice pourrait donner un environnement homogène aux petites particules dans les cavités modifiant leur propriétés plasmoniques.

En résumé

Le démouillage à l'état solide est une transition entre la géométrie 2D d'une couche mince hors équilibre vers son équilibre thermodynamique sous forme de particules 3D. Cette transition est permise par l'augmentation de la diffusion avec la température, tout se passe à l'état solide puisque la température reste inférieure à la température de fusion. De nombreux paramètres impactent la géométrie finale des nanoparticules : la nature du métal et du substrat, la structure du substrat (épitaxie ou texturation), les conditions de traitement thermique (atmosphère, temps, température) mais aussi la qualité des grains initiaux (taille, polydispersité, joints de grain, lacunes, impuretés).

Le démouillage d'argent, comme la texturation par séparation de phase du verre, sont tous deux des procédés permettant de travailler sur des surfaces relativement grandes. Ceci serait utile en vue d'applications industrialisables mais également pour l'étude des propriétés optiques. On cherche à utiliser les nanostructures maîtrisées dans cette thèse, des trous nanométriques, pour contrôler la taille des nanoparticules obtenues par démouillage.

Nous avons montré que les trous nanométriques, inférieurs à 100 nm, aléatoirement répartis sur la surface contrôlent le démouillage de couches fines d'argent jusqu'à 25 nm. Il en résulte une distribution bimodale : de petites particules sont logées dans les cavités tandis que de plus grosses particules sont situées sur les parties planes de la couche de verre.

Deux leviers ont été explorés et impactent majoritairement l'un ou l'autre des types de particule. D'un côté la taille des trous pilote préférentiellement la taille de la population de petites particules dans les cavités. Dans notre procédé, la tailles des trous est indissociable de leur densité surfacique, donc de la taille moyenne des zone planes les séparant. De cette façon, la présence de trous contraint aussi la taille maximale des particules en surface. D'un autre côté, l'épaisseur d'argent déposée, et par elle la taille latérale des grains initiaux, contrôle le diamètre des particules sur les zones planes de manière similaire aux résultats obtenus sur substrats plats. En outre, cette épaisseur d'argent détermine le type de défauts de remplissage des cavités et une épaisseur optimale peut être ajustée.

Finalement, une étape de « chiffonnage », c'est-à-dire de friction de la surface, permet de retirer les grosses particules posées sur la surface tout en conservant la population de particules protégées dans les cavités. Il est ainsi possible d'obtenir des nanoparticules de diamètres inférieurs à 100 nm sur de grandes surfaces dont les propriétés plasmoniques sont encore à étudier.

L'état de l'art fait mention de procédés compatibles avec les **grandes dimensions** de type vitrage soit pour obtenir de très petites particules (inférieures à 10 nm comme les cermet), soit des nanoparticules beaucoup plus grosses par démouillage (supérieures à 100 nm). La possibilité d'obtenir des **nanoparticules plasmoniques** de tailles comprises **entre 10 et 100 nm** sur de larges surfaces comble un vide de la littérature. Pour cela une demande de brevet a été déposée par Saint-Gobain Glass et le CNRS.

Conclusion et perspectives

Les verres de borosilicate de baryum sont un système modèle très riche pour l'étude de la séparation de phase, notamment grâce au contraste apporté par le baryum facilitant l'imagerie des échantillons. Après la thèse de David Bouttes en 2014 qui a étudié le mûrissement et la fragmentation dans les verres massifs, puis la thèse de Jean-Thomas Fonné en 2017 qui a mis en place un protocole de dépôt de couche mince de verre pour y étudier la séparation de phase, cette troisième thèse a permis d'explorer de nouvelles pistes en vue de la nanostructuration de surfaces.

Tout d'abord, du point de vue de l'élaboration d'échantillons, l'utilisation de techniques de pointe a permis des avancées notables permettant la fabrication contrôlée et l'étude de trois types de nanostructures. D'une part, l'étude de la composition des couches minces en profondeur s'est faite par le couplage de techniques macroscopiques d'analyse chimique, avec des méthodes spécifiques aux surfaces, la microsonde EPMA, et aux couches minces, le SIMS. Un point essentiel est l'observation de l'hydratation des couches minces de verre lorsque l'humidité ambiante est supérieure à 45%. Ce faisant, de l'acide borique est formé en surface par consommation du bore contenu dans le verre ce qui modifie la composition de la couche mince. D'autre part, des expériences de traitement thermique *in-situ* dans un MEB environnemental ont mis en évidence les mécanismes à temps courts pour une large gamme de températures. En maîtrisant la composition et le couple temps/température du traitement thermique, on choisit dans quel domaine de séparation de phase on se place. Ainsi trois types de structures peuvent être obtenues en couches minces comme résumé Figure 0.4 :

– des **trous**, par nucléation-croissance de gouttelettes de verre riche en baryum situées en surface, puis dissolution préférentielle de cette phase,
– des **surfaces rugueuses**, par séparation de phase spinodale en milieu ultra-confiné qui déforme la surface libre et peut être suivie de fragmentation,
– des **plots**, par séparation de phase SDSD, puis déstabilisation de la strate de baryum qui laisse place à des cylindres de silice révélés par attaque acide.

Un second axe d'étude majeur de cette thèse a été la diffusion et plus généralement le transport de matière en milieu ultra-confiné. Pour cela on s'est intéressé au mûrissement d'une assemblée de gouttelettes confinées dont le diamètre est de l'ordre de grandeur de la couche mince. Il n'y a donc qu'un objet dans l'épaisseur et l'essentiel des échanges diffusifs se fait latéralement entre gouttes. La microscopie électronique, associée au traitement d'images, est un outil pertinent pour suivre la cinétique de croissance de ces gouttes. La taille caractéristique du système suit une **loi de puissance** $\ell_c \sim t^{\alpha}$ **avec** $\alpha \lesssim 0,20$ et ceci a pu être vérifié à la fois pour la mesure du rayon et de la distance moyenne entre les gouttes. La cinétique de mûrissement observée est plus lente que les lois de croissance ($\ell_c \sim t^{1/3}$) a priori attendues dans ce contexte. Pourtant ce régime n'est pas perçu comme transitoire, du fait du caractère **autosimilaire** des distributions de tailles d'objets et de répartition latérale mesurées expérimentalement.

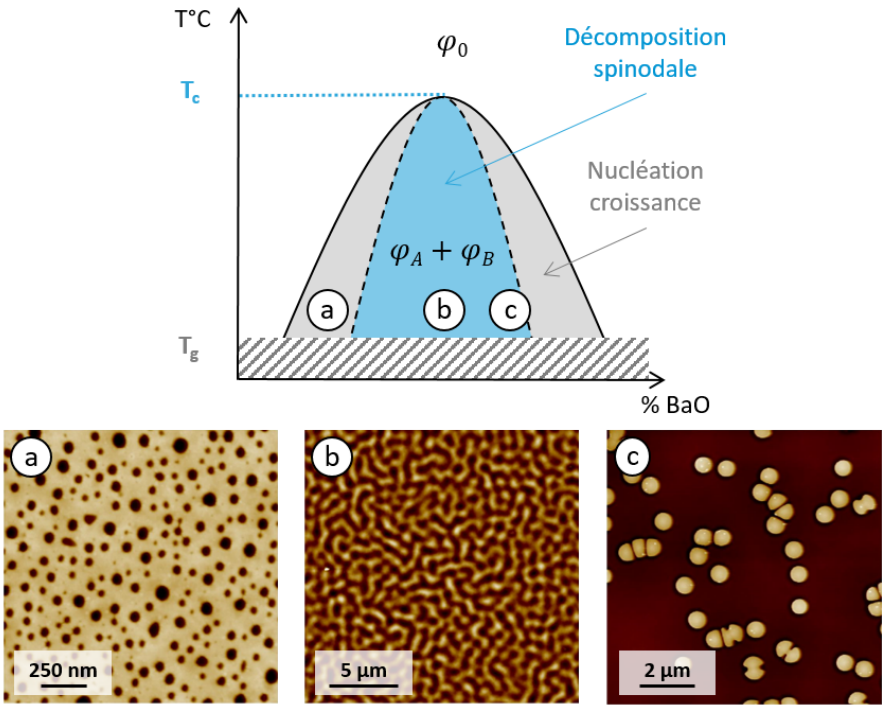


Figure 0.4 Les trois types de nanostructures de surface obtenues par séparation de phase suivant la composition de la couche mince, images AFM. Les trous **(a)** sont dus à de la nucléation-croissance tandis que la décomposition spinodale permet de former soit des surfaces rugueuses **(b)** soit des plots **(c)** après déstabilisation d'une strate initiée par SDSD.

Par ailleurs, l'épaisseur de verre déposée s'avère être un paramètre de contrôle de la taille des gouttes dès les premiers instants de la séparation de phase. Bien que des évolutions de composition, par évaporation et diffusion dans le substrat, soient visibles, le ralentissement de la cinétique semble majoritairement dû au confinement.

Cet axe expérimental a été complété par des **simulations en 2D**, sur le modèle de Cahn-Hilliard. Nous avons voulu utiliser ce modèle d'interfaces diffuses, très répandu pour l'étude de la séparation de phase de type spinodal, dans le cas de la nucléation-croissance. En effet, assez peu de travaux numériques de la littérature se sont penchés sur l'impact du confinement dans cette configuration. La nucléation n'a pas été étudiée mais nous avons observé que les paramètres d'initialisation comme le nombre de germes, leur forme et leur répartition n'ont un impact que durant le régime transitoire. Ensuite un comportement universel, une loi de puissance $\ell_c \sim t^{\frac{1}{3}}$, est bien retrouvée pour les simulations 2D. Lorsque l'on applique des conditions de flux nul à une **géométrie 2D confinée**, 1D+1, l'exposant diminue et on observe une **loi de puissance** $\ell_c \sim t^{0,2}$. Cet exposant 1/5 est compatible avec le modèle géométrique simple basé sur la conservation de la matière qui a été proposé : le ralentissement de la cinétique en 1D+1 est dû à l'éloignement des gouttes plus rapide que l'augmentation de leur rayon. L'effet de la nucléation homogène ou hétérogène ne change pas le régime final. En revanche pour des couches épaisses, la nucléation homogène présente une transition entre cinétique 2D et 1D+1 lorsque le nombre de voisins diminue.

Bien que les simulations 2D ne soient pas directement transposables au cas expérimental, elles apportent une meilleure compréhension du système, en particulier sur la géométrie du gradient

de diffusion entre voisins et sur la stabilisation des gouttes hémisphériques en surface même dans le cas d'une nucléation initialement homogène.

La cinétique de mûrissement en milieu confiné a aussi été explorée pour des morphologies interconnectées obtenues par séparation de phase spinodale. En mesurant la largeur des filaments de la phase riche en baryum, on observe un régime de **croissance hydrodynamique** tant que le réseau percolant peut se réarranger. Puis de la **fragmentation** se produit, à des temps différents suivant l'épaisseur initiale de verre, formant des objets discontinus. Ces petits objets ont une taille inférieure et ne grossissent plus, seule la rupture de nouveau ponts liquides plus larges à des instants postérieurs élargit la distribution. Comme durant le traitement thermique le contraste de viscosité entre les deux verres est important, la phase riche en silice est très difficilement déformable. Le mûrissement de la phase riche en baryum déstabilise donc l'interface libre de l'échantillon, par un épaississement en hauteur là où le film de silice est le plus fin.

En plus des images MEB, une caractérisation AFM a mise en évidence cette amplification de la rugosité de surface au cours du temps. Les propriétés de **diffusion de la lumière** par ces surfaces rugueuses ont été caractérisées par gonio-spectrophotométrie. A la fois l'intensité des lobes de diffusion et leur position angulaire sont dues aux corrélations latérales des variations de hauteurs.

Pour finir, bien qu'il reste de nombreuses questions sur les mécanismes ralentissant le mûrissement des gouttes, nous savons maintenant contrôler la morphologie et la taille des objets obtenus. Pour une composition de verre donnée, des conditions de stockage humides permettent la nucléation en surface de gouttelettes, dont le diamètre est déterminé à la fois par le traitement thermique, durée et température, mais aussi par l'épaisseur de verre déposée. Après dissolution de ces gouttes les trous en surface sont de tailles inférieures à 100 nm. On trouve une application à ces substrats nanostructurés comme levier de contrôle du **démouillage solide d'argent**. Après un traitement thermique, une couche mince métallique va se réorganiser par diffusion de surface et former des nanoparticules isolées. Grâce à la structure du substrat, nous avons obtenu une distribution bimodale de nanoparticules d'argent. La taille des trous et l'épaisseur d'argent déposée sont les deux paramètres permettant l'ajustement des tailles des petites et respectivement des grosses particules. Ce procédé donne finalement des **particules plasmoniques** de diamètre entre 10 et 100 nm sur de larges surfaces transparentes, gamme inaccessible par d'autres techniques comme la lithographie ou la nano-impression. Cette invention mène à un dépôt de brevet.

Perspectives

En reprenant dans l'ordre les différents axes évoqués dans la conclusion, plusieurs perspectives se dessinent.

Des écarts de composition ont été observés entre la cible de verre initiale et la couche mince déposée par pulvérisation cathodique magnétron et ce même avant l'hydratation de la couche à l'air ambiant. Les paramètres de dépôt ont été ajustés pour obtenir des couches minces homogènes latéralement et en profondeur mais leur impact sur la composition n'a pas été étudié. On suppose que le baryum s'incorpore moins bien dans la couche, par rapport au bore et au silicium, à cause de la différence d'énergie incidente. Il serait intéressant de mesurer les taux de pulvérisation des trois oxydes ainsi que les énergies des atomes *in-situ* durant la pulvérisation.

Plus largement étudier le processus de pulvérisation plasma permettrait sans doute d'atteindre plus précisément les compositions souhaitées dans le diagramme de phase.

Par ailleurs, la couche mince amorphe formée n'a probablement pas une **structure** identique à celle des verres massifs de borosilicates. On pourrait s'intéresser à la densité et à l'ordre local de cette couche hors-équilibre en fonction des paramètres de dépôt (la puissance, la pression, la distance à la cible). En particulier les avancées du laboratoire SVI dans la spectroscopie Raman des couches minces de verre sodocalciques pourraient s'élargir à l'étude de nos borosilicates.

Sur les trois nanostructures obtenues par séparation de phase, seuls les mûrissements des compositions donnant des trous et des surfaces rugueuses ont été caractérisés. Bien qu'un travail exploratoire sur l'obtention de plots ait été mené, le mécanisme de **séparation de phase SDSD** n'a été identifié que très récemment dans la thèse. On peut insister sur le fait que le contraste apporté par le baryum a été ici crucial pour obtenir des images MEB en tranche et comprendre ce mécanisme.

Ce système ouvre la voie à de nombreuses expériences complémentaires, pour observer la totalité du mécanisme proposé ici, mais aussi à de nombreuses questions. Notamment le rôle des énergies de surfaces qui est primordial dans le contexte SDSD. L'épaisseur, qui a été un paramètre important pour les deux autres morphologies, peut jouer un rôle crucial sur la stratification car plusieurs strates peuvent se former dans des couches épaisses d'après la littérature. Des compositions riches en baryum, intermédiaires entre les compositions B et C, seraient souhaitables pour étudier l'impact de la fraction volumique des deux phases sur la fragmentation. On peut se demander de manière générale comment s'effectue la déstabilisation du film liquide de baryum et si la nucléation des trous peut être contrôlée ou homogénéisée.

Plusieurs types de **caractérisations supplémentaires** avaient été envisagés pendant la thèse et pourraient compléter la compréhension des mécanismes de séparation de phase en couches minces. En particulier, la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) permettrait de quantifier la composition relative des deux phases une fois séparées afin de vérifier si les conodes sont les mêmes que celles des verres massifs. Toujours pour étudier la composition, il est possible d'obtenir des tailles d'objets de quelques centaines de nanomètres à temps longs pour des échantillons plus épais, ce qui serait compatible avec la résolution du nanoSIMS. Des mesures de diffusion X en incidence rasantes (GISAXS) pourraient être envisagées pour confirmer les évolutions de tailles caractéristiques. Enfin des traitements thermiques sous O^{18} donneraient des indications sur la la diffusion dans la couche mince et sur l'interdiffusion avec le substrat.

La cinétique lente de mûrissement des gouttes en milieu ultra-confiné a été mise en évidence mais quelques points restent à explorer. En effet, pour expliquer le faible exposant de la loi de puissance du mûrissement on s'attend à ce que le changement de géométrie par rapport au cas *bulk* entraîne une variation plus rapide de la distance L entre les objets que de leur rayon R comme dans les simulations. Or expérimentalement L varie comme R, avec la même loi de puissance. On envisage alors de la diffusion vers l'extérieur du système par diffusion avec le substrat ou évaporation. Ces hypothèses de variations de composition pourraient être vérifiées en déposant des couches minces sur différents substrats. Des **substrats inertes** comme le ZrO_2 éviteraient l'interdiffusion avec la sous-couche et donc la dilution de la composition car le zirconium diffuse plus lentement que le silicium. A l'inverse faire un dépôt sur une fine membrane (comme les grilles TEM) donnerait des couches minces autosupportées.

De plus, le **rôle de l'épaisseur** initiale de la couche mince sur la nucléation est à approfondir. On a vu que les couches épaisses donnent initialement des gouttes plus grosses dont le mûrissement montre ensuite la même cinétique, et qu'une épaisseur critique semble exister au-delà de laquelle la nucléation est homogène au centre de la couche. Pour cela on pourrait commencer par vérifier le profil de concentration en profondeur pour différentes épaisseurs, mais aussi effectuer des profils SIMS aux premiers instants de la séparation de phase ainsi que et des images MEB en tranche.

Pour les expériences numériques, la perspective principale est de s'atteler aux **simulations 3D** confinées, afin de vérifier le modèle géométrique proposé. Cependant cela nécessite d'adapter le code, en utilisant un schéma implicite, car les temps de calcul actuels ne permettent pas d'étudier un système 3D sur des temps suffisamment longs. En plus de l'étude cinétique de la taille de germes introduits et de leur distance moyenne entre voisins, il sera intéressant d'observer la forme du gradient de diffusion entre les gouttes, et de vérifier l'impact de leur organisation.

En ce qui concerne les surfaces rugueuses de type spinodal, il serait bon d'étudier des séries cinétiques plus longues : à la fois plus de durées de traitements thermiques intermédiaires mais aussi des temps plus longs afin d'atteindre l'état final et la fragmentation totale. En particulier, avoir plus de points confirmerait le mûrissement hydrodynamique et permettrait de voir s'il existe différents régimes. Des échantillons avec une épaisseur de silice de protection variable mettraient en évidence ou non l'impact de l'épaisseur d'encapsulation sur les contraintes mécaniques, la fragmentation et la rugosité.

Les expériences de **MEB *in-situ*** n'ont pas été présentées en détails dans le manuscrit car les tailles caractéristiques en géométrie gouttelettes étaient proches de la limite de résolution du MEB environnemental. Pourtant ces résultats qualitatifs ont été déterminants dans la suite de la thèse. Il serait en revanche possible d'obtenir des résultats quantitatifs pour l'étude de la décomposition spinodale. A la fois les durées de traitements thermiques et les températures (quelques heures à 650 °C) sont plus adaptées à l'équipement du MEB *in-situ*, dont le suivi vidéo donnerait accès à l'évolution de la connectivité de la morphologie spinodale.

Par ailleurs, à la lumière des observations de stratification initiale par le mécanisme SDSD, il serait bon d'étudier plus précisément la répartition en profondeur des deux phases pour les temps courts grâce à des images en tranches systématiques. En particulier, si cette première étape de stratification est confirmée pour cette composition, il serait intéressant de mettre en évidence une épaisseur critique correspondant à la transition entre SDSD et décomposition spinodale dans toute la couche comme observée dans les travaux d'Aytug [109].

La suite logique de l'étude sur le démouillage d'argent et de caractériser les **propriétés optiques des nanoparticules plasmoniques**. Après cette première preuve de concept, différents métaux pourraient être testés comme l'or, le cuivre ou l'aluminium. Les propriétés d'absorption dépendent d'une part de la taille des particules et de leur organisation mais avant tout des constantes diélectriques des métaux. Ainsi, à taille de particules fixe, différentes absorptions pourraient être obtenues suivant les métaux. De même, il est possible de modifier la constante diélectrique de l'environnement des particules par des sous-couches et sur-couches ce qui permettrait de moduler la réponse optique.

Finalement, maintenant que ce verre modèle nous a permis d'avancer dans la compréhension de la séparation de phase en couches mince, on pourrait s'intéresser à d'autres systèmes comme

des **borosilicates de sodium ou de calcium**. Le grand contraste électronique au MEB serait perdu, mais ces compositions ont à la fois une composition chimique et des températures de travail plus adaptées à l'industrialisation. Les propriétés de viscosité ainsi que les températures de transition vitreuse plus basses en font de bons candidats pour travailler à plus faible température. Les traitements thermiques menant à la séparation de phase seraient toujours de l'ordre de 500 ˚C mais cela suffirait à élargir la gamme de substrats comme le verre. On pourrait étudier l'impact de l'interdiffusion avec le substrat sur la séparation de phase ; la diffusion des alcalins peut soit empêcher la démixtion en modifiant la composition, soit au contraire être un nouveau paramètre de contrôle de la nucléation en s'incorporant préférentiellement dans une des deux phases. De premières images MEB sur un borosilicate de calcium massif, réalisées dans le cadre du stage de Cédric Voulot en 2020, laissent penser que le contraste est suffisant pour apporter des informations qualitatives même si la résolution est plus faible.

Annexes

Annexe A

Scripts de traitement d'image 2D

Cette annexe donne les scripts Python de traitement d'image qui ont été développés pour suivre l'évolution des tailles d'objets obtenus par séparation de phase. On trouvera d'une part le script utilisé pour segmenter des gouttes blanches sur fond noir, qui correspondent aux gouttelettes de verre riche en baryum dans une matrice riche en silice étudiées au Chapitres 5. Les différentes étapes sont détaillées et illustrées section 5.1. D'autre part, un second script s'applique aux morphologies interconnectées pour l'étude des structures obtenues par décomposition spinodale dans le Chapitre 7. Les étapes de segmentation et les différentes tailles caractéristiques sont illustrées section 7.1. On trouvera aussi une démonstration dans le Jupyter notebook en ligne sur Github en suivant ce lien : https ://github.com/svi-lab/segmentation/blob/master/interconnected_porosity_2D.ipynb.

A.1 Segmentation d'objets elliptiques aux bords diffus

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Aug 2020
@author: Barbara Bouteille
"""
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import os
import ntpath
from math import sqrt, pi
from skimage.feature import blob_log
from skimage import io, exposure, restoration
from skimage import segmentation, measure, morphology, draw
from glob import glob
from scipy import ndimage

def process_blob_voronoi(file_name, min_sigma=15, max_sigma=60,
                         num_sigma=20, threshold=.05, thres_tv=0.1):
    """
    data processing to detect white spheroid on a dark background
    return: image > 2D-array, initial picture without scale bar
            fin > 2D-array, final binary picture after segmentation
            voro > labeled-2D-array, voronoi cells of droplets
    inputs: file_name > 2D-array, initial picture
            min_sigma > float, minimum size of object to detect
            max_sigma > float, maximum size of object to detect
            num_sigma > float, number of step between min and max
            threshold > float, detection threshold (for blob_LoG function)
```

```
        thres_tv > float, denoising strenght (for tv_bergmann function)
"""
# Import picture, remove scalebar, and denoising
dirname=ntpath.dirname(file_name)
basename=os.path.splitext(ntpath.basename(file_name))[0]
im_scale = io.imread(file_name, as_grey=True)
image = im_scale[20:940]
im = exposure.equalize_adapthist(image)
im_tv = restoration.denoise_tv_bregman(im, thres_tv)

# Use blob_log function (Laplacian of Gaussian blob detection)
# to find droplets and their approach size
# to short time analysis : num_sigma=20
# to standard pictures : min_sigma = 1 to 15 , max_sigma = 25 to 60
blobs_log = blob_log(im_tv, min_sigma=min_sigma , max_sigma=max_sigma,
                     num_sigma=num_sigma, threshold=threshold)
blobs_log[:,2] = blobs_log[:,2] * sqrt(2)

# droplets=1 complementary black area=0 become the background marker
blob=np.zeros(np.shape(image))
for i in range(len(blobs_log[:,0])):
    r,c=draw.circle(blobs_log[i][0], blobs_log[i][1], blobs_log[i][2],
                    shape=np.shape(image))
    blob[r,c]=1
blob=morphology.binary_dilation(blob)

# center of droplets, will be markers
blob_peak=np.zeros(np.shape(image))
for i in range(len(blobs_log[:,0])):
    r,c=draw.circle(blobs_log[i][0], blobs_log[i][1], 2,
                    shape=np.shape(image))
    blob_peak[r,c]=1

# creat total list of labeled markers (background & center of each drop)
markers_black = (blob < 0.4).astype(np.int)
labels_peaks = measure.label(blob_peak)
markers_black +=  labels_peaks

# /!\ watershed method take a gradient in argument
gradient = ndimage.gaussian_gradient_magnitude(im_tv, 2)
ws = morphology.watershed(gradient, markers_black)
fin=morphology.opening(ws)

# remove small objects (center of drop not successfully propagated)
ws_bk0=ws-1
prop_del_small=measure.regionprops(ws_bk0)
list_coord_small = []
for prop in prop_del_small:
    if prop.area < 20 :
        list_coord_small.extend(prop.coords)
for coord in list_coord_small:
    ws[coord[0]][coord[1]]=1

# save binary picture .npy format
fin=morphology.opening(ws)
np.save(dirname+'/image/'+basename,fin)

# voronoi cells defintion from edge distance (propagate label of droplets)
data_label=measure.label(fin)
mask_voro_simple=np.ones_like(data_label)
```

```
    mask_voro_simple[data_label>0]=0
    mat_voro=ndimage.distance_transform_edt(mask_voro_simple)
    voro = morphology.watershed(mat_voro, data_label)

    # save labeled voronoi picture .npy format
    np.save(dirname+'/image/'+basename+'_voro', voro)

    return image, fin, voro


def collect_data(im_object, scaling):
    """
    collect data from label picture
    return: coverage > % of surface occupied by objects
            density > number of objects / micron^2
            diameter > list of diameters
    inputs :im_object > label-2D-array of object detected
            scaling > float, scale in nm/pxl
    """
    surf_image=(np.shape(im_object)[0]*scaling)*(np.shape(im_object)[1]*scaling)

    # Find properties of each detected region
    fin_bk0=im_object-1
    proportions_with_edges=measure.regionprops(fin_bk0)

    # Calculate pourcentage of area covered by droplets
    coverage=0
    area2=[]
    for prop in proportions_with_edges:
        area2.append(prop.area)
    area2_part=np.asarray(area2)
    coverage=sum(area2_part)*scaling*scaling/surf_image*100

    # Suppress droplets on edges
    final=segmentation.clear_border(im_object)
    proportions=measure.regionprops(final)

    #Calculate droplets density (nb of droplets / size of picture) in micron^2
    obj=[]
    for prop in proportions:
        b=prop.centroid
        b=(round(b[0]),round(b[1]))
        obj.append(b)
    density=1000000*len(obj)/surf_image

    #Calculate droplets diameters
    area=[]
    for prop in proportions:
        area.append(prop.area)
    area_part=np.asarray(area)
    diameter=np.zeros(len(area_part))
    for i in range(len(area_part)):
        diameter[i]=2*sqrt(area_part[i]/pi)*scaling

    return coverage, density, diameter
```

A.2 Segmentation de deux phases interconnectées

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Aug 2020
@author: Barbara Bouteille
"""
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import os
import ntpath
from skimage import io, exposure, restoration, img_as_ubyte
from skimage import segmentation, measure, morphology, draw, filters
from skimage.measure import label
from glob import glob
from scipy import ndimage

def _disk(n):
    struct = np.zeros((2 * n + 1,) * 2, dtype=np.bool)
    x, y = np.ogrid[:2 * n + 1, :2 * n + 1]
    mask = (x - n)**2 + (y - n)**2 <= n**2
    struct[mask] = 1
    return struct

def _thinner_than(n, im):
    return 1 - ndimage.binary_opening(im, structure=_disk(n)).mean()

def granulometry(im, max_size=None, return_pores=False):
    """
    compute the 'granulometry' of a 2D image by morphological opening,
    return: granulo > 2D array
    inputs: im > 2D binary array of object to caracterize
            max_size > int, maximum size of openings. If None, a value
                       is computed using the distance transform.
    """
    if max_size is None:
        distance = ndimage.distance_transform_edt(im)
        max_size = int(distance.max())

    pores = np.zeros_like(im, dtype=np.uint8)
    for radius in range(1, max_size + 10)[::-1]:      #+10 to avoid errors
        opened = ndimage.binary_opening(im, structure=_disk(radius))
        mask = np.logical_xor(im, opened)
        pores[mask] = radius

    return granulo


def process_ap_skel_granulo (file_name, th_adjust=-0.05, th_tv=0.1, th_rmv=100):
    """
    measure 3 estimators of half-width for white interconnected patterns
    on dark substrate, la=Area/Perimeter, ls distance between edges and skelet,
    lg as the morphological granulometry.
    moreover save binary picture and granulometry as /image/*.npy
    return: area_p_perco > list, la of percolating phase
            area_p_drop > list, la of discontinous objects
            d_skel_perco > list, ls of percolating phase
            d_skel_drop > list, ls of discontinous objects
            granulo_histo_perco > list, lg of percolating phase
```

```
        granulo_histo_drop > list, lg of discontinous objects
inputs: file_name > path, to the 2D image
        th_adjust > float, threshold to adjust Otsu value for binarisation
        th_tv > float, denoising strenght (for tv_bergmann function)
        th_rmv > int, threshold to remove small objects
                 here difind as 'discontinous' parts
"""
# Import picture
dirname=ntpath.dirname(file_name)
basename=os.path.splitext(ntpath.basename(file_name))[0]
im_scale = io.imread(file_name, as_grey=True)

# Remove scalebar and denoise picture
im_init = img_as_ubyte(im_scale[20:930])
im = exposure.equalize_adapthist(im_init)
im_tv = restoration.denoise_tv_bregman(im, th_tv)

# Make binary thanks to Otsu thresholding
im_bin = im_tv > filters.threshold_otsu(im_tv) + th_adjust
np.save(dirname+'/image/'+basename, im_bin)

# Categorize 'percolating' or 'discontinous' objects according to th_rmv
im_bin_perco = morphology.remove_small_objects(im_bin, th_rmv)
im_bin_drop = np.logical_xor(im_bin, im_bin_perco)

# Mesure Area and perimeter to constructe la=A/P : for perco.
im_label_perco = measure.label(im_bin_perco)
properties_perco=measure.regionprops(im_label_perco)
area_perco = []
perimeter_perco = []
for prop in properties_perco:
    area_perco.append(prop.area)
    perimeter_perco.append(prop.perimeter)
area_p_perco = np.asarray(area_perco)/np.asarray(perimeter_perco)

# Mesure Area and perimeter to constructe la=2*A/P : for disc.
im_label_drop = measure.label(im_bin_drop)
properties=measure.regionprops(im_label_drop)
area_drop = []
perimeter_drop = []
for prop in properties:
    area_drop.append(prop.area_drop)
    perimeter_drop.append(prop.perimeter_drop)
area_p_drop = 2*np.asarray(area_drop)/np.asarray(perimeter_drop)

# Calculate distances to each pixel from background edges (background=0)
mat_skel=ndimage.distance_transform_edt(im_bin)

# Find skelet for perco. and disc. object
# and measure ls half lenght from skelet to cloosest edge
skel_perco = morphology.skeletonize(im_bin_perco)
skel_drop = morphology.skeletonize(im_bin_drop)
d_skel_perco = []
d_skel_drop = []
for i in range (0, np.shape(skel_perco)[0]):
    for j in range (0, np.shape(skel_perco)[1]):
        if (skel_perco[i][j]==True):
            d_skel_perco.append(0.5+mat_skel[i][j])
        if (skel_drop[i][j]==True):
            d_skel_drop.append(0.5+mat_skel[i][j])
```

```
# Process morphological granulometry
# ( = size of the maximal disk each pixel belongs to)
# /!\ time consuming if max_size too large
granulo = granulometry(im_bin, max_size=None, return_pores=True)
np.save(dirname+'/image/'+basename+'_granulo', im_bin)

# Make list for perco. and disc.
granulo_perco = [x for x in granulo[im_bin_perco==1].ravel() if not x == 0];
granulo_drop = [x for x in granulo[im_bin_drop==1].ravel() if not x == 0];

return area_p_perco, area_p_drop, d_skel_perco, d_skel_drop,
        granulo_histo_perco, granulo_histo_drop
```

Annexe B

Compléments sur l'étude de la composition

Cette annexe est associée au Chapitre 3 qui s'intéresse à la quantification de la composition des couches minces de verre, et à son impact sur les différentes morphologies qu'il est possible d'y obtenir par séparation de phase.

On trouvera Section B.1 les digrammes de séparation de phase dans le ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3. L'objectif est de donner les équivalents entre diagrammes molaires et massiques. En particulier, on représente les compositions étudiées dans l'état de l'art et celles étudiées en couches minces dans ce manuscrit. Le tableau B.1 donne les compositions théoriques des extrémités des conodes pour les trois compositions étudiées (nommées A, B et C) auquel on associe une représentation graphique de l'énergie, grandeur thermodynamique, le long de ces conodes (Fig. B.5).

On détaille ensuite Section B.2 l'interprétation des profils SIMS afin de présenter les étapes de normalisation, à la fois du temps de décapage vers la profondeur en nanomètres et de l'intensité mesurée vers la composition en poids d'oxydes. Les artéfacts seront soulignés et la bonne reproductibilité des échantillons est mise en évidence.

On présente quelques images des expériences *in-situ* au MEB et au TEM Section B.3. Bien que l'énergie du faisceau puisse modifier la cinétique et la viscosité de l'échantillon, cela donne une idée des morphologies possibles pour chaque gamme de températures et compositions. On étudie les premiers instants de la nucléation-croissance au TEM (composition A) tandis que le MEB permet la mise en évidence de la séparation de phase spinodale (composition B) et de la séparation de phase type SDSD (composition C).

B.1 Diagramme de séparation de phase

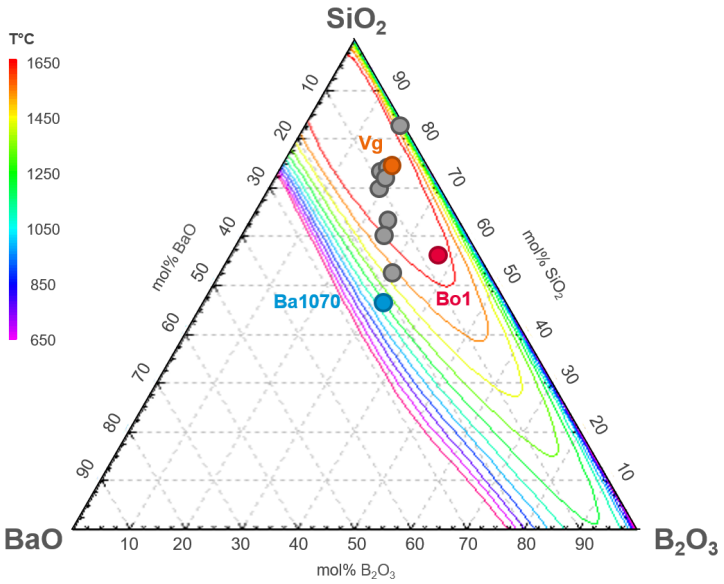


Figure B.1 Ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en mol, représentant les isothermes de la zone d'immiscibilité tracées par FactSage® de 650 ˚C à 1650 ˚C. On représente les compositions étudiées par Bouttes [10] en tant que verres massifs et les points colorés sont ceux pour lesquels des couches minces ont déjà été déposées par Fonné [11]. **Vg** et **Ba1070** sont les deux verres massifs utilisés dans ce manuscrit.

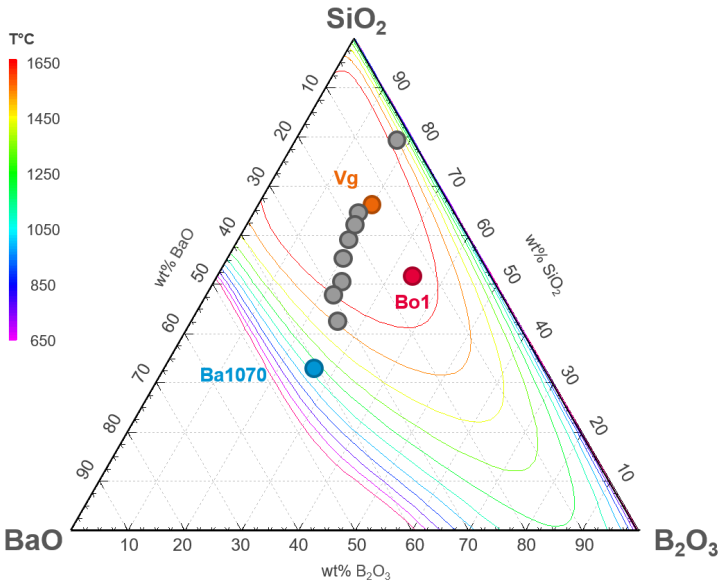


Figure B.2 Ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en poids d'oxyde, représentant les isothermes de la zone d'immiscibilité tracées par FactSage® de 650 ˚C à 1650 ˚C.

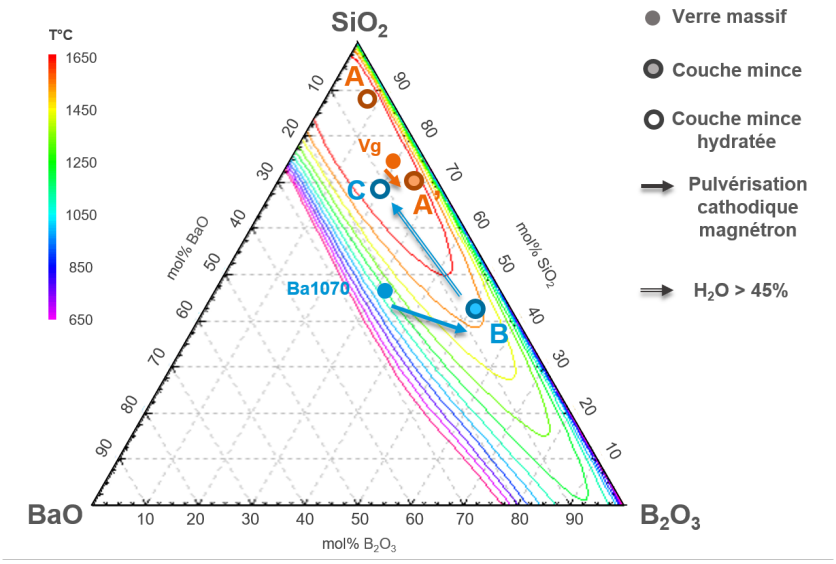


Figure B.3 Ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en mol, représentant les isothermes de la zone d'immiscibilité tracées par FactSage® de 650 ˚C à 1650 ˚C. On représente les compositions étudiées en couches minces dans ce manuscrit et les deux verres massifs utilisés comme cible **Vg** et **Ba1070**.

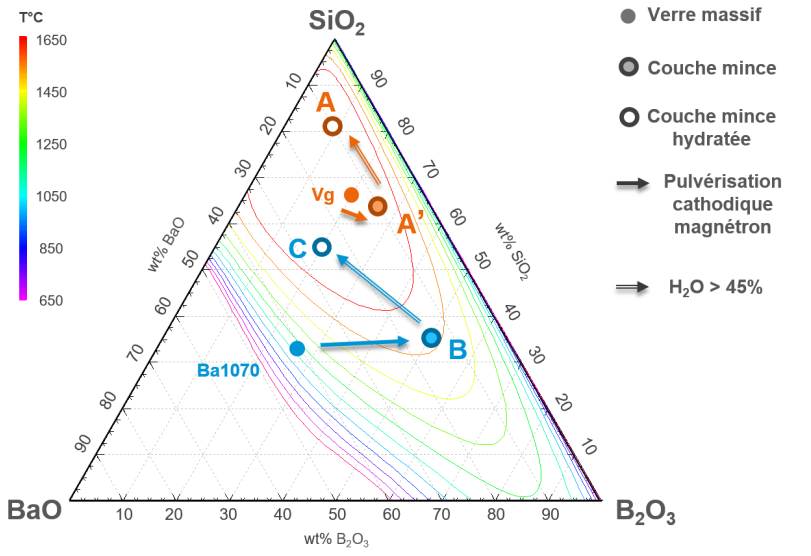


Figure B.4 Ternaire SiO_2-BaO-B_2O_3 en poids d'oxyde, représentant les isothermes de la zone d'immiscibilité tracées par FactSage® de 650 ˚C à 1650 ˚C.

Verre	Composition (wt%)			Phase	Composition (wt%)			Masse (g)	Energie (kJ)		
	SiO_2	BaO	B_2O_3		SiO_2	BaO	B_2O_3		G	H	-TS
A (950 ˚C)	81,5	10,1	8,4	φ_{Si}	93,6	0,1	6,3	0.78	-13,3	-11,0	-2,3
				φ_{Ba}	38,5	45,8	15,7	0,22	-2,7	-2,2	-0,5
B (950 ˚C)	35,5	14,7	49,9	φ_{Si}	48,5	0,3	51,2	0,63	-11,8	-9,6	-2,2
				φ_{Ba}	13,2	39,1	47,7	0,37	-5,3	-4,2	-1,1
B (650 ˚C)	35,5	14,7	49,9	φ_{Si}	49,3	0,0	50,7	0,66	-11,9	-10,4	-1,5
				φ_{Ba}	8,1	43,5	48,4	0,34	-4,4	-3,8	-0,6
C (950 ˚C)	55,5	25	19,5	φ_{Ba}	30,1	44,9	25,0	0,55	-7,7	-6,3	-1,4
				φ_{Si}	87,3	0,1	12,6	0,45	-7,0	-5,6	-1,4

Table B.1 Compositions massiques calculée par FactSage® des deux verres obtenus après séparation de phase, pour trois compositions d'intérêt en couche mince, A, B, C. On donne le pourcentage massique de chaque phase de verre ainsi que les énergies associées. Voir chapitre 3 pour plus de détails sur les morphologies obtenues.

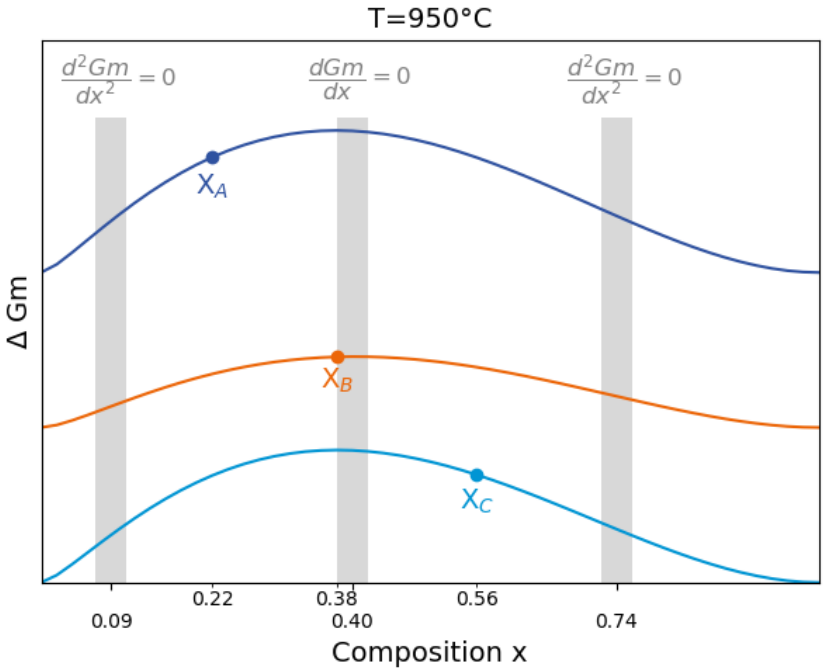


Figure B.5 Profils d'énergie suivant la conode correspondant à chaque composition A, B et C du tableau B.1 calculés par FactSage® à 950 ˚C. La composition varie entre 0 pour la phase φ_{Si} et 1 pour la phase φ_{Ba}.

B.2 Description détaillée d'un profil SIMS

Dans le chapitre 3, on s'intéresse à la quantification de la composition des couches minces afin de pouvoir se situer dans le diagramme de phase. Les mesures SIMS, étalonnées par des références connues, permettent la quantification suivant un profil en profondeur. Les détails de la technique SIMS se trouve section 3.1.1. En particulier on a pu détailler le passage de l'axe des abscisses en secondes, qui correspond au temps de décapage du faisceau ionique, à un axe en nanomètres, en normalisant la profondeur par une mesure du fond du cratère (Fig. B.6 a et b). On a aussi développé la façon de quantifier la composition en oxydes à partir de l'intensité des signaux des clusters CsB^+, $SiCs^+$, $CsBa^+$, par des références successives d'ICP et d'EPMA (Fig. B.6 b et Fig. B.7 b). On explique le **niveau de bruit** assez élevé sur les profils en composition par la faible intensité du signal des clusters avec le césium XCs^+, deux ordres de grandeur inférieurs à celle de ions simples X^+ (Fig. B.7 a et b).

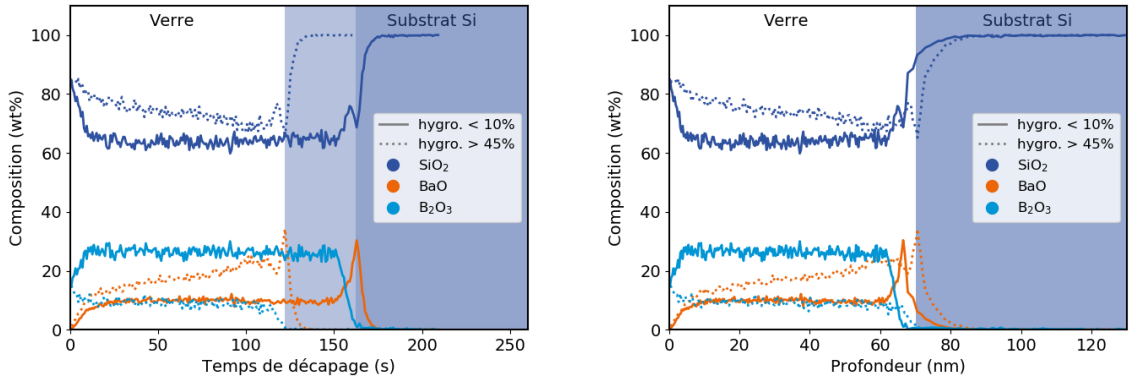
On peut revenir qualitativement sur quelques points particuliers des profils SIMS.

D'une part les **artefacts dus à la surface**. On peut remarquer de fortes variations sur les premiers 4 nm que l'on ne cherchera pas à interpréter en terme de changement de composition. Cette variation est classique au SIMS, elle est attribuée au régime transitoire en extrême surface à cause de l'implantation des ions primaires.

D'autre part les **artefacts d'interface** sont visibles ici sur environ 5 à 10 nm. Le changement de structure du matériau entre la couche mince de verre amorphe et le substrat cristallin de silicium est visible par un changement d'intensité d'un ordre de grandeur sur le signal Si^+ (Fig. B.7a), mais est beaucoup moins marqué sur le signal $SiCs^+$ par exemple (Fig. B.7b). Il n'est donc pas facile de déterminer avec précision l'interface ; communément on définit «l'interface» par la zone située entre 16% et 84% de la variation d'intensité. Dans cette zone on constate que la décroissance de l'intensité des signaux (pente) est différente pour le B et le Ba. En effet dans le silicium on s'attendrait à avoir une concentration nulle. L'intensité de B^+ chute brutalement de 4 ordres de grandeur en 5 nm et la pente est la même pour CsB^+, tandis que pour Ba^+ et $CsBa^+$ la décroissance s'étale sur une dizaine de nanomètres (Fig. B.7). On peut expliquer cette quantité non nulle d'alcalino-terreux dans le silicium par un **effet de faisceau** : comme les alcalins ces ions sont susceptibles de migrer sous le faisceau, ils sont poussés vers l'interface lors de l'analyse SIMS.

Après hydratation due à l'atmosphère, il semble exister un changement de **densité** de la couche mince que l'on intuite au vu de la différence de vitesse de décapage entre deux couches, pourtant de même épaisseur (Fig.B.6a). On constate de plus des **effets de matrice** car les signaux des ions simples X^+ ne sont pas aussi monotones que ceux des clusters de césium XCs^+, visible entre 50 nm et 70 nm pour l'échantillon en condition d'humidité supérieure à 45% (comparaison traits pointillés Figures B.7a et b). Outre les variations de composition, on attribue généralement les effets de matrice à un changement de structure local, à de la porosité ou encore une différence de degré d'oxydation [199].

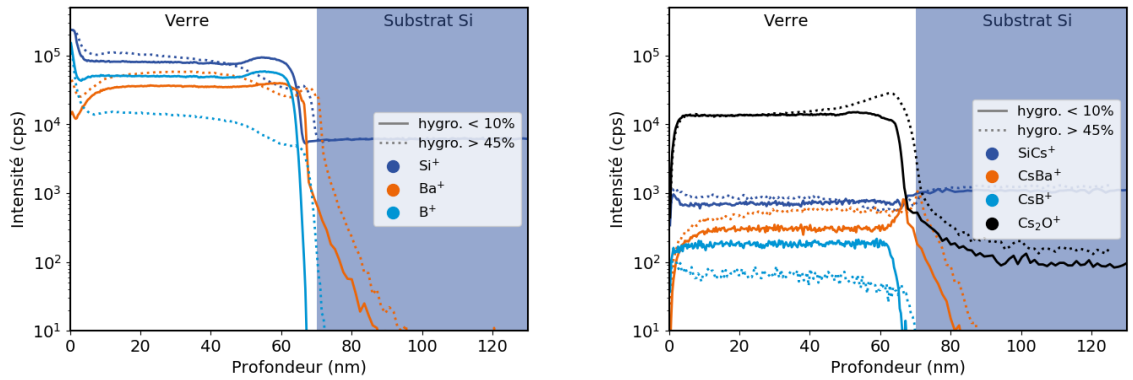
Enfin, même si dans nos conditions d'analyse on collecte les ions positifs, il est aussi possible de mesurer un signal pour l'**oxygène** grâce au cluster Cs_2O^+. Pour la couche mince après dépôt, le niveau d'oxygène dans le verre est homogène sur toute la profondeur (Fig. B.7b). Cependant pour la couche mince conservée en atmosphère humide l'intensité augmente sur 30 nm avant l'interface, confirmant un changement de structure local.



a Profil brut en temps de décapage

b Profil normalisé en profondeur

Figure B.6 Profils SIMS de couches minces de verre pour deux conditions d'humidité. Normalisation de l'axe de abscisses pour passer d'une échelle en temps de décapage à une échelle de profondeur en nanomètre. On prend $v_{Si} = 1,5\ nm.s^{-1}$ la vitesse de décapage dans le substrat de silicium ; on mesure $e_{H_2O^-} = 132\ nm$ et $e_{H_2O^+} = 125\ nm$.



a Ions simples

b Ions complexés

Figure B.7 Profils SIMS de couches minces de verre pour deux conditions d'humidité. Comparaison des signaux des ions simples A^+ et des ions complexés ACs^+. Les complexes de césium ont une intensité plus faible mais sont moins sensibles aux effets de matrice.

On peut s'intéresser à la **reproductibilité** entre deux dépôts, voire entre deux expérimentateurs à plusieurs mois d'intervalle. Par exemple la Figure B.8 illustre la très bonne reproductibilité entre un dépôt réalisé en 2016 par Jean-Thomas Fonné lors de sa thèse et un dépôt fait en 2018 dans les mêmes conditions pour cette thèse. L'acquisition des profils SIMS a été faite durant la même expérience, indiquant qu'il n'y a pas de vieillissement de l'échantillon. On peut aussi vouloir vérifier que l'étape de lavage de l'échantillon à l'éthanol ne modifie pas la composition de la couche mince. Le lavage sert à retirer les îlots d'acide borique (Fig. B.9a) formés en conditions de stockage humide, et ce afin de travailler avec un état de surface contrôlé. C'est bien le cas sur la Figue B.9c où les profils se superposent avant et après lavage.

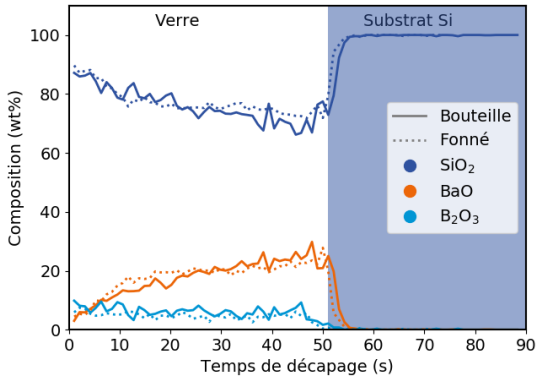


Figure B.8 Profils SIMS de couches minces de verre dans des conditions de stockage classiques pendant plusieurs mois. La variation de la composition dans la profondeur est similaire entre les échantillons de cette thèse et de ceux de Jean-Thomas Fonné [11] et correspond aux « conditions humides » i.e. hygrométrie supérieure à 45 %. On peut supposer que les échantillons de la référence [11] ont aussi subit la formation d'acide borique, et sont comparables aux nôtres.

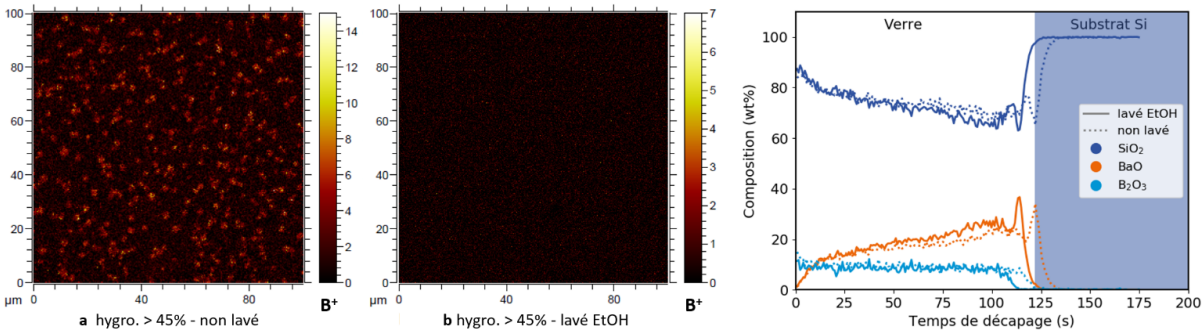


Figure B.9 Les cartographies avant analyse du SIMS montre l'état de surface de l'échantillon. **a** Avant lavage des traces de bore indique la formation d'acide borique **b** Après lavage les dômes ont été dissouts. **c** Profils SIMS de couches minces de verre dans des conditions d'hygrométrie supérieure à 45 % avant et après lavage à l'éthanol. La variation de la composition dans la profondeur est similaire, la diminution de l'épaisseur de quelques pourcents après lavage est due à la dissolution des traces de bore.

B.3 Expériences *in-situ*

MEB *in-situ* et séparation de phase composition B

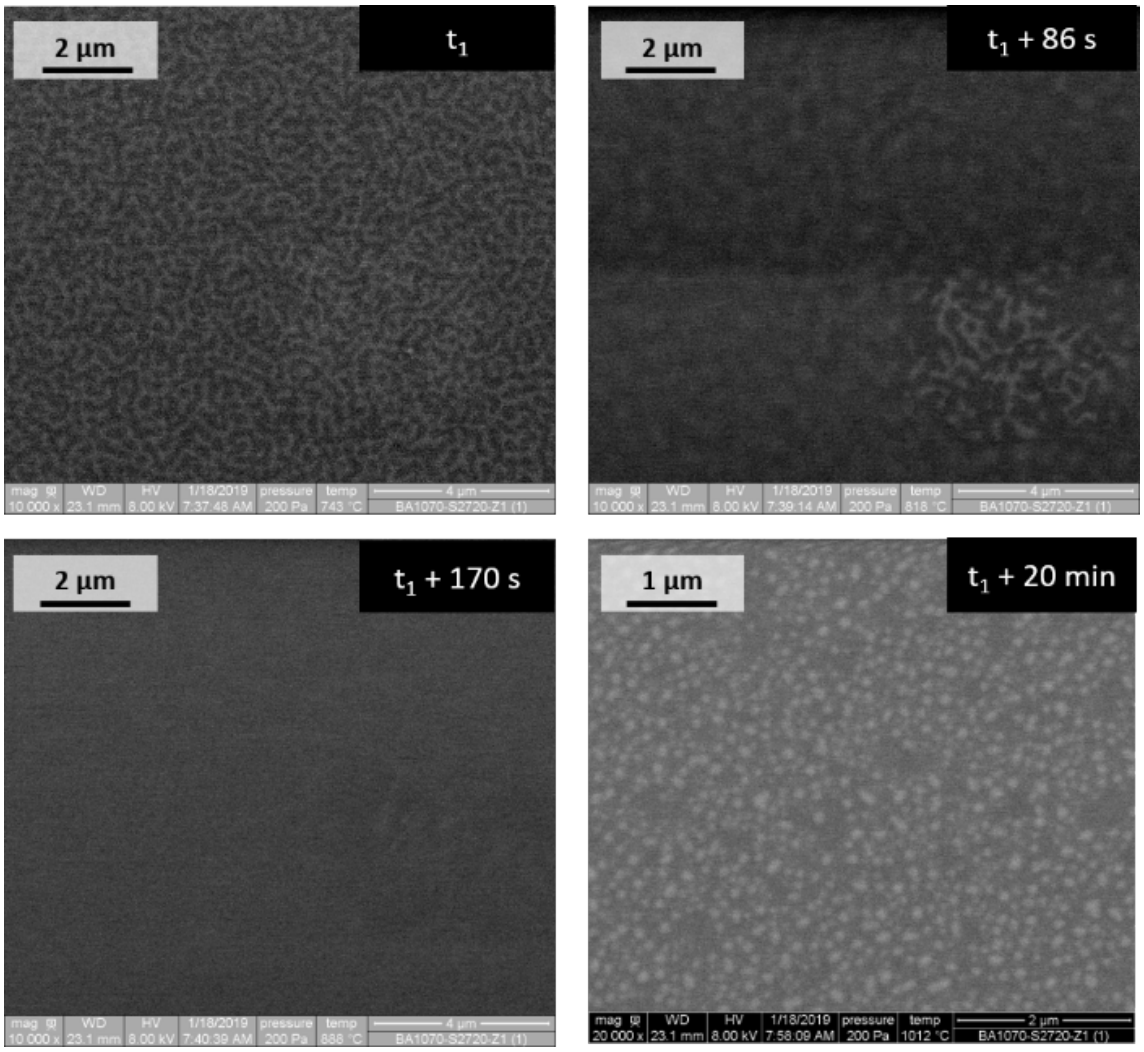


Figure B.10 Image MEB *in-situ* d'une couche mince de verre de composition B d'environ 100 nm. La même zone est suivie sur les 4 images durant une rampe de température entre 500˚C et 950˚C à 50˚C/min. Les autres détails du protocole sont donnés Section 2.2.1.
On observe une morphologie interconnectée à t_1 c'est à dire vers 600˚C qui s'estompe 90 s plus tard autour de 700˚C. Puis des gouttelettes se forment lentement par nucléation-croissance durant le plateau à plus haute température.

MEB *in-situ* et séparation de phase composition C

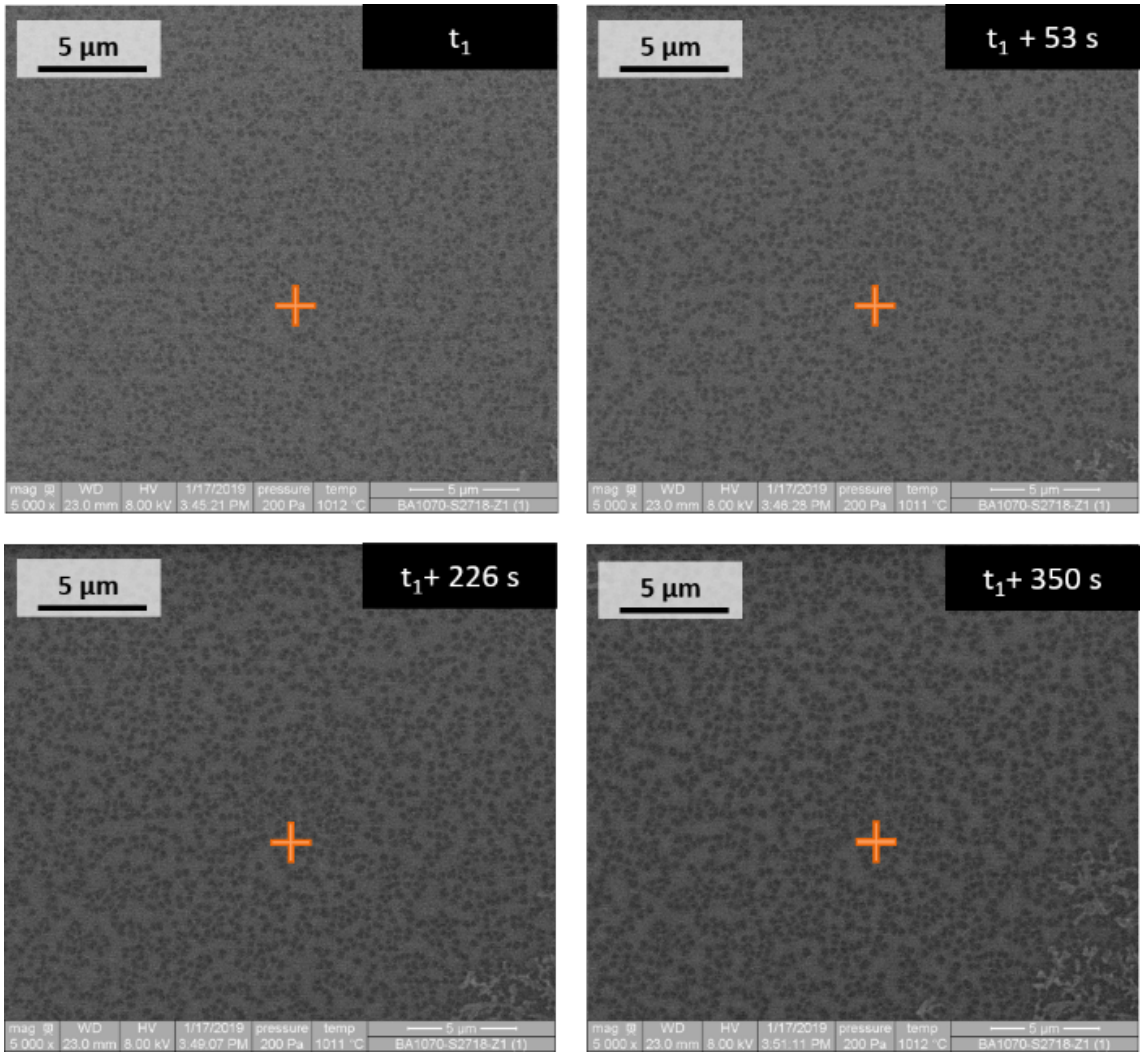


Figure B.11 Image MEB *in-situ* d'une couche mince de verre de composition proche de la composition C d'environ 100 nm. La même zone est suivie sur les 4 images durant un plateau de température 950°C, la croix orange est un repère visuel. Les autres détails du protocole sont donnés Section 2.2.1.
On observe de petits points noirs à t_1 qui s'élargissent au court du temps. Il n'a pas été possible d'observer une grande plage de temps car de la cristallisation apparaît rapidement entre les points noirs (forme blanche dendritique dans le coin en bas à droite de l'image).

MET *in-situ* et séparation de phase

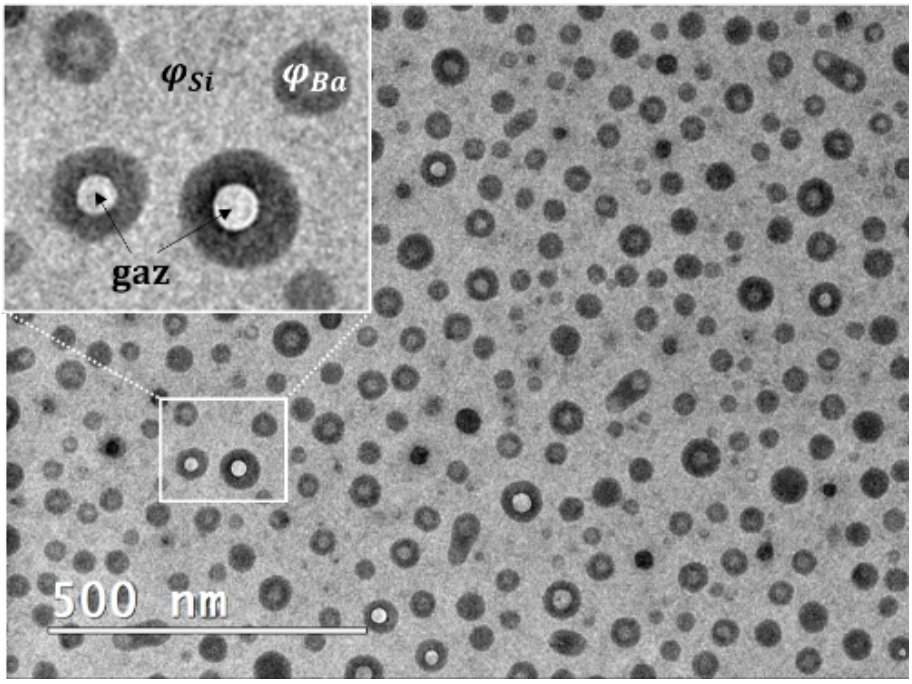


Figure B.12 Image MET *in-situ* d'une couche mince de verre Vg (composition A) d'environ 100 nm déposée sur grille TEM (fenêtre SiN 10 nm). ICMPE, Thiais, MET FEI Tecnai G2, Faisceau : 200 keV ; Rampe de température : 1 min de l'ambiante à 900 ˚C et 3 min de 900 ˚C à 950 ˚C.
L'imagerie électronique en transmission en mode *Bright Field* donne des objets sombres lorsqu'ils sont électroniquement denses. Donc la phase riche en baryum ϕ_{Ba} est sombre tandis que la phase riche en silice ϕ_{Si} est claire. A l'inverse certaines zones particulièrement brillantes absorbent très peu les électrons, moins que la phase riche en silice grise, on en déduit que ce sont des bulles de gaz qui se forment.

Annexe C

Complément sur la morphologie gouttelettes

Cette annexe présente des images complémentaires au Chapitre 5 qui est centré sur l'étude expérimentale du mûrissement de gouttelettes en milieu confiné. On observe au MEB des gouttelettes blanches, verre riche en baryum, sur fond noir, verre riche en silice.

On trouvera d'abord les images MEB *post-mortem* de la série la plus longue permettant la quantification de la cinétique de mûrissement (Fig C.1). Des exemples de cristallisation à temps long sont donnés pour illustrer ce phénomène qui limite les durées de traitement thermique possibles (Fig C.2).

Ensuite on peut comparer la séparation de phase sur substrat de silicium avec des échantillons sur substrat de silice amorphe (Fig C.4) ou avec des échantillons sur silicium mais avec une couche de silice d'encapsulation (Fig C.5). La position des gouttes dans la couche mince, en surface ou dans l'épaisseur, est variable.

MEB post-mortem pour les échantillons sur substrat de silicium

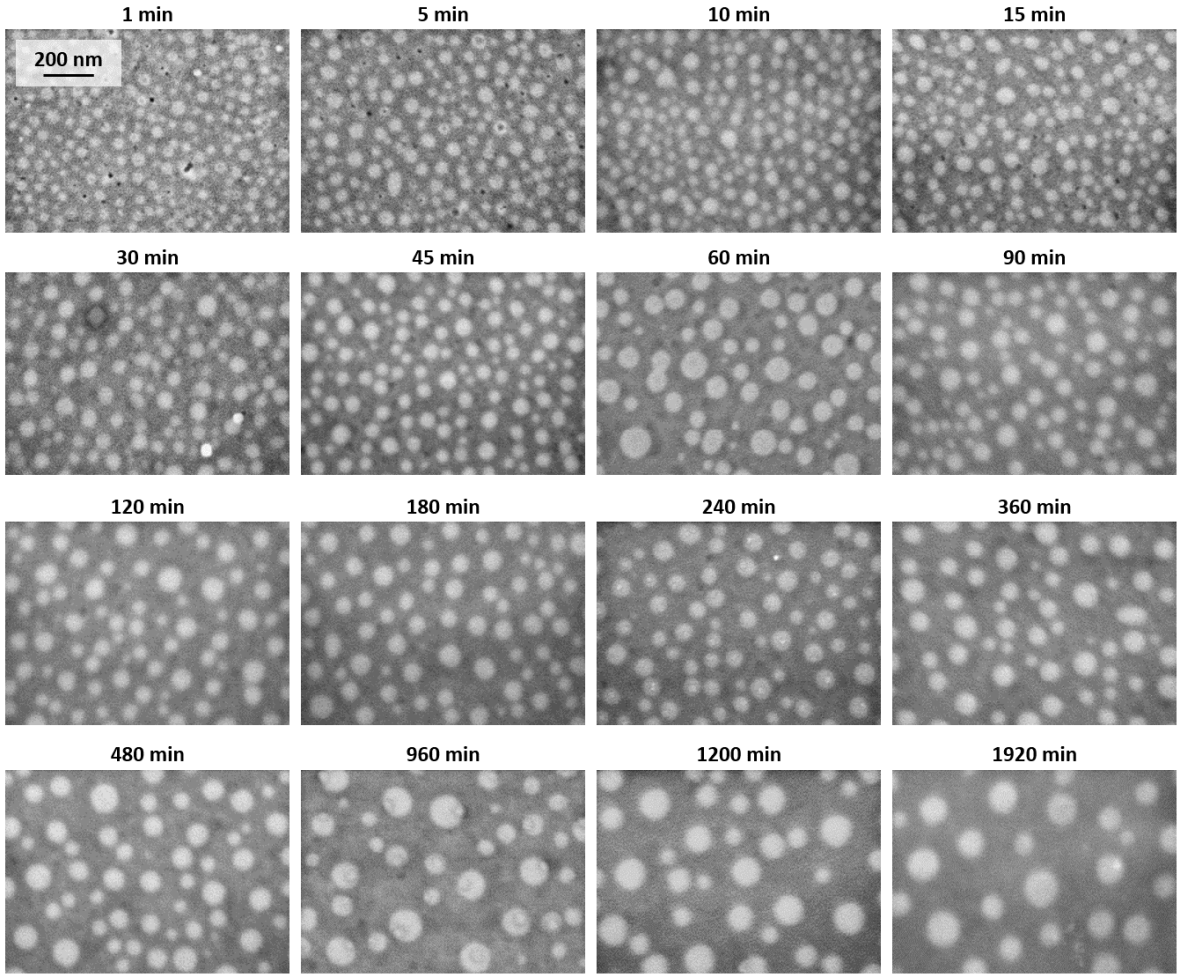


Figure C.1 Images MEB d'échantillons Vg 98 nm après différentes durées de traitement thermique à 950˚C entre 1 min à 32 h au même grossissement. Le mûrissement se traduit par l'augmentation du diamètre des objets au cours du temps et la diminution de la densité de gouttes.

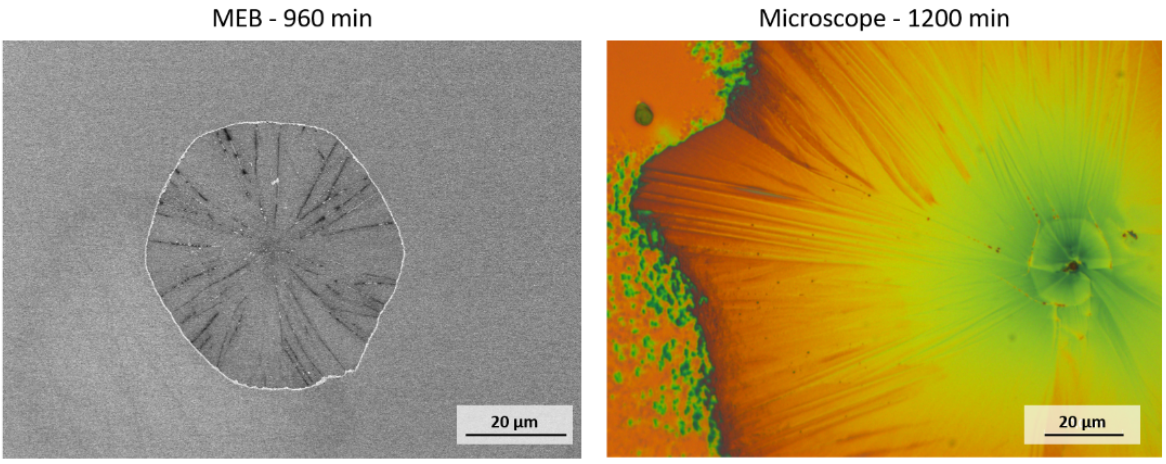


Figure C.2 Images MEB de cristallisation de surface à temps longs sur des échantillons de type Vg, traitement thermique de l'ordre de 16 h.

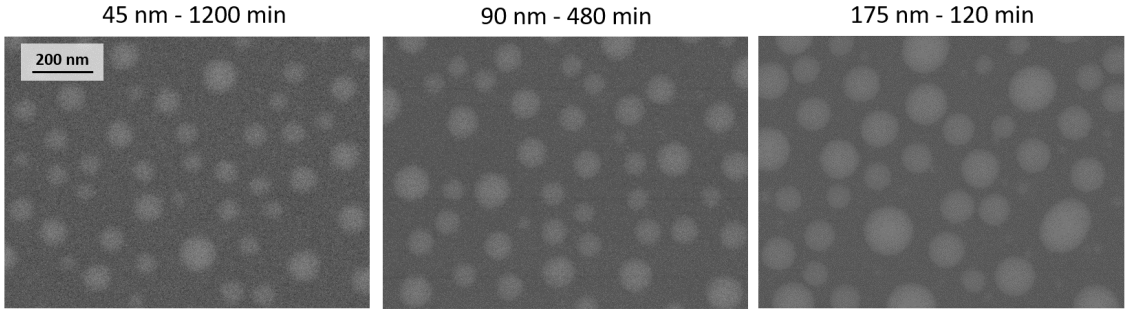


Figure C.3 Comparaison de trois échantillons d'épaisseur différentes, à des durées de traitement thermique variables mais avec la même densité de gouttes. Bien que la fraction volumique soit contrôlée par la composition qui est la même pour les 3 échantillons, toute la phase riche en baryum est localisée à la surface. Donc les gouttes n'ont pas la même taille. Malgré la conservation du volume lors du mûrissement, on peut choisir indépendamment la densité et la taille des gouttes ce qui peut être intéressant d'un point de vue applicatif.

MEB post-mortem pour les échantillons sur substrat de silice amorphe

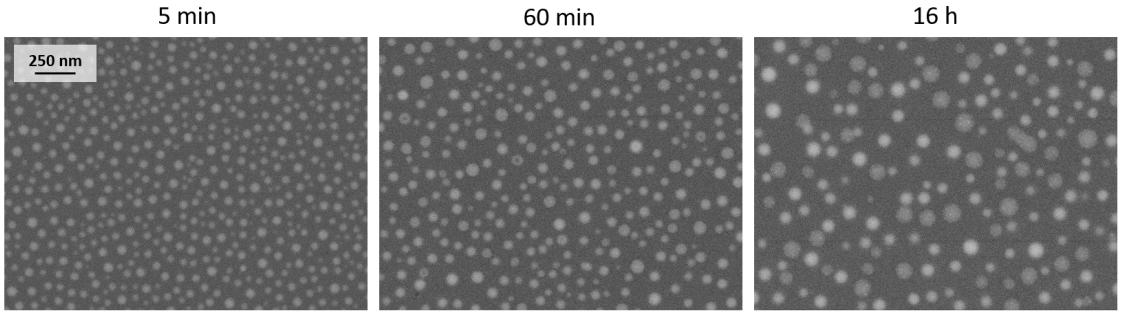


Figure C.4 Images MEB d'échantillons Vg 100 nm après différentes durées de traitement thermique à 950˚C entre 5 min à 16 h au même grossissement. On remarque deux populations de gouttes à partir de 60 min, l'une en profondeur plus floue, plus claire et au diamètre plus petit que l'autre considérée en surface.

MEB post-mortem pour les échantillons encapsulés

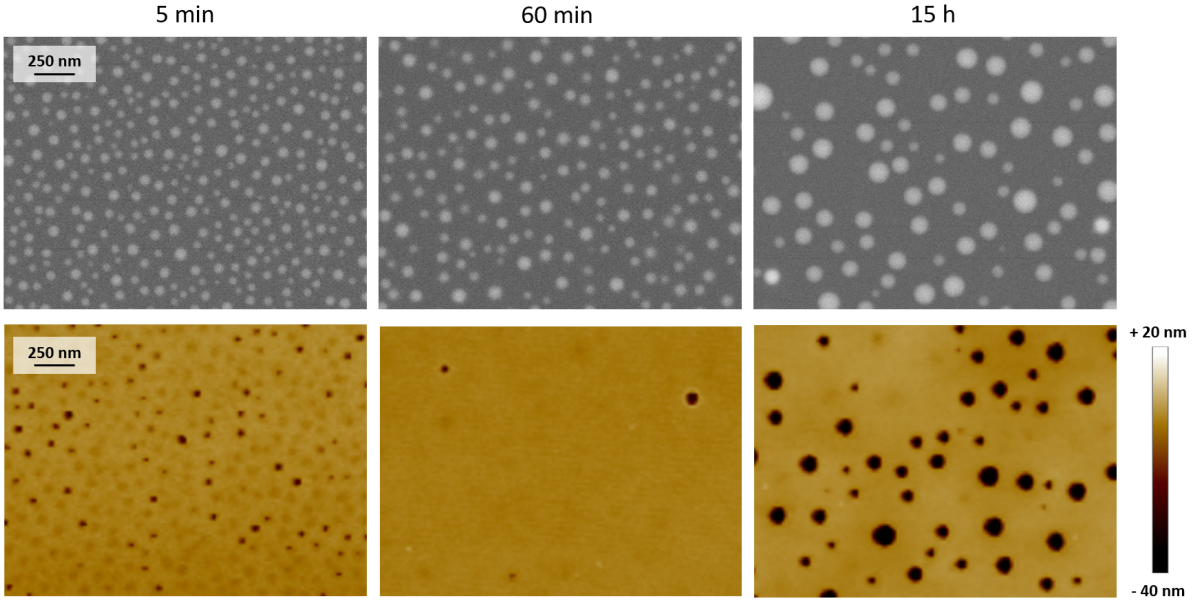


Figure C.5 Images d'échantillons Vg 100 nm, initialement encapsulée par une couches de SiO_2 de 10 nm, après différentes durées de traitement thermique à 950˚C entre 5 min à 15 h au même grossissement. MEB en haut et AFM en bas pour les mêmes échantillons après attaque acide. Il est difficile de déterminer la position des gouttes (en surface ou dans la couche) seulement par les images MEB. De plus la tendance du nombre de gouttes en surface n'est pas monotone.

Annexe D

Compléments sur les expériences numériques

Cette annexe est associée au Chapitre 6 présentant le travail de simulations sur le modèle de Cahn-Hilliard, afin d'étudier la cinétique de mûrissement en milieu confiné. On trouve ici le code source en langage C, la liste des expériences utilisées dans le manuscrit avec les paramètres d'initialisation pour chacune, ainsi que des illustrations additionnelles.

D.1 Code en langage C

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <time.h>

int main()
{
  int row = 512;              // epaisseur de la boite Nx
  int col = 512;              // longueur de la boite Ny
  int g = 150;                // nombre de germes N0
  int t;                      // variable temps
  int time_steps = 10000000; // nombre de pas de temps total
  double dt = 0.01;           // pas de temps
  double g_dist_min = 20.;    // distance d'exclusion L_excl.
  double g_int = 0.6;         // amplitude max du germe H0
  double g_size = 10.;        // largeur du germe a0
  double ka = 1;              // kappa = coefficient de gradient d'energie
  double diff;
  double Czero = 0.1;         // concentration initiale c_moy : 0.1 = nucleation
    croissance
  double Mobilite=4;          // mobilite M
  FILE *fd_c;
  FILE *fd_vol;
  int n = col*row;            // nombre de cellules total
  int k;                      // variable cellule
  double* germe=malloc(2*g * sizeof(double));// position des germes X0 et Y0
  double* dfdc=malloc(n * sizeof(double));    // potentiel thermo f0'
  double* mu=malloc(n * sizeof(double));      // potentiel chimique mu
  double* delta_c=malloc(n * sizeof(double));// gradient de concentration
  double*  c=malloc(n * sizeof(double));      // concentration entre 0 and 1
  double* dtc=malloc(n * sizeof(double));     // variation de concentration
```

```
  double random_value;        // nombres aleatoires pour la position des germes
  int seed = 1 ;              // graine d'initialisation pour les nombres
    aleatoires
  srand (seed);


  t=0;
  printf(" n= %d \n",n);
  printf(" started \n");

/* Conditions initiales */
  // Initialisation de la positions des germes
  for(int p=0 ; p<g ; p++)
  {
    printf(" debut de la boucle p  : %i \n",p);
    int too_close=0;
    germe[p]=rand() / (((double)RAND_MAX + 1)/ row);
    germe[p+g]=rand() / (((double)RAND_MAX + 1)/ col);
    printf(" X0 : %f \n", germe[p]);
    printf(" Y0 : %f \n", germe[p+g]);
    // Calcul de la distance entre germes
    if (p != 0)
    {
      for(int q=0 ; q<p-1 ; q++)
      {
        double gpx = germe[p];
        double gpy = germe[p+g];
        double gqx = germe[q];
        double gqy = germe[q+g];
        double dist=(1.*(gpx-gqx)*(gpx-gqx)+1.*(gpy-gqy)*(gpy-gqy));
        // Rejet du germe si la distance est plus grande que L_excl.
        if (dist < g_dist_min*g_dist_min)
        {
        printf(" dist trop petite : %f \n",dist);
        too_close = 1;
        }
      }
    }
    if (too_close == 1)
    {
      p=p-1;
    }
  }

  // Initialisation de la concentration dans toutes les cellules
  for(int k=0 ; k<n ; k++)
  {
    int j = k % col;
    int i = (k - j)/col;
    c[k]=0;
    // quantite de matiere due aux germes
    for(int p=0 ; p<g ; p++)
    {
      double x = germe[p];
      double y = germe[p+g];
      double dist=(1.*(i-x)*(i-x)+1.*(j-y)*(j-y));
      c[k]=c[k]+g_int*exp(-dist/g_size);
    }
  }
  double ctot_germe = 0.;
```

```
  // calcul de la qantite de matiere deja introduite dans les germes
  for(int k=0 ; k<n ; k++)
  {
    ctot_germe = ctot_germe + c[k];
  }
  // on complete les cellule pour atteindre Cmoy
  double c_base = (Czero*n - ctot_germe)/n;
  for(int k=0 ; k<n ; k++)
  {
    int j = k % col;
    int i = (k - j)/col;
    c[k]=c[k]+c_base;
  }
  printf(" c into germes : %f \n",ctot_germe);
  printf(" c base : %f \n",c_base);
  // sauvegarde de la concentration initiale
  fd_c=fopen(name, "w");
  for(int r=0; r<n; r++)
  {
    fprintf(fd_c, "%f ", c[r]);
    if((r % col) ==col-1)fprintf(fd_c, "\n ");
  }
  fclose(fd_c);

/* Boucle principale pour conditions periodiques */
  for(t=0 ; t<time_steps ; ++t)
  {

    // Calcul du potentiel chimique mu
    for(int k=0 ; k<n ; ++k)
    {
      int j = k % col;
      int i = (k - j)/col;
      int ip = (row+i+1)% row; // voisin haut + CL periodique
      int im = (row+i-1)% row; // voisin bas + CL periodique
      int jp = (j+1+col)% col; // voisin droite + CL periodique
      int jm = (j-1+col)% col; // voisin gauche + CL periodique

      dfdc[k] = 2*c[k]-6*c[k]*c[k]+4*c[k]*c[k]*c[k];

      delta_c[k] = ka*(-20*c[k]+\
              4*(c[col*(ip) + j ]+c[col*(i)+jp]+c[col*(im)+j]+c[col*(i)+jm])+\
              (c[col*(ip)+jp]+c[col*(im)+jm]+c[col*(ip)+jm]+c[col*(im)+jp])\
              )/(6);// Rappel : delta_x=1

      mu[k] = dfdc[k]/ka - delta_c[k];
    }

    // Calcul du flux de matiere induit par le gradient de mu i.e. dc/dt
    for(int k=0 ; k<n ; ++k)
    {
      int j = k % col;
      int i = (k - j)/col;
      int ip = (row+i+1)% row;
      int im = (row+i-1)% row;
      int jp = (j+1+col)% col;
      int jm = (j-1+col)% col;
      dtc[k] = Mobilite* (-20*mu[k]+\
              4*(mu[col*(ip)+j]+mu[col*(i)+jp]+mu[col*(im)+j]+mu[col*(i)+jm])+\
              (mu[col*(ip)+jp]+mu[col*(im)+jm]+mu[col*(ip)+jm]+mu[col*(im)+jp])\
```

```
            )/(6);
      // nouvelle concentration
      c[k] = c[k] + dtc[k]*dt;
    }

/* Boucle principale pour conditions de flux nul haut et bas */
  for(t=0 ; t<time_steps ; ++t)
  {

    // Calcul du potentiel chimique mu
    for(k=col ; k<n-col ; ++k)
    {
      int j = k % col;
      int i = (k - j)/col;
      int ip = (i+1); // voisin haut
      int im = (i-1); // voisin bas
      int jp = (j+1+col)% col; // voisin droite + CL periodique
      int jm = (j-1+col)% col; // voisin gauche + CL periodique

      dfdc[k] = 2*c[k]-6*c[k]*c[k]+4*c[k]*c[k]*c[k];

      delta_c[k] = ka*(-20*c[k]+\
            4*(c[col*(ip)+j]+c[col*(i)+jp]+c[col*(im)+j]+c[col*(i)+jm])+\
            (c[col*(ip)+jp]+c[col*(im)+jm]+c[col*(ip)+jm]+c[col*(im)+jp])\
            )/(6);//delta_x=1

      mu[k] = dfdc[k]/ka - delta_c[k] + vint[k];
    }
    // Calcul du potentiel chimique mu premiere ligne
    for(k=0;k<col;++k)
    {
      mu[k] = mu[k+col];
    }
    // Calcul du potentiel chimique mu derniere ligne
    for(k=n-col;k<n;++k)
    {
      mu[k] = mu[k-col];
    }

    // Calcul du flux de matiere induit par le gradient de mu i.e. dc/dt
    for(k=col;k<n-col;++k)
    {
      int j = k % col;
      int i = (k - j)/col;
      int ip = (i+1);
      int im = (i-1);
      int jp = (j+1+col)% col;
      int jm = (j-1+col)% col;
      dtc[k] = Mobilite* (-20*mu[k]+\
            4*(mu[col*(ip)+j]+mu[col*(i)+jp]+mu[col*(im)+j]+mu[col*(i)+jm])+\
            (mu[col*(ip)+jp]+mu[col*(im)+jm]+mu[col*(ip)+jm]+mu[col*(im)+jp])\
            )/(6);
      // nouvelle concentration
      c[k] = c[k] + dtc[k]*dt;
    }
    for(k=0;k<col;++k)
    {
      c[k] = c[k+col];
    }
    for(k=n-col;k<n;++k)
```

```
    {
      c[k] = c[k-col];
    }

 /* Enregistrement des donnees */
    if(t<1000000)
    {
      if(t % 10000 == 0)
      {
        char name[30];
        sprintf(name, "run%d/c_1_%f_%d.txt", seed, Czero, t/1000);
        printf(" ecriture des donnees de sortie, c= %f\n",c[2]);
        fd_c=fopen(name, "w");
        double volume=0;
        for(int r=0; r<n; ++r)
        {
          fprintf(fd_c, "%f ", c[r]);
          if((r % col) ==col-1)fprintf(fd_c, "\n ");
          if(c[r]>0.5)volume++;
        }
        fclose(fd_c);
        char name_vol[30];
        sprintf(name_vol, "run%d/volume_1.txt", seed);
        fd_vol=fopen(name_vol,"a");
        fprintf(fd_vol, "%f  \n", volume*1.);
        fclose(fd_vol);
      }
    }

    if(t>1000000)
    {
      if(t % 50000 == 0)
      {
        char name[30];
        sprintf(name, "run%d/c_1_%f_%d.txt", seed, Czero, t/1000);
        printf(" ecriture des donnees de sortie, c= %f\n",c[2]);
        fd_c=fopen(name, "w");
        double volume=0;
        for(int r=0; r<n; ++r)
        {
          fprintf(fd_c, "%f ", c[r]);
          if((r % col) ==col-1)fprintf(fd_c, "\n ");
          if(c[r]>0.5)volume++;
        }
        fclose(fd_c);
        char name_vol[30];
        sprintf(name_vol, "run%d/volume_1.txt", seed);
        fd_vol=fopen(name_vol,"a");
        fprintf(fd_vol, "%f  \n", volume*1.);
        fclose(fd_vol);
      }
    }
  }
  return 0;
}
```

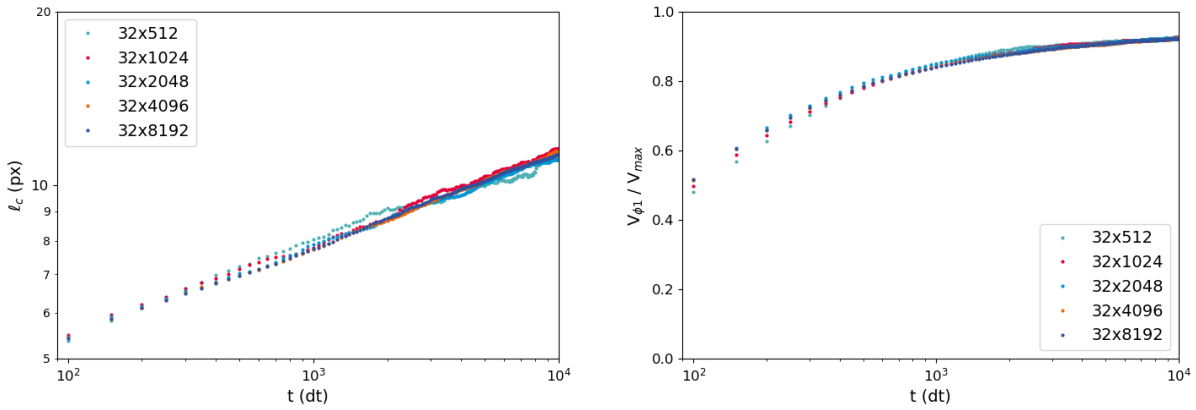
D.2 Liste des simulations

Numéro	Nx	Ny	CL	nucléation	germe	$L_{excl.}$	N_{germes}	t_{max}
1	512	512	bipériodique	homogène	g3	0	150	10^5
2	512	512	bipériodique	homogène	g3	20	150	10^5
3	512	512	bipériodique	homogène	g3	35	150	10^5
4	512	512	bipériodique	homogène	g3	20	225	10^5
5	512	512	bipériodique	homogène	g3	20	300	10^5
6	512	512	bipériodique	homogène	g1	20	150	10^4
7	512	512	bipériodique	homogène	g2	20	150	10^4
8	512	512	bipériodique	homogène	g3	20	150	10^4
9	512	512	bipériodique	homogène	g2’	20	150	10^4
10	512	512	bipériodique	homogène	g3’	20	150	10^4
11	32	8192	flux nul	homogène	g3	20	150	10^4
12	32	4096	flux nul	homogène	g3	20	75	10^4
13	32	2048	flux nul	homogène	g3	20	37	10^4
14	32	1024	flux nul	homogène	g3	20	18	10^4
15	32	512	flux nul	homogène	g3	20	9	10^4
16	32	8192	flux nul	homogène	g3	20	150	10^5
17	48	5461	flux nul	homogène	g3	20	150	10^5
18	64	4096	flux nul	homogène	g3	20	150	10^5
19	32	4096	flux nul	surface	g4	20	150	10^5
20	48	4096	flux nul	surface	g4	20	150	10^5
21	64	4096	flux nul	surface	g4	20	150	10^5
22	32	8192	flux nul	homogène	g3	20	225	10^5
23	32	8192	flux nul	homogène	g3	20	300	10^5

Table D.1 Tableau récapitulatif des paramètres d’initialisation pour toutes les simulations. Voire section 6.1 pour la définition des variables.

D.3 Résultats complémentaires

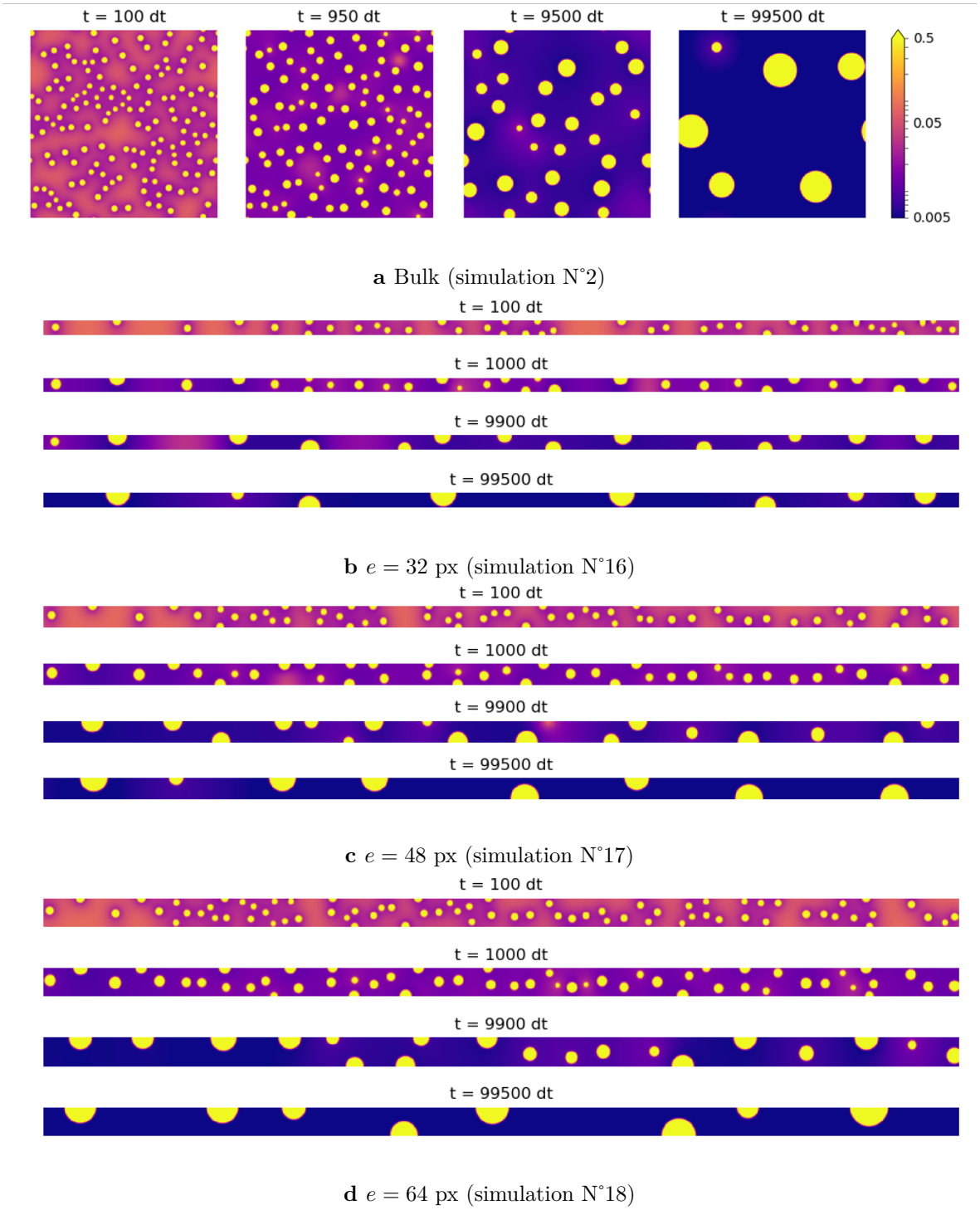
Impact de la taille de la boîte



a $R = f(t)$ **b** $V_{\phi 1} = f(t)$

Figure D.1 Cinétique de croissance de gouttes pour 5 tailles de boîtes **a** tailles latérales et **b** nombre de gouttes. La hauteur est fixée à 32 px et on fait varier la largeur entre 512 px et 8192 px qui est le cas classique de toutes les autres simulations. Le bruit se lisse très rapidement dès 32×2048.

Illustrations



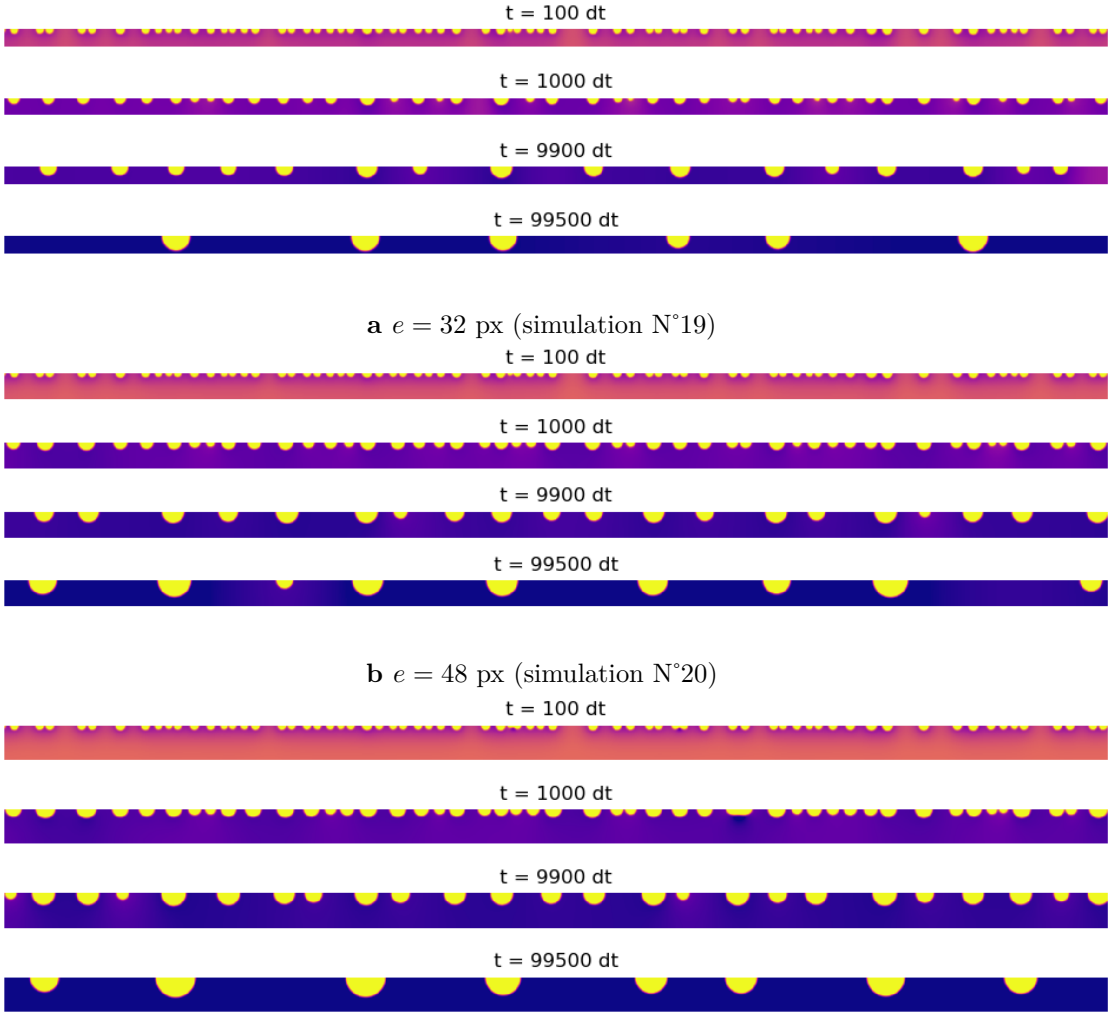
a Bulk (simulation N°2)

b $e = 32$ px (simulation N°16)

c $e = 48$ px (simulation N°17)

d $e = 64$ px (simulation N°18)

Figure D.2 Répartition de la concentration pour 4 temps répartis sur une échelle logarithmique proches de 10^2 dt, 10^3 dt, 10^4 dt et 10^5 dt. La phase φ_1 (jaune) constitue les gouttes, pour $c > 0{,}5$, dans une matrice φ_0 (violet), le gradient de couleur est aussi en échelle log valable pour toutes les Figures. On compare 3 couches minces d'épaisseurs respectives 32 px, 48 px et 64 px dans le cas de nucléation homogène dans la couche avec la géométrie *bulk*.



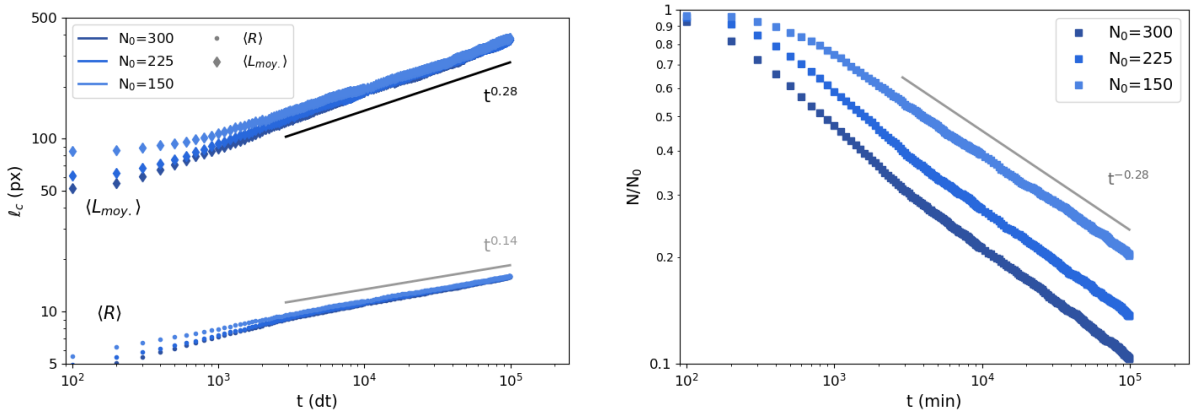
a $e = 32$ px (simulation N°19)

b $e = 48$ px (simulation N°20)

c $e = 64$ px (simulation N°21)

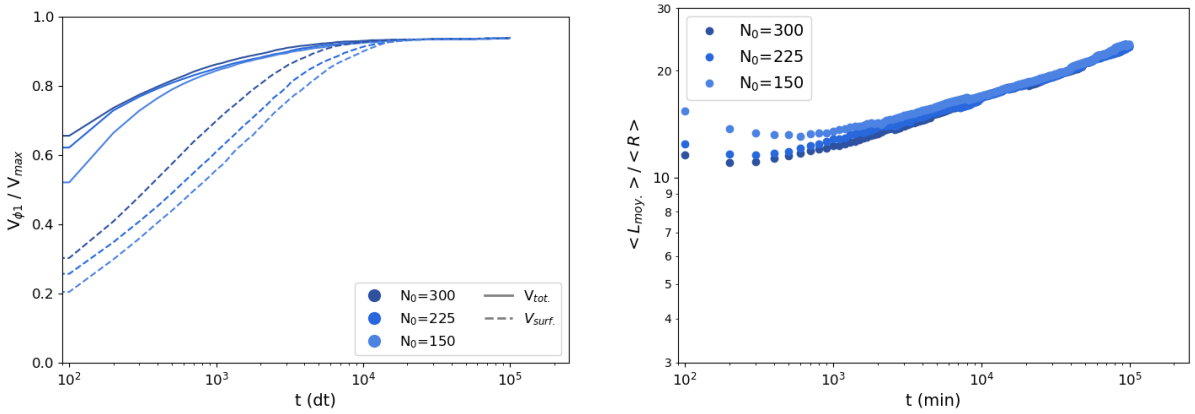
Figure D.3 Répartition de la concentration pour 4 temps répartis sur une échelle logarithmique proches de 10^2 dt, 10^3 dt, 10^4 dt et 10^5 dt. La phase φ_1 (jaune) constitue les gouttes, pour $c > 0{,}5$, dans une matrice φ_0 (violet), le gradient de couleur est aussi en échelle log comme sur la Figure D.2. On compare 3 couches minces d'épaisseurs respectives 32 px, 48 px et 64 px dans le cas d'une nucléation hétérogène en surface.

Impact de la densité en milieu confiné



a $\ell_c = f(t)$ **b** $N/N_0 = f(t)$

Figure D.4 Cinétique de croissance de gouttes pour trois densités de germes initiales, pour une couche d'épaisseur $e = 32$ px avec des conditions de flux nul **a** tailles caractéristiques latérales **b** nombre de gouttes. On observe des variations uniquement pendant le régime transitoire, les courbes de tailles sont ensuite superposées toujours suivant une cinétique lente liée au confinement.



a $V_{\phi 1} = f(t)$ **b** $L_{moy.}/R = f(t)$

Figure D.5 Cinétique de croissance de gouttes pour trois densités de germes initiales, pour une couche d'épaisseur $e = 32$ px avec des conditions de flux nul **a** volume de la phase ϕ_1 contenue dans les gouttes (plein) et dans les gouttes de surface seulement (pointillé) **b** ratio L/R. On constate l'évolution de la géométrie de l'intérieur de la couche vers la surface qui est plus rapide lorsque la densité initiale est plus grande.

Annexe E

Compléments sur les surfaces rugueuses spinodales

Cette annexe complète le Chapitre 7 sur l'études des surfaces rugueuses obtenues par séparation de phase spinodale en couche mince.

On trouvera une illustration des différentes catégories de l'indice de forme (Fig. E.1). Ensuite on présente une étude sur l'effet de tailles de scan latéral à l'AFM pour les différentes grandeurs mesurées par traitement d'image (Sec. E.2). Puis on montre une forte corrélation entre deux longueurs caractéristiques pour nos surfaces (Fig. E.6). Finalement on donne la définition des différents angles lors des mesures optiques par goniospectrophotomètre, utilisé pour caractériser la diffusion de la lumière sur les surfaces rugueuses (Sec. E.4).

E.1 Terminologie de l'indice de forme

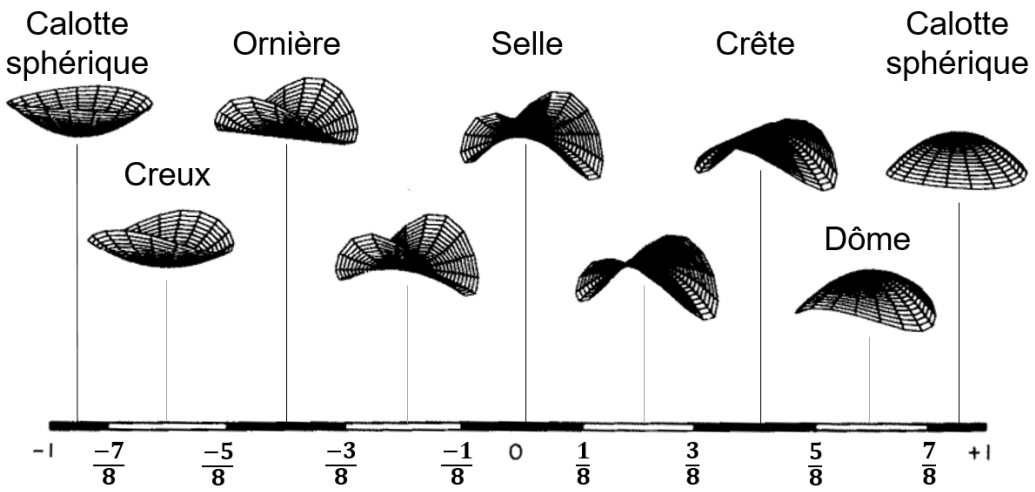


Figure E.1 Représentations de 9 catégories de courbures en fonction de l'indice de forme s. Les surfaces ont toutes la même courbure K (*curvedness*) telle que défini section 7.1.2 et correspondent à l'indice de forme du centre de chaque catégories. La figure est une traduction de celle issue de l'article de Koenderink [246].

E.2 Effet de la taille de scan L

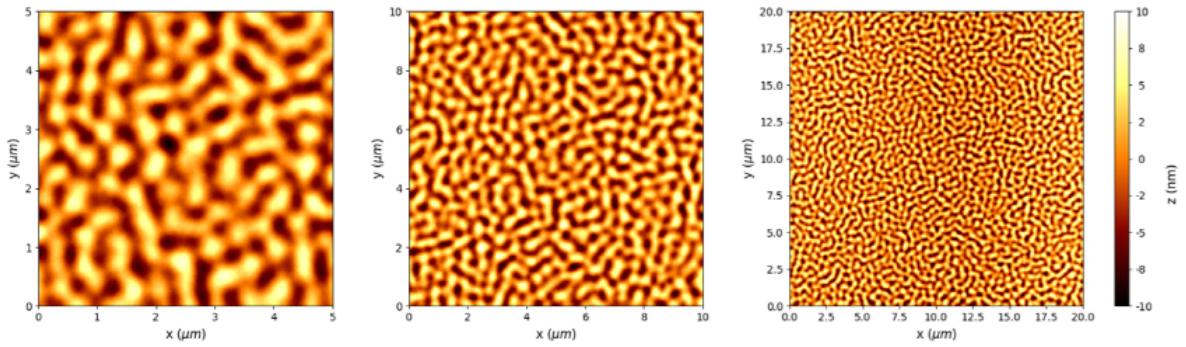
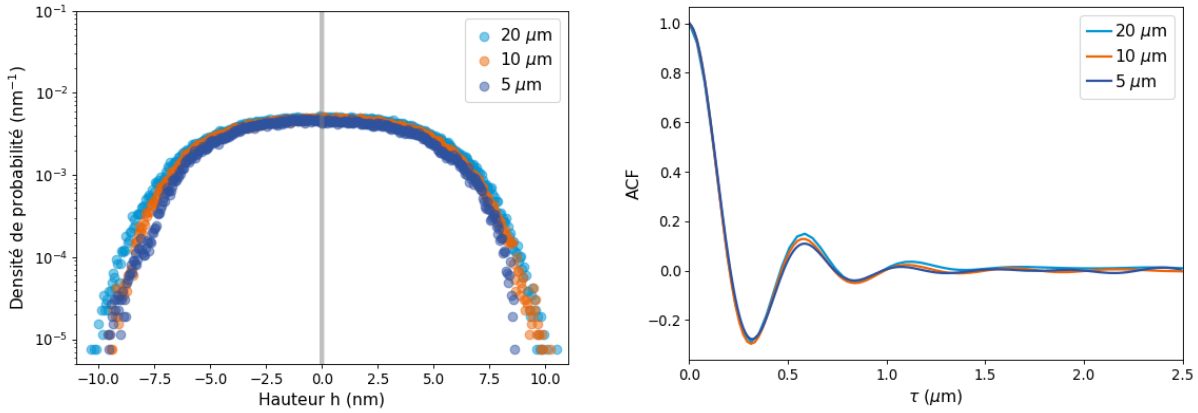


Figure E.2 Images AFM du même échantillon dans la même zone, pour trois largeurs de scan. De gauche à droite 5 µm, 10 µm et 20 µm. Une correction de moyenne ligne par ligne est appliquée.



a Distribution des hauteurs

b Autocorrélation, ACF 1D

Figure E.3 Grandeurs correspondant aux images de la Figure E.2. **a** Les distributions des hauteurs sont très proches. La rugosité mesurée varie de moins de 10 %. **b** Autocorrélation, profil obtenu par moyenne radiale. Les longueurs de corrélations sont identiques et la position du deuxième maximum varie de moins de 5 nm.

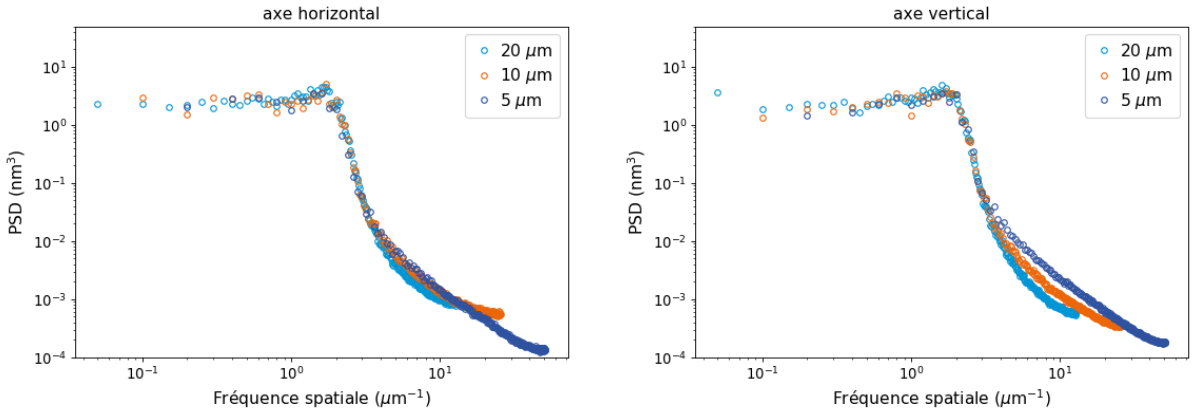
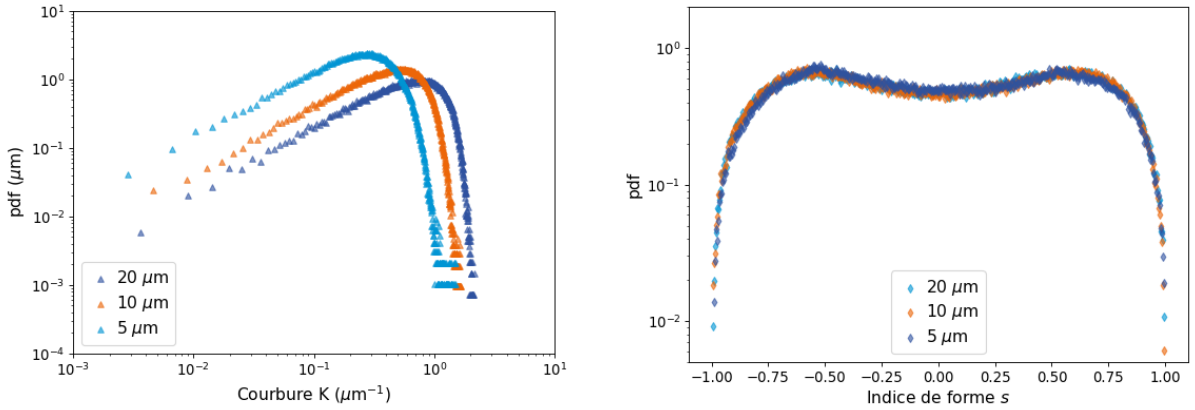


Figure E.4 Comparaison de la densité spectrale de puissance pour les trois tailles de scan de la Figure E.2. **a** PSD 1D intégré suivant l'axe horizontal **b** PSD 1D intégré suivant l'axe vertical. Les profils se superposent à à basse fréquences. Il y a plus de variations sur le profil intégré suivant l'axe vertical que suivant l'axe horizontal révélant l'anisotropie instrumental entre l'axe de balayage rapide (gauche-droite) et lent (haut-bas).



a Distribution des courbures

b Distribution de l'indice de forme

Figure E.5 Grandeurs correspondant aux images de la Figure E.2. **a** La distribution des courbures semble très sensible à la taille de scan de l'AFM. La position du maximum augmente avec la résolution, on prendra des précautions pour interpréter les variations de cette mesure. **b** Les distributions de l'indice de forme se superposent.

E.3 Corrélation des longueurs caractéristiques

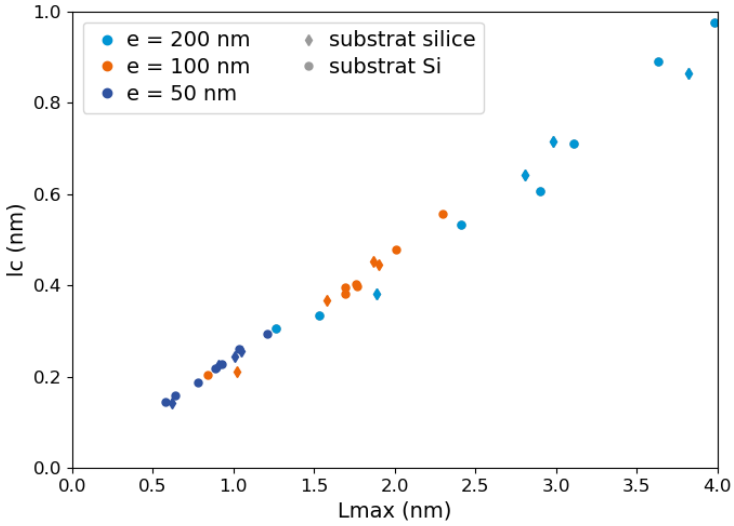


Figure E.6 La longueur de corrélation l_c est proportionnelle à la position du deuxième maximum de la fonction d'autocorrélation L_{max}, telles que définies dans la section 7.1.2. On trouve $L_{max} = 4l_c$.

E.4 Mesures optiques définition des angles

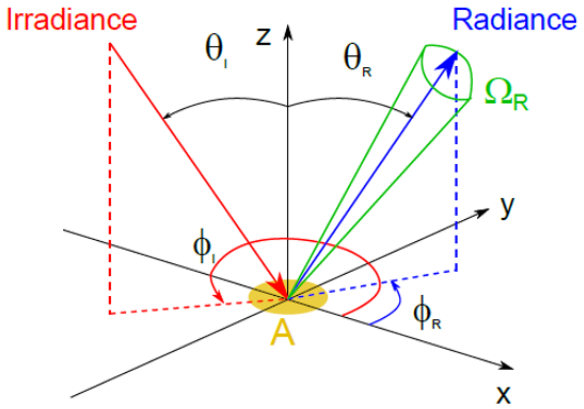


Figure E.7 On définit pour la BRDF les angles d'incidence, polaires θ_I et azimutal ϕ_I (rouge) ainsi que dans angles polaires θ_R et azimutal Φ_R en réflexion (bleu). La zone illuminée de l'échantillon A est représentée en jaune et l'angle solide de la radiance Ω_R en vert. Pour la BTDF on pourra définir de la même façon les angles correspondants à la transmission dans le demi-espace inférieur. Image issue de la thèse de Turbil [238].

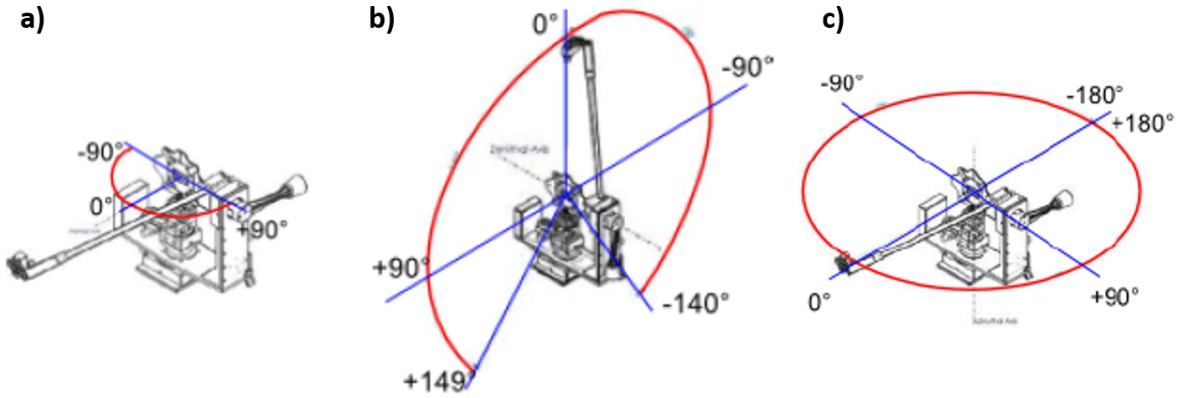


Figure E.8 Définition des trois axes de rotation permettant d'explorer la quasi-totalité de l'espace. **a** Moteur lié à l'échantillon faisant varier l'angle d'incidence **b** Moteur vertical du bras mécanique **c** Moteur horizontal du bras mécanique. Image issue de la thèse de Turbil [238].

Liste des références

[1] J.-D. M.-R. R. J. Martıín-Palma, L.Vázquez, « Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows : Optical and structural properties », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 53, no. 1-2, p. 55–66, 1998. v

[2] R. J. Mortimer, « Electrochromic materials », *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, p. 241–268, 2011. v

[3] R. Jribi, E. Barthel, H. Bluhm, M. Grunze, P. Koelsch, D. Verreault et E. Søndergård, « Ultraviolet irradiation suppresses adhesion on TiO2 », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 19, p. 8273–8277, 2009. v

[4] C. Pinna, M. Vilbert, S. Borensztajn, W. D. de Marcillac, F. Piron-Prunier, A. F. Pomerantz, N. Patel, S. Berthier, C. Andraud, D. Gomez et M. Elias, « Convergence in light transmission properties of transparent wing areas in clearwing mimetic butterflies », *BioRxiv preprint*, 2020. vi

[5] V. Saranathan, J. D. Forster, H. Noh, S.-F. Liew, S. G. J. Mochrie, H. Cao, E. R. Dufresne et R. O. Prum, « Structure and optical function of amorphous photonic nanostructures from avian feather barbs : a comparative small angle x-ray scattering (SAXS) analysis of 230 bird species », *Journal of The Royal Society Interface*, vol. 9, no. 75, p. 2563–2580, 2012. vi

[6] J. D. Forster, H. Noh, S. F. Liew, V. Saranathan, C. F. Schreck, L. Yang, J.-G. Park, R. O. Prum, S. G. J. Mochrie, C. S. O. Hern, H. Cao et E. R. Dufresne, « Biomimetic isotropic nanostructures for structural coloration », *Advanced Materials*, vol. 22, no. 26-27, p. 2939–2944, 2010. vi

[7] Y. Cui, F. Wang, J. Zhu, W. Wu, Y. Qin et X. Zhang, « Preparation of large-scale and angle-independent structural colors by additive of black polypyrrole », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 531, p. 609–617, 2018. vi

[8] S. L. Burg, A. Washington, D. M. Coles, A. Bianco, D. McLoughlin, O. O. Mykhaylyk, J. Villanova, A. J. C. Dennison, C. J. Hill, P. Vukusic, S. Doak, S. J. Martin, M. Hutchings, S. R. Parnell, C. Vasilev, N. Clarke, A. J. Ryan, W. Furnass, M. Croucher, R. M. Dalgliesh, S. Prevost, R. Dattani, A. Parker, R. A. L. Jones, J. P. A. Fairclough et A. J. Parnell, « Liquid-liquid phase separation morphologies in ultra-white beetle scales and a synthetic equivalent », *Communications Chemistry*, vol. 2, no. 1, 2019. vi

[9] D. Quéré, « Wetting and roughness », *Annual Review of Materials Research*, vol. 38, no. 1, p. 71–99, 2008. vi

[10] D. Bouttes, *Micro-tomographie d'un borosilicate de baryum démixé : du mûrissement à la fragmentation.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014. vii, 12, 13, 14, 48, 49, 63, 64, 65, 66, 67, 83, 129, 130, 131, 174

[11] J.-T. Fonné, *Diffusion et séparation de phase dans des couches minces de silicates déposées par pulvérisation cathodique*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2017. vii, 12, 13, 16, 17, 19, 20, 25, 26, 27, 29, 49, 51, 68, 74, 75, 76, 84, 174, 179

[12] O. V. Mazurin et E. A. Porai-Koshits, *Phase Separation in Glass*. North-Holland, 1984. 4, 11

[13] D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant et L. Montagne, *Du verre au cristal*. EDP Sciences, 2013. 4

[14] A. Takada, J. Parker, A. Durán et K. Bange, *Teaching Glass Better : 10th Anniversary of the ICG Summer School*. ICG, International Commission on Glass, 2018. 4

[15] A. Bray, « Theory of phase ordering kinetics », *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 194, no. 1-4, p. 41–52, 1993. 4

[16] W. L. Brown, « Entropie de configuration, solution solide et structure cristalline », *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, vol. 94, no. 1, p. 38–44, 1971. 4

[17] E. P. Favvas et A. C. Mitropoulos, « What is spinodal decomposition ? », *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 1, p. 25–27, 2008. 7

[18] T. Komatsu, « Design and control of crystallization in oxide glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 428, p. 156–175, 2015. 8

[19] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, G. Matzen, T. Cardinal, A. Etienne, D. Massiot et M. Allix, « Tuneable nanostructuring of highly transparent zinc gallogermanate glasses and glass-ceramics », *Advanced Optical Materials*, vol. 2, no. 4, p. 364–372, 2014. 8

[20] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen et M. Allix, « Long-lasting luminescent ZnGa2O4 : Cr3+ transparent glass-ceramics », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 46, p. 10002–10010, 2014. 8

[21] D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, H. Yu, H. Lu et Z. Ji, « Enhanced upconversion luminescence in phase-separation-controlled crystallization glass ceramics containing Yb/Er(Tm) : NaLuF4 nanocrystals », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 7, p. 2129–2137, 2015. 8

[22] G. Wu, Q. H. Tang, N. N. Yu et X. S. Miao, « Phase separation and nanocrystallization behavior above crystallization temperature in Mg–Cu–Y metallic glass thin film », *Thin Solid Films*, vol. 545, 2013. 8

[23] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, L. Galoisy, G. Calas, S. Papin, G. Querel et L. Olivi, « Structural role of Zr4+ as a nucleating agent in a MgO-Al2O3-SiO2 glass-ceramics : A combined XAS and HRTEM approach », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 52-54, p. 2928–2934, 2010. 8

[24] B. J. Park, H. J. Chang, D. H. Kim et W. T. Kim, « In situ formation of two amorphous phases by liquid phase separation in Y–Ti–Al–Co alloy », *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 26, p. 6353–6355, 2004. 8, 9

[25] D. Kim, W. Kim, E. Park, N. Mattern et J. Eckert, « Phase separation in metallic glasses », *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 8, p. 1103–1172, 2013. 9

[26] R. K. Brow, « Review : the structure of simple phosphate glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263-264, p. 1–28, 2000. 9

[27] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold et D. Stachel, « Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods : a review », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263-264, p. 29–47, 2000. 9

[28] X. Z. Jean-Luc Adam, *Chalcogenide Glasses : Preparation, Properties and Applications*. Woodhead Publishing Ltd, 2013. 9

[29] A. Pradel, N. Kuwata et M. Ribes, « Ion transport and structure in chalcogenide glasses », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 16, p. S1561–S1571, 2003. 9

[30] A. Zakery et S. Elliott, « Optical properties and applications of chalcogenide glasses : a review », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 330, no. 1-3, p. 1–12, 2003. 9, 14

[31] H. S. Chen, « Glassy metals », *Reports on Progress in Physics*, vol. 43, no. 4, p. 353–432, 1980. 9

[32] W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 10, p. 3841–3851, 1932. 9

[33] G. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, no. 1-3, p. 203–217, 1985. 10

[34] A. A. Wondergem-De Best, *Redox behaviour and fining of molten glass*. Technische Universiteit Eindhoven, 1994. 10

[35] F. C. Kracek, « The cristobalite liquidus in the alkali oxide silica systems and the heat of fusion of cristobalite », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 52, no. 4, p. 1436–1442, 1930. 10

[36] B. E. Warren et A. G. Pincus, « Atomic consideration of immiscibility in glass systems », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 23, no. 10, p. 301–304, 1940. 10

[37] P. Hudon et D. R. Baker, « The nature of phase separation in binary oxide melts and glasses. I. silicate systems », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 303, no. 3, p. 299–345, 2002. 10

[38] H. Pablo, *Diffusion chimiquedanslesverresborosilicatesd'intérêt nucléaire*. Thèse de doctorat, Museum d'Histoire Naturelle, 2017. 10

[39] R. H. Doremus et A. M. Turkalo, « Phase separation in pyrex glass », *Science*, vol. 164, no. 3878, p. 418–419, 1969. 11

[40] M. Bartl, K. Gatterer, H. Fritzer et S. Arafa, « Investigation of phase separation in Nd3+ doped ternary sodium borosilicate glasses by optical spectroscopy », *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 57, no. 10, p. 1991–1999, 2001. 11

[41] W. Vogel, « Phase separation in glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 25, no. 1-3, p. 170–214, 1977. 11, 31

[42] E. Levin et G. Ugrinic, « The system barium oxide-boric oxide-silica », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 51, no. 1, p. 37, 1953. 12

[43] E. Levin et G. Cleek, « Shape of liquid immiscibility volume in the system barium oxide-boric oxide-silica », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 41, no. 5, p. 175–179, 1958. 12, 13

[44] J. Barton et C. Guillemet, *Le verre*. EDP Sciences, 2005. 13

[45] A. Cavagna, « Supercooled liquids for pedestrians », *Physics Reports*, vol. 476, no. 4-6, p. 51–124, 2009. 13

[46] H. Vogel, « The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature », *Physikalische Zeitschrift*, vol. 22, p. 645–646., 1921. 13

[47] G. S. Fulcher, « Analysis of recent measurments of the viscosity of glasses », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, no. 6, p. 339–355, 1925. 13

[48] G. Tammann et W. Hesse, « Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie unterkühlten flüssigkeiten », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 156, no. 1, p. 245–257, 1926. 13

[49] H. Eyring, « Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, no. 4, p. 283–291, 1936. 13

[50] Y. Zhang, H. Ni et Y. Chen, « Diffusion data in silicate melts », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 72, no. 1, p. 311–408, 2010. 13

[51] J. W. Schmelzer, R. Müller, J. Möller et I. S. Gutzow, « Theory of nucleation in viscoelastic media : application to phase formation in glassforming melts », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 315, no. 1-2, p. 144–160, 2003. 13

[52] A. M. Rodrigues, D. R. Cassar, V. M. Fokin et E. D. Zanotto, « Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 479, p. 55–61, 2018. 13

[53] Y. Liang, « Multicomponent diffusion in molten silicates : theory, experiments, and geological applications », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 72, no. 1, p. 409–446, 2010. 14

[54] J.-T. Fonné, E. Burov, E. Gouillart, S. Grachev, H. Montigaud et D. Vandembroucq, « Aluminum-enhanced alkali diffusion from float glass to PVD-sputtered silica thin films », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 4, p. 1516–1525, 2017. 14

[55] H. Pablo, S. Schuller, M. Toplis, E. Gouillart, S. Mostefaoui, T. Charpentier et M. Roskosz, « Multicomponent diffusion in sodium borosilicate glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 478, p. 29–40, 2017. 14

[56] C. Claireaux, M.-H. Chopinet, E. Burov, E. Gouillart, M. Roskosz et M. J. Toplis, « Atomic mobility in calcium and sodium aluminosilicate melts at 1200 ˚C », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 192, p. 235–247, 2016. 14

[57] C. Claireaux, M.-H. Chopinet, E. Burov, H. Montigaud, M. Roskosz, M. J. Toplis et E. Gouillart, « Influence of temperature on multicomponent diffusion in calcium and sodium aluminosilicate melts », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 505, p. 170–180, 2019. 14

[58] C. A. Angell, « Formation of glasses from liquids and biopolymers », *Science*, vol. 267, no. 5206, p. 1924–1935, 1995. 14, 130

[59] H. Tanaka, « Viscoelastic phase separation », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 12, no. 15, p. R207–R264, 2000. 14, 66

[60] A. L. Greer, « Metallic glasses », *Science*, vol. 267, no. 5206, p. 1947–1953, 1995. 14

[61] J. P. Chu, W. Diyatmika, Y.-J. Tseng, Y.-K. Liu, W.-C. Liao, S.-H. Chang, M.-J. Chen, J.-W. Lee et J. S. C. Jang, « Coating cutting blades with thin-film metallic glass to enhance sharpness », *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, 2019. 14

[62] P. Yiu, W. Diyatmika, N. Bönninghoff, Y.-C. Lu, B.-Z. Lai et J. P. Chu, « Thin film metallic glasses : Properties, applications and future », *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 3, p. 030901, 2020. 14

[63] R. J. Curry, A. K. Mairaj, C. C. Huang, R. W. Eason, C. Grivas, D. W. Hewak et J. V. Badding, « Chalcogenide glass thin films and planar waveguides », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 9, p. 2451–2455, 2005. 14

[64] R. Dohmen, H.-W. Becker, E. Meißner, T. Etzel et S. Chakraborty, « Production of silicate thin films using pulsed laser deposition (PLD) and applications to studies in mineral kinetics », *European Journal of Mineralogy*, vol. 14, no. 6, p. 1155–1168, 2002. 14

[65] C. Berbecaru, H. Alexandru, A. Ianculescu, A. Popescu, G. Socol, F. Sima et I. Mihailescu, « Bioglass thin films for biomimetic implants », *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 10, p. 5476–5479, 2009. 15

[66] J. R. Jones, D. S. Brauer, L. Hupa et D. C. Greenspan, « Bioglass and bioactive glasses and their impact on healthcare », *International Journal of Applied Glass Science*, vol. 7, no. 4, p. 423–434, 2016. 15

[67] J. Borrajo, P. González, S. Liste, J. Serra, S. Chiussi, B. León et M. Pérez-Amor, « The role of the thickness and the substrate on the in vitro bioactivity of silica-based glass coatings », *Materials Science and Engineering : C*, vol. 25, no. 2, p. 187–193, 2005. 15

[68] G. Eisenstein, L. Stulz et L. V. Uitert, « Antireflection coatings on semiconductor laser facets using sputtered lead silicate glass », *Journal of Lightwave Technology*, vol. 4, no. 9, p. 1373–1375, 1986. 15

[69] H. Ohtsuka, S. Okada et J. Yamaki, « Solid state battery with Li2O-V2O5-SiO2 solid electrolyte thin film », *Solid State Ionics*, vol. 40-41, p. 964–966, 1990. 15

[70] S. Castanié, T. Carlier, F. O. Méar, S. Saitzek, J.-F. Blach, R. Podor et L. Montagne, « Self-healing glassy thin coating for high-temperature applications », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 6, p. 4208–4215, 2016. 15

[71] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori et N. Sata, « Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition », *Electrochemistry Communications*, vol. 6, no. 4, p. 417–421, 2004. 15

[72] T. Carlier, *Couches minces vitreuses auto-cicatrisantes pour applications hautes températures*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2016. 15, 16

[73] H. Dislich et P. Hinz, « History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, no. 1, p. 11–16, 1982. 15

[74] S. Mukherjee et W. Lowdermilk, « Gel-derived single layer antireflection films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, no. 1, p. 177–184, 1982. 15

[75] R. M. Almeida, H. C. Vasconcelos, M. C. Gonçalves et L. F. Santos, « XPS and NEXAFS studies of rare-earth doped amorphous sol–gel films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 232-234, p. 65–71, 1998. 15

[76] H. Chung, J. Lee, H. Lee, J. H. Moon et 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*, vol. 261, no. 1-3, p. 79–86, 2000. 15

[77] C. Huang, K. Knight et D. Hewak, « Antimony germanium sulphide amorphous thin films fabricated by chemical vapour deposition », *Optical Materials*, vol. 29, no. 11, p. 1344–1347, 2007. 15

[78] G. R. Nowling, M. Yajima, S. E. Babayan, M. Moravej, X. Yang, W. Hoffman et R. F. Hicks, « Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, no. 3, p. 477–484, 2005. 16

[79] J. Liu, X. Wu, W. N. Lennard et D. Landheer, « Surface-directed spinodal decomposition in hafnium silicate thin films », *Physical Review B*, vol. 80, no. 4, 2009. 16, 20

[80] J. Liu, X. Wu, W. N. Lennard, D. Landheer et M. W. C. Dharma-Wardana, « Surface-directed spinodal decomposition in the pseudobinary alloy (HfO2)x(SiO2)1-x », *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 12, p. 123510, 2010. 16, 20

[81] H. C. Hamaker et E. J. W. Verwey, « Part II.-(c) colloid stability. the role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, no. 0, p. 180–185, 1940. 16

[82] J. Tabellion et R. Clasen, « Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses - applications », *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 3, p. 803–811, 2004. 16

[83] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2002. 16, 17, 29

[84] D. Depla et S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. 16, 28

[85] E. Baudet, M. Sergent, P. Němec, C. Cardinaud, E. Rinnert, K. Michel, L. Jouany, B. Bureau et V. Nazabal, « Experimental design approach for deposition optimization of RF sputtered chalcogenide thin films devoted to environmental optical sensors », *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017. 16

[86] J. C. Garrido, A. Piarristeguy, M. Ureña, M. Fontana, B. Arcondo et A. Pradel, « Compositional dependence of the optical properties on amorphous Agx(Ge0.25Se0.75)100-x thin films », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 377, p. 186–190, 2013. 16

[87] V. Bhatt et S. Chandra, « Investigation of RF sputtered PSG films for MEMS and semiconductor devices », *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 1, p. 24–32, 2009. 16

[88] R. Tiwari, S. Chandra et B. Chakraborty, « Preparation, characterization and application of RF sputter deposited boron doped silicon dioxide thin films », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, no. 6, p. 2013–2020, 2013. 16, 26

[89] A. D. Brooks, R. P. Donovan et C. A. Hardesty, « Low-temperature electrostatic silicon-to-silicon seals using sputtered borosilicate glass », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, no. 4, p. 545, 1972. 16

[90] G. Kilic, S. Pat, M. Balbag et 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*, vol. 68, p. 193–196, 2012. 16

[91] K. Dawson, L. A. Kopff, L. Zhu, R. J. McMahon, L. Yu, R. Richert et M. Ediger, « Molecular packing in highly stable glasses of vapor-deposited tris-naphthylbenzene isomers », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 9, p. 094505, 2012. 17

[92] A. Sepúlveda, M. Tylinski, A. Guiseppi-Elie, R. Richert et M. Ediger, « Role of fragility in the formation of highly stable organic glasses », *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 4, p. 045901, 2014. 17

[93] L. Berthier, P. Charbonneau, E. Flenner et F. Zamponi, « Origin of ultrastability in vapor-deposited glasses », *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 18, 2017. 17

[94] T. Barrès, *Caractérisation de la nano-porosité de couches minces de nitrure de silicium. Une approche multi-échelles.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2017. 17

[95] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod et J.-P. Boilot, « Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 2, p. 404–409, 2003. 17

[96] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau et C. Sanchez, « Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry », *Langmuir*, vol. 21, no. 26, p. 12362–12371, 2005. 17

[97] H. Wang et R. J. Composto, « Wetting and phase separation in polymer blend films : Identification of four thickness regimes with distinct morphological pathways », *Interface Science*, vol. 11, no. 2, p. 237–248, 2003. 17, 68, 73

[98] Y. Liao, Z. Su, Z. Sun, T. Shi et L. An, « Dewetting and phase behaviors for ultrathin films of polymer blend », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, no. 5, p. 351–355, 2006. 17, 68

[99] L. Xue, J. Zhang et Y. Han, « Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films », *Progress in Polymer Science*, vol. 37, p. 564–594, 2012. 17

[100] T. Koyama, T. Miyazaki et A. E.-A. M. Mebed, « Computer simulations of phase decomposition in real alloy systems based on the modified khachaturyan diffusion equation », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, no. 10, p. 2617–2623, 1995. 17

[101] A. M. Mebed et J. M. Howe, « Spinodal induced homogeneous nanostructures in magnetoresistive CoCu granular thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 7, p. 074310, 2006. 17, 68

[102] S. Nag, K. C. Mahdak, A. Devaraj, S. Gohil, P. Ayyub et R. Banerjee, « Phase separation in immiscible silver–copper alloy thin films », *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 13, p. 3393–3401, 2009. 17, 68

[103] C. Hwang, J. Kim, B. K. Ryu et H. Takebe, « Preparation of porous glass films using phase separation phenomenon and growth behavior of phase-separated structure », *Journal of Materials Science*, vol. 48, p. 8068–8076, 2013. 17, 18, 68, 74, 76

[104] M. Roussel, E. Talbot, C. Pareige, R. P. Nalini, F. Gourbilleau et P. Pareige, « Confined phase separation in SiOx nanometric thin layers », *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 203109, 2013. 17, 68

[105] T. P. Seward, D. R. Uhlmann et D. Turnbull, « Development of two-phase structure in glasses, with special reference to the system BaO-SiO2, », *Journal of the American Ceramic Society.*, vol. 51, p. 634, 1968. 17, 18

[106] T. P. Seward, D. R. Uhlmann et D. Turnbull, « Phase separation in the system BaO-SiO2 », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, no. 5, p. 278–285, 1968. 17

[107] F. Utsuno, H. Mori, H. Inoue et I. Yasui, « Phase separation of Na2O–SiO2 films prepared by sputtering », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 349, p. 337–340, 2004. 17, 18

[108] T. Aytug, J. T. Simpson, A. R. Lupini, R. M. Trejo, G. E. Jellison, I. N. Ivanov, S. J. Pennycook, D. A. Hillesheim, K. O. Winter, D. K. Christen, S. R. Hunter et J. A. Haynes, « Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films », *Nanotechnology*, vol. 24, p. 315602, 2013. 18, 19, 24, 68

[109] 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 et D. K. Christen, « Monolithic graded-refractive-index glass-based antireflective coatings : broadband/omnidirectional light harvesting and self-cleaning characteristic », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, p. 5440, 2015. 18, 19, 163

[110] G. A. Malek, T. Aytug, Q. Liu et J. Wu, « Plasmonic three-dimensional transparent conductor based on al-doped zinc oxide-coated nanostructured glass using atomic layer deposition », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 16, p. 8556–8561, 2015. 18, 19

[111] T. Aytug et J. Simpson, *Anti-fingerprint coatings*, no. US 2013/0157008 A1, 2013. 18

[112] T. Aytug, J. Simpson et D. Christen, *Superhydrophobic Transparent Glass (STG) thin film articles*, no. US 2013/0236695 A1, 2013. 18

[113] T. Aytug, J. Simpson et D. Christen, *Superhydrophobic Transparent Glass (STG) thin film articles*, no. US 8,741,158 B2, 2014. 18

[114] S. Stemmer, Y. Li, B. Foran, P. S. Lysaght, S. K. Streiffer, P. Fuoss et S. Seifer, « Grazing-incidence small angle x-ray scattering studies of phase separation in hafnium silicate films », *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 3141, 2003. 20

[115] W. Blanc, I. Martin, H. Francois-Saint-Cyr, X. Bidault, S. Chaussedent, C. Hombourger, S. Lacomme, P. L. Coustumer, D. R. Neuville, D. J. Larson, T. J. Prosa et C. Guillermier, « Compositional changes at the early stages of nanoparticles growth in glasses », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 47, p. 29008–29014, 2019. 21

[116] C. Lee et J.-J. Kim, « Enhanced light out-coupling of OLEDs with low haze by inserting randomly dispersed nanopillar arrays formed by lateral phase separation of polymer blends », *Small*, vol. 9, no. 22, p. 3858–3863, 2013. 24

[117] P. Sigmund, A. Oliva et G. Falcone, « Sputtering of multicomponent materials : Elements of a theory », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 194, no. 1-3, p. 541–548, 1982. 29

[118] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, vol. TIB360DUO., no. 1654, 2005. 29

[119] M. Tomozawa et T. Takamori, « Effect of phase separation on HF etch rate of borosilicate glasses », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 60, no. 7-8, p. 301–304, 1977. 30

[120] W. A. Pliskin et R. P. Gnall, « Evidence for oxidation growth at the oxide-silicon interface from controlled etch studies », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 111, no. 7, p. 872, 1964. 31

[121] W. A. Pliskin, « Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 14, no. 5, p. 1064–1081, 1977. 31

[122] H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Koga et T. Hashimoto, « Direct observation of three-dimensional bicontinuous structure developed via spinodal decomposition », *Macromolecules*, vol. 28, no. 13, p. 4782–4784, 1995. 31

[123] D. G. A. L. Aarts, R. P. A. Dullens et H. N. W. Lekkerkerker, « Interfacial dynamics in demixing systems with ultralow interfacial tension », *New Journal of Physics*, vol. 7, p. 40–40, 2005. 31, 65

[124] C. R. Lopez-Barron et C. W. Macosko, « Characterizing interface shape evolution in immiscible polymer blends via 3d image analysis », *Langmuir*, vol. 25, no. 16, p. 9392–9404, 2009. PMID : 19195978. 31

[125] N. S. Andreev et E. A. Porai-Koshits, « Small-angle x-ray scattering and scattering of visible light by phase-separated glasses », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 50, p. 135, 1970. 31

[126] A. F. Craievich, E. E. Zanotto et P. F. James, « Kinetics of sub-liquidus phase separation in silicate and borate glasses. a review », *Bulletin de Minéralogie*, vol. 106, no. 1, p. 169–184, 1983. 31, 63

[127] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, N. Kumada et N. Kinomura, « SAXS analysis of textures formed by phase separation and crystallization of Al2O3-SiO2 glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 282, no. 2-3, p. 265–277, 2001. 31

[128] G. Renaud, R. Lazzari et F. Leroy, « Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle x-ray scattering », *Surface Science Reports*, vol. 64, no. 8, p. 255–380, 2009. 31

[129] D. Dalmas, A. Lelarge et D. Vandembroucq, « Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 52-54, p. 4672–4680, 2007. 31, 63

[130] E. H. Darlington, « Backscattering of 10-100 keV electrons from thick targets », *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 8, no. 1, p. 85–93, 1975. 32

[131] H. Niedrig, « Physical background of electron backscattering », *Scanning*, vol. 1, no. 1, p. 17–34, 1978. 32

[132] R. Podor, D. Pailhon, J. Ravaux et H.-P. Brau, « Development of an integrated thermocouple for the accurate sample temperature measurement during high temperature environmental scanning electron microscopy (HT-ESEM) experiments », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 21, no. 2, p. 307–312, 2015. 34

[133] H. Boucetta, R. Podor, L. Stievano, J. Ravaux, X. Carrier, S. Casale, S. Gossé, A. Monteiro et S. Schuller, « Mechanism of RuO2crystallization in borosilicate glass : An original in situ ESEM approach », *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 6, p. 3478–3489, 2012. 35

[134] P. Jacquet, *Vers la compréhension et le contrôle du démouollage des couches d'argent.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2017. 35, 144, 145, 147, 148, 150, 152

[135] J. Gaillard, L. Venault, R. Calvet, S. D. Confetto, N. Clavier, R. Podor, M. Odorico, J.-L. Pellequer, N. Vigier et P. Moisy, « Effect of hydration and thermal treatment on ceria surface using non-intrusive techniques », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 444, no. 1-3, p. 359–367, 2014. 35

[136] A. Barbetta, L. Bertinetti, J. Lautru, R. Podor et T. Zemb, « Nano-, meso- and macroswelling characterization of impregnated compression wood cell walls », *Wood Science and Technology*, vol. 52, no. 2, p. 421–443, 2017. 35

[137] H. Arribart et D. Abriou, « Ten years of atomic force microscopy in glass research », *Ceramics - Silikaty*, vol. 44, p. 121–128, 2000. 36, 122

[138] A. Hodroj, P. Simon, P. Florian, M.-H. Chopinet et Y. Vailles, « Phase separation and spatial morphology in sodium silicate glasses by AFM, light scattering and NMR », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, no. 8, p. 2454–2460, 2013. 36

[139] E. Darque-Ceretti, M. Aaucouturier et P. Lehuédé, « Spectrométrie de masse d'ions secondaires :SIMS et ToF-SIMS principes et appareillages », *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux*, vol. TIB383DUO, no. 2618, 2014. 40

[140] B. Garrison, J. Vickerman et D. Briggs, *ToF-SIMS : Surface analysis by mass spectrometry.* IM Publications, 2001. 41

[141] E.-J. W. . H. R. A. Gao, Y., « Sims quantification with mcs+ : some remaining problems », *in In Proceedings of the 10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry* (J. Wiley et Sons, éds), p. 339–342, 1997. 41

[142] B. Saha et P. Chakraborty, « MCsn+-SIMS : An innovative approach for direct compositional analysis of materials without standards », *Energy Procedia*, vol. 41, p. 80–109, 2013. 41, 43

[143] J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyse*, chapitre La place du MEB dans les techniques expérimentales. EDP Sciences, 2008. 42

[144] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott et D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017. 43

[145] J. L. Pouchou et F. Pichoir, « Analyse d'échantillons stratifiés à la microsonde électronique », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 45, no. C2, p. C2–47–C2–50, 1984. 43

[146] J.-L. Pouchou et F. Pichoir, « Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model PAP », *in Electron Probe Quantitation*, p. 31–75, Springer US, 1991. 43

[147] V. J. Bojan, T. H. Büyüklimanli et C. G. Pantano, « Quantification of SIMS data for multicomponent glasses », *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, no. 2, p. 87–94, 1994. 43

[148] K. Krishnan, « The raman spectrum of boric acid », *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, vol. 57, no. 2, p. 103–108, 1963. 45

[149] J.-H. Jean, « Crystallization of boric acid on low-K glass+ ceramic green tapes », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, no. Part 2, No. 4A, p. L429–L431, 1996. 45

[150] R. Schelfhout, K. Strijckmans et D. Depla, « Sputter yield measurements to evaluate the target state during reactive magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 399, p. 126097, 2020. 48

[151] S. Puri, « Surface-directed spinodal decomposition », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, no. 3, p. R101–R142, 2005. 54, 71, 94

[152] A. Bray, « Theory of phase-ordering kinetics », *Advances in Physics*, vol. 43, no. 3, p. 357–459, 1994. 60, 129

[153] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, « Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 2, p. 258–267, 1958. 60, 99

[154] J. W. Cahn et J. E. Hilliard, « Free energy of a nonuniform system. III. nucleation in a two-component incompressible fluid », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 3, p. 688–699, 1959. 62

[155] R. W. Balluffi, S. M. Allen et W. C. Carter, *Kinetics of materials*. John Wiley & Sons, 2005. 62, 63

[156] M. E. Cates, « Complex fluids : The physics of emulsions », *arXiv preprint*, no. 1209.2290. 62

[157] I. Lifshitz et V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 19, no. 1-2, p. 35–50, 1961. 63, 69, 71, 85, 86, 108, 112

[158] C. Wagner, « Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (ostwald-reifung) », *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 65, no. 7-8, p. 581–591, 1961. 63, 69, 71, 112

[159] W. Ostwald, « Studien über die bildung und umwandlung fester körper. 1. abhandlung : Übersättigung und Überkaltung. », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 22, p. 289–330, 1897. 63

[160] B. R. Wheaton et A. G. Clare, « Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 52-54, p. 4767–4778, 2007. 63

[161] D. Bouttes, O. Lambert, C. Claireaux, W. Woelffel, D. Dalmas, E. Gouillart, P. Lhuissier, L. Salvo, E. Boller et D. Vandembroucq, « Hydrodynamic coarsening in phase-separated silicate melts », *Acta Materialia*, vol. 92, p. 233–242, 2015. 63, 64

[162] E. D. Siggia, « Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures », *Physical Review A*, vol. 20, no. 2, p. 595–605, 1979. 64, 129

[163] K. Binder et D. Stauffer, « Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation », *Advances in Physics*, vol. 25, no. 4, p. 343–396, 1976. 64

[164] D. A. Beysens, « Kinetics and morphology of phase separation in fluids : The role of droplet coalescence », *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 239, no. 1-3, p. 329–339, 1997. 64

[165] H. Tanaka, « New mechanisms of droplet coarsening in phase-separating fluid mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, no. 9, p. 3734–3737, 1997. 64

[166] H. Jinnai, Y. Nishikawa et T. Hashimoto, « Curvature distributions of spinodal interface in a condensed matter system », *Physical Review E*, vol. 59, no. 3, p. R2554–R2557, 1999. 65

[167] H. Jinnai, Y. Nishikawa, H. Morimoto, T. Koga et T. Hashimoto, « Geometrical properties and interface dynamics : time evolution of spinodal interface in a binary polymer mixture at the critical composition », *Langmuir*, vol. 16, no. 9, p. 4380–4393, 2000. 65

[168] D. Bouttes, E. Gouillart et D. Vandembroucq, « Topological symmetry breaking in viscous coarsening », *Physical Review Letters*, vol. 117, p. 145702, 2016. 65, 66, 67, 130

[169] D. Bouttes, E. Gouillart, E. Boller, D. Dalmas et D. Vandembroucq, « Fragmentation and limits to dynamic scaling in viscous coarsening : An interrupted in situ x-ray tomographic study », *Physical Review Letters*, vol. 112, p. 245701, 2014. 66, 130

[170] H. Tanaka, « New coarsening mechanisms for spinodal decomposition having droplet pattern in binary fluid mixture : Collision-induced collisions », *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 11, p. 1702–1705, 1994. 65

[171] V. S. Nikolayev, D. Beysens et P. Guenoun, « New hydrodynamic mechanism for drop coarsening », *Physical Review Letters*, vol. 76, no. 17, p. 3144–3147, 1996. 65

[172] A. E. Bailey, W. C. K. Poon, R. J. Christianson, A. B. Schofield, U. Gasser, V. Prasad, S. Manley, P. N. Segre, L. Cipelletti, W. V. Meyer, M. P. Doherty, S. Sankaran, A. L. Jankovsky, W. L. Shiley, J. P. Bowen, J. C. Eggers, C. Kurta, T. Lorik, P. N. Pusey et D. A. Weitz, « Spinodal Decomposition in a Model Colloid-Polymer Mixture in Microgravity », *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 205701, 2007. 65

[173] D. Sappelt et J. Jäckle, « Spinodal decomposition with formation of a glassy phase », *Europhysics Letters*, vol. 37, no. 1, p. 13–18, 1997. 66

[174] A. Onuki, « Domain growth and rheology in phase-separating binary mixtures with viscosity difference », *Europhysics Letters*, vol. 28, no. 3, p. 175–179, 1994. 66

[175] H. Takeno, E. Nakamura et T. Hashimoto, « Heterogeneous percolation-to-cluster transition in phase separation of an off-critical polymer mixture », *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 7, p. 3612–3620, 1999. 66

[176] S. Popinet, « An accurate adaptive solver for surface-tension-driven interfacial flows », *Journal of Computational Physics*, vol. 228, no. 16, p. 5838–5866, 2009. 67

[177] L. Berthier, « Phase separation in a homogeneous shear flow : Morphology, growth laws, and dynamic scaling », *Physical Review E*, vol. 63, no. 5, 2001. 67

[178] L. Berthier, J.-L. Barrat et J. Kurchan, « Phase separation in a chaotic flow », *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 10, p. 2014–2017, 2001. 67

[179] J. Boisse, *Modélisation par champ de phase de la cinétique de précipitation dans les alliages Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc*. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2008. 67, 69

[180] J. Sabin, A. E. Bailey, G. Espinosa et B. J. Frisken, « Crystal-arrested phase separation », *Physical Review Letters*, vol. 109, no. 19, 2012. 67

[181] G. T. Feke et W. Prins, « Spinodal phase separation in a macromolecular Sol-Gel transition », *Macromolecules*, vol. 7, no. 4, p. 527–530, 1974. 67

[182] V. Testard, L. Berthier et W. Kob, « Influence of the glass transition on the liquid-gas spinodal decomposition », *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 12, 2011. 67

[183] N. Derimow et R. Abbaschian, « Liquid phase separation in high-entropy alloys—a review », *Entropy*, vol. 20, no. 11, p. 890, 2018. 68

[184] L. Xue, J. Zhang et Y. Han, « Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films », *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 4, p. 564–594, 2012. 68

[185] E. A. G. Jamie, R. P. A. Dullens et D. G. A. L. Aarts, « Fluid–fluid demixing of off-critical colloid–polymer systems confined between parallel plates », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 284120, 2012. 68, 72

[186] M. Zinke-Allmang, « Phase separation on solid surfaces : nucleation, coarsening and coalescence kinetics », *Thin Solid Films*, vol. 346, no. 1-2, p. 1–68, 1999. 68

[187] B. Gajdics, J. J. Tomán, H. Zapolsky, Z. Erdélyi et G. Demange, « A multiscale procedure based on the stochastic kinetic mean field and the phase-field models for coarsening », *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 6, p. 065106, 2019. 68

[188] P. K. Jaiswal, S. Puri et S. K. Das, « Surface-directed spinodal decomposition : A molecular dynamics study », *Physical Review E*, vol. 85, no. 5, 2012. 68

[189] R. Krishnan, P. K. Jaiswal et S. Puri, « Phase separation in antisymmetric films : A molecular dynamics study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 17, p. 174705, 2013. 68

[190] S. K. Das, « Atomistic simulations of liquid–liquid coexistence in confinement : comparison of thermodynamics and kinetics with bulk », *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 5-6, p. 382–401, 2015. 68

[191] P. K. Jaiswal, K. Binder et S. Puri, « Phase separation of binary mixtures in thin films : Effects of an initial concentration gradient across the film », *Physical Review E*, vol. 85, p. 041602, 2012. 69

[192] S. K. Das, J. Horbach et K. Binder, « Kinetics of phase separation in thin films : Lattice versus continuum models for solid binary mixtures », *Physical Review E*, vol. 79, p. 021602, 2009. 69

[193] S. K. Das, S. Puri, J. Horbach et K. Binder, « Kinetics of phase separation in thin films : Simulations for the diffusive case », *Physical Review E*, vol. 72, p. 061603, 2005. 69

[194] D. Winter, P. Virnau et K. Binder, « Monte carlo test of the classical theory for heterogeneous nucleation barriers », *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 225703, 2009. 69

[195] S. Majumder et S. K. Das, « Domain coarsening in two dimensions : Conserved dynamics and finite-size scaling », *Physical Review E*, vol. 81, p. 050102(R), 2010. 69

[196] S. Majumder et S. K. Das, « Diffusive domain coarsening : Early time dynamics and finite-size effects », *Physical Review E*, vol. 84, p. 021110, 2011. 69

[197] N. Moelans, B. Blanpain et P. Wollants, « An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution », *Calphad*, vol. 32, no. 2, p. 268–294, 2008. 69, 98

[198] H. Gidituri, D. V. Anand, S. Vedantam et M. V. Panchagnula, « Dissipative particle dynamics study of phase separation in binary fluid mixtures in periodic and confined domains », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 7, p. 074703, 2017. 69

[199] B. Chakraverty, « Grain size distribution in thin films - 1. conservative systems », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 12, p. 2401–2412, 1967. 69, 71, 177

[200] J. A. Marqusee, « Dynamics of late stage phase separations in two dimensions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 2, p. 976–981, 1984. 69, 71, 88, 108

[201] Q. Zheng et J. D. Gunton, « Theory of ostwald ripening for two-dimensional systems », *Physical Review A*, vol. 39, no. 9, p. 4848–4853, 1989. 70, 71

[202] M. Marder, « Correlations and ostwald ripening », *Physical Review A*, vol. 36, no. 2, p. 858–874, 1987. 70, 71, 85, 86, 87, 113

[203] K. Shorlin, S. Krylov et M. Zinke-Allmang, « Fundamental problems concerning three dimensional clustering on surfaces », *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 261, no. 1-2, p. 248–265, 1998. 70, 71

[204] K. Binder, S. Puri, S. K. Das et J. Horbach, « Phase separation in confined geometries », *Journal of Statistical Physics*, vol. 138, no. 1-3, p. 51–84, 2010. 71, 72

[205] S. K. Das, S. Puri, J. Horbach et K. Binder, « Molecular dynamics study of phase separation kinetics in thin films », *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 1, 2006. 72

[206] H. Furukawa, « Effect of inertia on droplet growth in a fluid », *Physical Review A*, vol. 31, no. 2, p. 1103–1108, 1985. 72

[207] R. Khanna, N. K. Agnihotri, M. Vashishtha, A. Sharma, P. K. Jaiswal et S. Puri, « Kinetics of spinodal phase separation in unstable thin liquid films », *Physical Review E*, p. 011601, 2010. 72

[208] H. joong Chung et R. J. Composto, « Breakdown of dynamic scaling in thin film binary liquids undergoing phase separation », *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 185704, 2004. 72, 73

[209] H. Wang et R. J. Composto, « Understanding morphology evolution and roughening in phase-separating thin-film polymer blends », *Europhysics Letters*, vol. 50, no. 5, p. 622–627, 2000. 73

[210] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han et R. A. Weiss, « Spinodal dewetting of thin polymer films », *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 6, p. 1251, 1998. 73

[211] S. van der Walt, J. L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J. D. Warner, N. Yager, E. Gouillart et T. Yu, « scikit-image : image processing in python », *PeerJ*, vol. 2, p. e453, 2014. 78, 118

[212] P. Getreuer, « Rudin-osher-fatemi total variation denoising using split bregman », *Image Processing On Line*, vol. 2, p. 74–95, 2012. 78, 119

[213] N. Otsu, « A threshold selection method from gray-level histograms », *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, vol. 9, no. 1, p. 62–66, 1979. 79, 119

[214] T. Lindeberg, *Scale-Space*, p. 2495–2504. American Cancer Society, 2008. 80

[215] P. Neubert et P. Protzel, « Compact watershed and preemptive SLIC : On improving trade-offs of superpixel segmentation algorithms », *in 2014 22nd International Conference on Pattern Recognition*, IEEE, 2014. 81

[216] J.-S. Ferenc et Z. Néda, « On the size distribution of poisson voronoi cells », *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 385, no. 2, p. 518–526, 2007. 87, 106

[217] S. K. Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles : Silicon and Gallium Arsenide, 2nd Edition*. Wiley Interscience, 1994. 93

[218] L. Gránásy, T. Börzsönyi et T. Pusztai, « Crystal nucleation and growth in binary phase-field theory », *Journal of Crystal Growth*, vol. 237-239, p. 1813–1817, 2002. 98

[219] D. Rodney, Y. L. Bouar et A. Finel, « Phase field methods and dislocations », *Acta Materialia*, vol. 51, no. 1, p. 17–30, 2003. 98

[220] H. Henry et H. Levine, « Dynamic instabilities of fracture under biaxial strain using a phase field model », *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 10, 2004. 98

[221] A. Onuki, « Ginzburg-landau approach to elastic effects in the phase separation of solids », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 58, no. 9, p. 3065–3068, 1989. 98

[222] T. S. Lo, A. Karma et M. Plapp, « Phase-field modeling of microstructural pattern formation during directional solidification of peritectic alloys without morphological instability », *Physical Review E*, vol. 63, no. 3, 2001. 98

[223] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann et A. Karma, « Phase-field simulation of solidification », *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, no. 1, p. 163–194, 2002. 98

[224] R. Folch et M. Plapp, « Quantitative phase-field modeling of two-phase growth », *Physical Review E*, vol. 72, no. 1, 2005. 98

[225] Y. C. Li, R. P. Shi, C. P. Wang, X. J. Liu et Y. Wang, « Phase-field simulation of thermally induced spinodal decomposition in polymer blends », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 20, no. 7, p. 075002, 2012. 98

[226] D. Seol, S. Hu, Y. Li, J. Shen, K. Oh et L. Chen, « Computer simulation of spinodal decomposition in constrained films », *Acta Materialia*, vol. 51, no. 17, p. 5173–5185, 2003. 98

[227] D. Hale, « Compact finite-difference approximations for anisotropic image smoothing and painting », Rapport technique D11, Consortium Project on seismic inverse methods for complex structures, 2008. 100

[228] D. Hale, « Stable explicit depth extrapolation of seismic wavefields », *Geophysics*, vol. 56, no. 11, p. 1770–1777, 1991. 100

[229] X. Cheng, L. Lin, W. E, P. Zhang et A.-C. Shi, « Nucleation of ordered phases in block copolymers », *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 14, 2010. 101

[230] T. Philippe et D. Blavette, « Nucleation pathway in coherent precipitation », *Philosophical Magazine*, vol. 91, no. 36, p. 4606–4622, 2011. 101

[231] T. Li, P. Zhang et W. Zhang, « Numerical study for the nucleation of one-dimensional stochastic cahn-hilliard dynamics », *Communications in Mathematical Sciences*, vol. 10, no. 4, p. 1105–1132, 2012. 101

[232] M. Marriott, L. Lupi, A. Kumar et V. Molinero, « Following the nucleation pathway from disordered liquid to gyroid mesophase », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 150, no. 16, p. 164902, 2019. 101

[233] P. W. Voorhees, « The theory of ostwald ripening », *Journal of Statistical Physics*, vol. 38, p. 231, 1985. 108

[234] S. Marsh et M. Glicksman, « Kinetics of phase coarsening in dense systems », *Acta Materialia*, vol. 44, no. 9, p. 3761–3771, 1996. 108

[235] P. Bassereau, D. Brodbreck, T. P. Russell, H. R. Brown et K. R. Shull, « Topological coarsening of symmetric diblock copolymer films : Model 2d systems », *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 11, p. 1716–1719, 1993. 108

[236] P. Soille, *Morphological Image Analysis*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 120

[237] B. Bresson, C. Brun, X. Buet, Y. Chen, M. Ciccotti, J. Gâteau, G. Jasion, M. N. Petrovich, F. Poletti, D. J. Richardson, S. R. Sandoghchi, G. Tessier, B. Tyukodi et D. Vandembroucq, « Anisotropic superattenuation of capillary waves on driven glass interfaces », *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 23, 2017. 122

[238] C. Turbil, *Light scattering from complex rough surfaces.* Thèse de doctorat, Sorbonne Université, 2018. 122, 136, 201

[239] J. M. Bennett, « Characterization of surface roughness », *in Nanostructure Science and Technology*, p. 1–33, Springer US, 2007. 122

[240] R. Mendoza, J. Alkemper et P. W. Voorhees, « The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, no. 3, p. 481–489, 2003. 122

[241] D. Kammer et P. Voorhees, « The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening », *Acta Materialia*, vol. 54, no. 6, p. 1549–1558, 2006. 122

[242] J. M. Elson et J. M. Bennett, « Calculation of the power spectral density from surface profile data », *Applied Optics*, vol. 34, no. 1, p. 201, 1995. 124

[243] T. D. B. Jacobs, T. Junge et L. Pastewka, « Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis », *Surface Topography : Metrology and Properties*, vol. 5, no. 1, p. 013001, 2017. 124

[244] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery, *Numerical Recipes.* Cambridge University Pr., 2007. 124

[245] A. Krywonos, J. E. Harvey et N. Choi, « Linear systems formulation of scattering theory for rough surfaces with arbitrary incident and scattering angles », *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 28, no. 6, p. 1121, 2011. 124, 137

[246] J. J. Koenderink et A. J. van Doorn, « Surface shape and curvature scales », *Image and Vision Computing*, vol. 10, no. 8, p. 557–564, 1992. 126, 197

[247] H. A. Stone, B. J. Bentley et L. G. Leal, « An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 173, p. 131–158, 1986. 129, 130

[248] P. de Gennes et Q. D. Brochard-Wyart, F., *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Échelles, Humensis, 2015. 135

[249] P. Roach, N. J. Shirtcliffe et M. I. Newton, « Progess in superhydrophobic surface development », *Soft Matter*, vol. 4, no. 2, p. 224–240, 2008. 135

[250] J. T. Simpson, S. R. Hunter et T. Aytug, « Superhydrophobic materials and coatings : a review », *Reports on Progress in Physics*, vol. 78, p. 086501, 2015. 135

[251] M. Rivetti, J. Teisseire et E. Barthel, « Surface fraction dependence of contact angles induced by kinks in theTriple line », *Physical Review Letters*, vol. 115, no. 1, 2015. 135

[252] F. E. Nicodemus, « Directional reflectance and emissivity of an opaque surface », *Applied Optics*, vol. 4, no. 7, p. 767, 1965. 136

[253] J. A. Ogilvy, *Theory of Wave Scattering From Random Rough Surfaces.* CRC Press, 1991. 138

[254] J.-P. Banon, I. Simonsen et R. Carminati, « Single scattering of polarized light by correlated surface and volume disorder », *Physical Review A*, vol. 101, no. 5, 2020. 139

[255] H. L. Caswell, J. R. Priest et Y. Budo, « Low-temperature properties of evaporated lead films », *Journal of Applied Physics*, vol. 34, no. 11, p. 3261–3266, 1963. 144

[256] W. B. Pennebaker, « Hillock growth and stress relief in sputtered au films », *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 1, p. 394–400, 1969. 144

[257] E. Jiran et C. V. Thompson, « Capillary instabilities in thin films », *Journal of Electronic Materials*, vol. 19, no. 11, p. 1153–1160, 1990. 144

[258] J.-Y. Kwon, T.-S. Yoon, K.-B. Kim et S.-H. Min, « Comparison of the agglomeration behavior of au and cu films sputter deposited on silicon dioxide », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 6, p. 3270–3278, 2003. 144

[259] P. R. Gadkari, A. P. Warren, R. M. Todi, R. V. Petrova et K. R. Coffey, « Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO2 », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 23, no. 4, p. 1152–1161, 2005. 144

[260] R. V. Zucker, G. H. Kim, J. Ye, W. C. Carter et C. V. Thompson, « The mechanism of corner instabilities in single-crystal thin films during dewetting », *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 12, p. 125306, 2016. 144

[261] A. Kosinova, L. Klinger, O. Kovalenko et E. Rabkin, « The role of grain boundary sliding in solid-state dewetting of thin polycrystalline films », *Scripta Materialia*, vol. 82, p. 33–36, 2014. 144

[262] C. V. Thompson, « Solid-state dewetting of thin films », *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, no. 1, p. 399–434, 2012. 144

[263] A. Presland, G. Price et D. Trimm, « Hillock formation by surface diffusion on thin silver films », *Surface Science*, vol. 29, no. 2, p. 424–434, 1972. 144

[264] P. Jacquet, R. Podor, J. Ravaux, J. Teisseire, I. Gozhyk, J. Jupille et R. Lazzari, « Grain growth : The key to understand solid-state dewetting of silver thin films », *Scripta Materialia*, vol. 115, p. 128–132, 2016. 144, 145

[265] W. W. Mullins, « Theory of thermal grooving », *Journal of Applied Physics*, vol. 28, no. 3, p. 333–339, 1957. 144

[266] F. Génin, W. Mullins et P. Wynblatt, « Capillary instabilities in thin films : A model of thermal pitting at grain boundary vertices », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, no. 12, p. 3239–3248, 1992. 144

[267] H. Frost, C. Thompson et D. Walton, « Simulation of thin film grain structures—i. grain growth stagnation », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, no. 8, p. 1455–1462, 1990. 144

[268] R. Brandon et F. Bradshaw, *The Mobility of the Surface Atoms of Copper and Silver Evaporated Deposits*. RAE/TR-66095, Royal Aircraft Establishment, Ministry of Aviation, 1966. 144

[269] G. Atiya, D. Chatain, V. Mikhelashvili, G. Eisenstein et W. D. Kaplan, « The role of abnormal grain growth on solid-state dewetting kinetics », *Acta Materialia*, vol. 81, p. 304–314, 2014. 144

[270] F. Cheynis, E. Bussmann, F. Leroy, T. Passanante et P. Müller, « Dewetting dynamics of silicon-on-insulator thin films », *Physical Review B*, vol. 84, no. 24, 2011. 144

[271] F. H. Buttner, E. R. Funk et H. Udin, « Adsorption of oxygen on silver », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 56, no. 5, p. 657–660, 1952. 145

[272] K. Yoshihara et K. Nii, « The effect of oxygen potential on the surface self-diffusion coefficient of silver », *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 20, no. 9, p. 533–542, 1979. 145

[273] N. Simrick, J. Kilner et A. Atkinson, « Thermal stability of silver thin films on zirconia substrates », *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 7, p. 2855–2867, 2012. 145

[274] S. Morawiec, M. J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo et I. Crupi, « Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors : correlation between structural and optical properties », *Nanotechnology*, vol. 24, no. 26, p. 265601, 2013. 145, 146, 154

[275] I. Tanyeli, H. Nasser, F. Es, A. Bek et R. Turan, « Effect of surface type on structural and optical properties of ag nanoparticles formed by dewetting », *Optics Express*, vol. 21, no. S5, p. A798, 2013. 145, 146

[276] A. L. Giermann et C. V. Thompson, « Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles », *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 12, p. 121903, 2005. 147

[277] A. L. Giermann et C. V. Thompson, « Requirements for graphoepitaxial alignment through solid-state dewetting of au films », *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 083520, 2011. 147

[278] A. L. Bris, F. Maloum, J. Teisseire et F. Sorin, « Self-organized ordered silver nanoparticle arrays obtained by solid state dewetting », *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 20, p. 203102, 2014. 147, 150, 151

[279] P. Jacquet, B. Bouteille, R. Dezert, J. Lautru, R. Podor, A. Baron, J. Teisseire, J. Jupille, R. Lazzari et I. Gozhyk, « Periodic arrays of diamond-shaped silver nanoparticles : From scalable fabrication by template-assisted solid-state dewetting to tunable optical properties », *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 28, p. 1901119, 2019. 148, 149, 151

[280] D. J. Barber et I. C. Freestone, « An investigation of the origin of the colour of th lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy », *Archaeometry*, vol. 32, no. 1, p. 33–45, 1990. 148

[281] S. A. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007. 148

[282] T. Yamaguchi, S. Yoshida et A. Kinbara, « Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films », *Thin Solid Films*, vol. 21, no. 1, p. 173–187, 1974. 148

[283] W. A. Murray et W. L. Barnes, « Plasmonic materials », *Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, p. 3771–3782, 2007. 148

[284] G. Mie, « Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen », *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, p. 377–445, 1908. 148

[285] S. Zou et G. C. Schatz, « Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 24, p. 12606, 2004. 148

Séparation de phase dans les couches minces de verre pour la nanostructuration de surface

Résumé. L'objectif de ces travaux est d'obtenir des nanostrcutures de tailles contrôlées en partant d'une couche de verre plane d'environ 100 nm, déposée par pulvérisation cathodique magnétron, ce grâce au phénomène de séparation de phase. Le système modèle utilisé est un borosilicate de baryum dont le ternaire possède une lacune d'immiscibilité large. Après démixtion, la phase riche en baryum possède d'une part un très bon contraste électronique pour des études MEB et d'autre part elle peut être dissoute préférentiellement afin de révéler des nanostrcutures. Trois types de morphologies ont pu être obtenues en maîtrisant la composition des couches minces : des trous, des plots ou une rugosité interconnectée. Le traitement d'images MEB et AFM permet de suivre quantitativement des grandeurs caractéristiques (tailles des objets et corrélations latérales). Ainsi la cinétique de mûrissement en milieu ultra-confiné est étudiée à la fois pour la nucléation-croissance et la décomposition spinodale. En particulier pour une assemblée de gouttes uniques dans l'épaisseur, le confinement ralenti la diffusion. Une loi de puissance plus lente que les modèles classiques est observée expérimentalement et numériquement. Pour un réseau 2D de filaments interconnectés, le mûrissement hydrodynamique est rapidement interrompu par fragmentation et déstabilise la surface engendrant directement une rugosité.

Mots-clés : Séparation de phase, diffusion en milieu confiné, borosilicates de baryum, couches minces, nanostructures.

Phase separation in glass thin films for surface nanostructuration

Abstract. This work aims at creating nanostrcutures which size can be controlled from a planar glass thin film of 100 nm deposited by reactive magnetron sputtering, thanks to phase separation phenomenon. The model ternary system used is a barium borosilicate because its immicibility domain is large. After demixing the barium rich phase has strong electronic contrast favorable for SEM imaging. Moreover this less polymerized phase can be selectively dissolved to reveal nanostructures. Three different morphologies are finally obtained varying thin films composition : holes, pillars or interconnected roughness. Image processing from SEM and AFM measurements allows quantitative measurements of characteristic lengths such as vertical and horizontal size and lateral correlations. Coarsening kinetics in ultra-confined media are studied for both mechanisms nucleation and growth and spinodal decomposition. Particularly, for droplets assembly with only one object into the thickness, confinement slows down diffusion. This impact is shown experimentally and numerically, it gives a power law slower than classical models. For 2D interconnected network, hydrodynamic growth is quickly interrupted by fragmentation and destabilises the free surface leading to rough samples.

Keywords: Phase separation, diffusion in confined media, barium borosilicate, thin films, nanostructures.