

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉNERGIE, MATERIAUX, SCIENCE DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

**Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et
Irradiation**

CEMHTI UPR 3079 CNRS

THÈSE

 présentée par :

Farah INOUBLI

soutenue le : **18 décembre 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique / Chimie des matériaux**

**Caractérisation des performances
physiques et chimiques de couches minces
d'oxycarbonitride de silicium SiO_xCyN_z
soumises à des attaques chimiques en
solution aqueuse**

THÈSE dirigée par :

**Mme PELLERIN Nadia
M. DIALLO Babacar
M. TURQ Viviane**

Professeure des universités, Université d'Orléans
Maître de conférences, Université d'Orléans
Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse

RAPPORTEURS :

**Mme MAJERUS Odile
M. GARRIDO Frederico**

Maître de conférences, Chimie Paristech PSL
Professeur des universités, Université Paris-Saclay

JURY :

**Mme THOMANN Anne-Lise
Mme MAJERUS Odile
M. GARRIDO Frederico
M. ANGELI Frederic
Mme GOUILLART Emmanuelle
M. TOMASELLA Eric**

Directrice de recherche, GREMI, Orléans, Présidente de jury
Maître de conférences, Chimie Paristech PSL
Professeur des universités, Université Paris-Saclay
Directeur de Recherche, CEA, Marcoule
Directrice Scientifique, Saint-Gobain Research, Paris
Professeur des universités, Université Clermont Auvergne

INVITÉS :

M. SAUVAGE Thierry

Ingénieur de recherche, CEMHTI, Orléans

Remerciement

Voilà déjà mes trois années de thèse qui arrivent à leur fin. Trois ans se sont déroulés au laboratoire CEMHTI Conditions Extrêmes et Matériaux - Haute Température et Irradiation sous la direction de Catherine Bessada puis Michael Deschamps que je remercie de m'avoir accueillie pendant cette période.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement ma directrice de thèse Nadia Pellerin pour son accompagnement précieux tout au long de ce projet. Sa bienveillance sans limite, ses remarques pertinentes, les longues discussions qu'on a eues en échangeant nos points de vue et ses encouragements ainsi que ses mots rassurants surtout durant les moments difficiles, ont été essentiels pour la réalisation de cette thèse. Te côtoyer pendant ces trois années m'a aidé à beaucoup évoluer tant sur le plan technique et scientifique que sur le plan personnel, tes qualités personnelles ont été vraiment une source d'inspiration pour moi.

Je souhaite exprimer ma vive gratitude à Babacar Diallo, qui m'a introduit dans le monde des IBA avec les plus belles manières. Je te remercie de m'avoir fait évoluer en particulier dans cette science fascinante, merci d'avoir rendu les longues journées (et soirées) épuisantes au Pelletron, source de rire, de bons moments et d'apprentissage sans limite. Je me rappellerai toujours de notre fameuse expression < on a une vie !>.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes travaillant au CEMHTI et un merci spécial pour les personnes du site Pelletron, Thierry Sauvage, Aurélien, Olivier pour leur soutien indéfectible, leurs discussions stimulantes et leur aide précieuse tout au long de cette aventure. Vous avez contribué à rendre ce cheminement moins solitaire et bien plus enrichissant.

Un grand merci à toutes les personnes ayant participé au projet ANR HEALTHYGLASS en particulier à Konstantina Cristina Topka, bien qu'on ne s'est jamais rencontré, cette personne a été vraiment inspirante pour moi, avec le travail colossal qu'elle a réalisé durant sa thèse ce qui m'a permis de bien comprendre ce projet.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers les nombreuses personnes qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse, Viviane Turq et Raphael Laloo pour les tests de nanoindentation, Vincent Sarou Kanian pour la RMN, Aurélien Canizares pour le Raman, Giles Charles pour la fabrication du porte

Remerciement

échantillon pour mener les analyses FTIR sur des couches minces et Pascal Mazabraud pour la découpe des flacons en verre. Emmanuelle Véron pour l'imagerie MEB.

Je tiens à remercier Mme Christine Martinet et Mme Sylvie Le Floch, de l'Institut Lumière et Matière, pour leur collaboration et leur enthousiasme à mener l'étude sur la densification de la silice, et je remercie également Hiba Bèji de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand pour le dépôt des films PVD et M. Guillaume Monier pour les analyses XPS.

Merci infiniment à toute l'équipe administrative pour son efficacité et son dévouement. Votre aide est précieuse au quotidien !

Enfin, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à l'ensemble des membres de jury pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer ce travail.

Je veux dédier ce travail à ma maman Chedia, et la remercie pour son amour inconditionnel, sa patience et sa compréhension, ses mots tendres et doux qui me rassurent quel que soit mon état. Mamati, ta présence et tes encouragements, ta tendresse que je ne trouverai jamais chez quelqu'un d'autre m'ont permis de rester motivée de vaincre les obstacles et de persévérer jusqu'à la fin de ce parcours. Si je suis là aujourd'hui c'est grâce à toi.

Sans oublier mon Papa, tous les sacrifices que tu as faits pour moi, m'ont permis d'être la Farah d'aujourd'hui.

A l'amour de ma vie, mon confident, à la personne qui me connaît mieux que tout le monde, Ramroumti, je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien sans limite, ton amour, pour la paix que tu m'offres chaque jour juste par le fait d'exister dans ma vie. Je ne te remercierai jamais assez pour la personne que tu es. Nhebek Barcha <3.

Nhed, Aymen, Bilel, Mimou et mon petit Jed, je vous remercie du fond du cœur pour tout, le soutien les beaux mots, l'encouragement : comme je suis chanceuse de vous avoir dans ma vie.

Enfin, je n'oublie pas de remercier Ahlem Ghabi, l'âme sœur que j'ai rencontré à Orléans. Merci d'avoir rendu ces années de thèse beaucoup plus agréables dans ta présence. Que cette amitié dure pour la vie.

A toutes les belles personnes que j'ai rencontrées dans ce laboratoire, spécialement les doctorants et post-doc du CEMHTI, merci beaucoup d'avoir rendu ces trois années vraiment agréables à vos côtés.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : état de l'art	
I.1 Généralités sur les verres	9
I.1.1. Définition générale d'un verre	9
I.1.2 Verres d'oxydes : les silicates	9
I.1.2.1 structure	9
I.1.2.2 Altération des verres silicates.	12
I.1.2.3 Emballage en verre pour la pharmacie	19
I.1.3 Les verres SiON et SiOC	22
I.1.3.1 Verre SiOC.....	22
I.1.3.2 Verre SiON	24
I.2 Les couches minces	26
I.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	27
I.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	28
I.3 Couches minces d'oxycarbonitrure de silicium SiOxNyCz.....	29
I.4 Projet ANR HEALTHYGLASS	35
I.4.1. Introduction du projet.....	35
I.4.2. Réacteurs CVD	35
I.4.2.1 Réacteur CVD horizontal	35
I.4.2.2 Réacteur CVD vertical	36
I.4.3 Résultats issus du projet ANR HEALTHYGLASS.....	37
Conclusion	60
Chapitre II : Matériels et méthodes	
Introduction.....	65
II.1. Les techniques de caractérisation par faisceaux d'ions	66
II.1.1 Introduction.....	66
II.1.2 fondamentaux des techniques IBA	67
II.1.2.1 Interaction ion-matière	67
II.1.2.2 La notion de cinématique.....	67
II.1.2.3 Notion de section efficace	68
II.1.2.4 Notion de pouvoir d'arrêt	68
II.1.3 La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)	71
II.1.3.1 Principe.....	71
II.1.3.2 Spectre RBS et interprétation.....	75

II.1.3.3 Sensibilité de détection	79
II.1.4 La technique ERDA (<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>).....	82
II.1.4.1 Principe.....	82
II.2.4.2 Sensibilité de détection	83
II.1.5 La technique NRA (Nuclear Reaction Analysis)	85
II.1.5.1 Principe.....	85
II.1.6 Simulation numérique des spectres IBA expérimentaux : la quantitativité des techniques IBA	88
II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	90
II.3. Spectrométrie de photoélectrons X	97
II.4 Microscopie électronique à balayage.....	99
II.5 Microscopie à force atomique.....	101
II.6. La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol	103
II.7. La nanoindentation	105
II.8 la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES.....	109
Conclusion	110
Chapitre III : Étude de la durabilité chimique et mécanique des couches minces de silice amorphe	
Introduction.....	113
III.1 Echantillons de l'étude	114
III.2 Processus d'altération	114
III.3 Résultats	115
III.3.1 Composition chimique et structure.....	115
III.3.2 État de surface.....	124
III.3.3 Propriétés mécaniques.....	125
III.4 Discussion	126
III.5 Conclusion	133
III.6 étude comparative sur des réseaux de silice densifiés	134
III.6.1 Contexte	134
III.6.2 échantillons de l'étude	134
III.6.3 Caractérisation des échantillons de silice par Raman et RMN.....	135
III.6.4 Suivi de l'altération en milieu aqueux des trois cylindres de silice	138
Conclusion	145
Chapitre IV : Étude de l'effet d'incorporation de N et C dans un réseau initial de dioxyde de silicium sur les performances chimiques et mécaniques des couches minces CVD	
Introduction.....	149
IV.1 Echantillons étudiés	150

IV.2 Processus d'altération	151
IV.3 Résultats	151
IV.3.1 Caractérisation des films sains	151
IV.3.2 Résultats d'altération	153
IV.3.2.1 Résultats d'altération des films du groupe I	155
IV.3.2.1 Résultats d'altération des films du groupe II	157
IV.3.2.3 Résultats d'altération des films du groupe III	161
IV.4 Discussion	166
IV.5 Cas particulier : film AR6	173
IV.6 Dépôt de couche mince sur flacons de verre :	179
IV.7.1. Éléments d'étude et processus d'altération	179
IV.7.2. Résultats et discussion	180
Conclusion	187
Chapitre V : Performances chimiques et mécaniques des films d'oxycarbonitride de silicium déposés par PVD	
Introduction	193
v. 1 La pulvérisation réactive magnétron assistée par plasma ECR	194
v. 2 Échantillons de l'étude	195
v. 2 Analyse Initiale des Films : Caractérisation à l'État Sain	195
V.2.1 analyses élémentaires :	195
V.2.2 Caractérisation de la structure et de l'état de liaison	199
V.2.3 Etat de surface	200
v.3. Processus d'altération	201
v.4. Résultats	202
V.4.1 Caractérisation physico-chimique du PVD A après altération	202
V.4.2 Caractérisation physico-chimique du PVD B après altération	207
V.4.3 Caractérisation physico-chimique du PVD C après altération	211
Conclusion	219
Conclusion générale et perspectives	223
Annexes	
Annexe 1: listes des précurseurs évoquées dans le chapitre I	229
Annexe 2 : Accélérateur Pelletron du CEMHTI	230
Annexe 3 : Liste des bandes d'absorption FT-IR qui peuvent être présentes dans un film de silice ou d'oxycarbonitride de silicium	233
Annexe 4 : la Résonance Magnétique Nucléaire RMN	234
Annexe 5 : Densification de la silice sous presse Belt	235

Annexe 5 : la spectroscopie Raman.....	238
Annexe 6 : Déconvolution des Pics N 1s et C 1s des films.....	239
Annexe 7 : déconvolution du spectre FTIR du film PVD B.....	245
Annexe 8 : Caractérisations IBA des surfaces internes des flacons en verre nu, revêtu (AR6) et revêtu altéré.....	247
Annexe 9 : vieillissement des films PVD en enceinte climatique à 40°C avec un taux d'humidité de 60%	249
Références.....	251

Introduction Générale

L'industrie pharmaceutique est un secteur d'activité très important qui englobe la recherche, le développement, la fabrication et la commercialisation de médicaments et de produits de santé. Cette industrie, avec des dépenses colossales en matière de recherche et développement, est en train d'évoluer à une vitesse très rapide offrant ainsi des nouveaux traitements et des solutions innovantes pour les patients. D'après Statista, un portail en ligne allemand offrant des statistiques issues de données d'instituts, d'études de marché et d'opinion ainsi que de données provenant du secteur économique, les dépenses mondiales totales en recherches et développements pharmaceutiques vont atteindre 302 milliards de dollars américains d'ici 2028 [1], comme le montre la figure 1, ce qui va se traduire certainement par de nouveaux progrès en termes de nouvelles molécules à effet curatif, des excipients avancés etc....

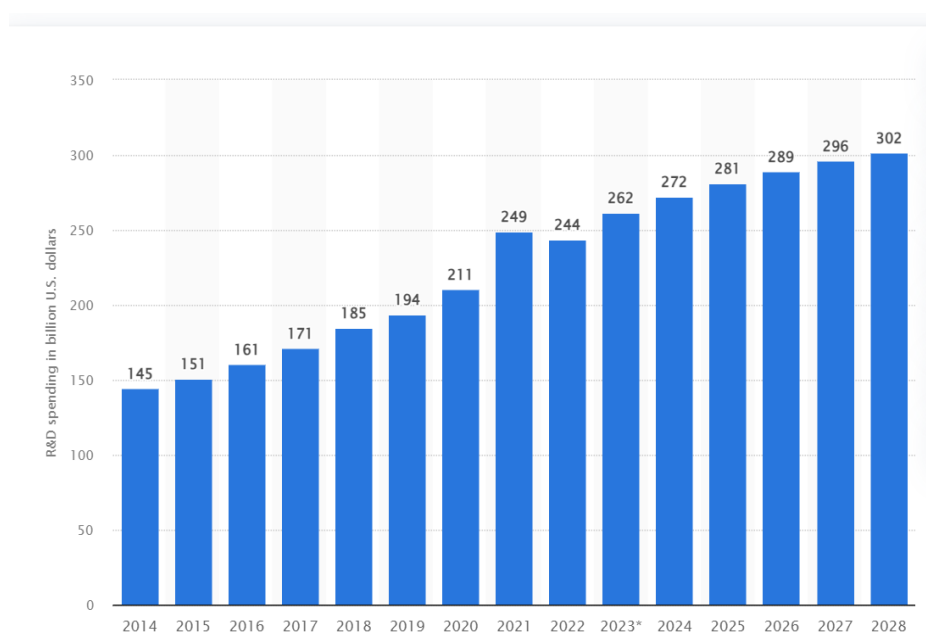


Figure 1 : Dépenses mondiales totales en recherches et développements pharmaceutiques de 2014 à 2028 (en milliards de dollars américains) [1]

Le packaging pharmaceutique est une composante essentielle de l'industrie pharmaceutique, jouant un rôle crucial dans la protection, la sécurité, et l'assurance de l'intégrité du produit pharmaceutique jusqu'à sa consommation. Ce secteur doit donc suivre la même tendance en terme d'évolution afin de s'adapter avec les nouveaux produits. En conséquence, cette montée en puissance de l'industrie

pharmaceutique devrait à son tour propulser la croissance du marché de l'emballage des produits pharmaceutiques.

Parmi les matériaux utilisés dans l'emballage primaire des produits pharmaceutiques, on trouve le verre, en particulier le verre dit type I, qui couvre une large partie de ces applications car il répond le plus souvent aux exigences en matière de stockage des médicaments, et de transport. La résistance chimique, les propriétés barrières, la tolérance à la stérilisation, la durabilité et la transparence sont des paramètres clés qui mettent le verre sur le podium des matériaux utilisés dans ce domaine assez sensible. L'emballage en verre pharmaceutique couvre une large gamme de produits à savoir les ampoules, les bouteilles, les flacons, et seringues... destinés à l'application par voie orale, nasale ou le plus souvent parentérale par injection [2]. The *business research company* estime que la taille du marché des emballages en verre pharmaceutique va croître à un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 10,2% pour atteindre 22,16 milliards de dollars en 2033 [3].

Bien que ce matériau soit largement utilisé en pharmacie en raison de son inertie chimique, il présente des limitations lorsqu'il est en contact avec des solutions très acides ou très basiques, ce qui restreint son utilisation. De plus, une exposition prolongée du verre à une solution même de pH modéré peut mener à la libération de ses constituants dans la solution, obligeant les industries pharmaceutiques à réduire la durée de stockage et à maintenir des conditions de conservation rigoureuses pour éviter de telles interactions entre le verre et la solution médicamenteuse. En effet, malgré les normes exigeantes et rigoureuses en matière de contrôle qualité et de sécurité des matériaux d'emballage en verre, des rapports et des rappels liés à des problèmes de qualité, tels que des cassures, des flocons et des particules de verre observées dans les produits commercialisés, ont été signalés. En 2010, par exemple, le géant américain de biotechnologies « Amgen », a retiré volontairement du marché, des lots de flacons « EPOGEN », des injections pour traiter l'anémie sévère, en raison d'une possible contamination par des flocons de verre extrêmement fins (lamelles) résultant de l'interaction de la formulation avec les flacons en verre pendant la durée de conservation du produit [4]. En 2016, sept lots de sulfate d'Amikacine injectable, produits par la société « Teva Pharmaceuticals » ont été rappelés en raison de la présence de particules visibles de flocons de verre [5]. Enfin, récemment, en décembre 2023, « Hospira », une société Pfizer, a rappelé volontairement un lot de Bléomycine pour injection suite à un rapport confirmé d'un client concernant la présence de particules de verre dans un flacon [6]. Ces accidents peuvent engendrer des problèmes de santé graves chez les patients et d'importantes pertes financières pour le fabricant, en plus des litiges judiciaires, de dommages à la réputation de la marque et pertes de confiance du patient.

Pour surmonter ces limitations et assurer dans les prochaines années la compatibilité du verre avec les nouveaux produits biopharmaceutiques qui seront de plus en plus sensibles, exigeant des matériaux de stockage très avancés, il est essentiel que les chercheurs en sciences des matériaux et les acteurs de l'industrie de l'emballage en verre pharmaceutique travaillent de concert. Cette collaboration doit viser le développement des solutions innovantes permettant de surmonter ces défis et de maintenir ce matériau en phase avec les avancées médicamenteuses. Conscients de cette problématique, les chercheurs sont constamment à la quête de solutions, soit par l'amélioration de la qualité de verre, c'est le cas des flacons « *EVERIC® pure* » commercialisés par SCHOTT [7] par exemple où une amélioration du processus de fabrication du verre a permis d'obtenir une surface interne plus homogène du flacon tout en réduisant le risque de délamination.

Une autre option très novatrice qui commence à être de plus en plus normalisée dans le secteur de l'emballage primaire en verre pharmaceutique consiste à l'application de revêtements susceptibles d'améliorer la résistance des verres conventionnels. A titre d'exemple, SCHOTT, a utilisé le dépôt chimique en phase vapeur par impulsion plasma (PICVD) pour déposer une couche de silice d'une épaisseur de 100 à 200 nanomètres sur les surfaces internes des flacons en verre de type I. Selon l'entreprise, les flacons *TYPE I plus®* possèdent des propriétés barrières excellentes réduisant d'une façon notable l'extraction des ions du verre par rapport un flacon pharmaceutique conventionnel. Récemment leur nouveau produit « *EVERIC® care* » a été dévoilé où ils combinent à la fois l'amélioration du processus de fabrication et l'application d'une couche de revêtement hydrophobe de type Si-O-C-H pour atteindre des propriétés barrières très avancées.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif l'étude des performances de couches minces à base d'oxycarbonitride de silicium : SiO_xNyCz , déposées sur la surface interne des flacons pharmaceutiques. Un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sous pression atmosphérique et à basse température (450-650°C) a été mis en œuvre dans le cadre du projet ANR Healthyglass antérieur à ce travail. Ce projet ANR est le fruit d'une collaboration principalement entre trois laboratoires de recherche, chacun contribuant avec ses compétences et son savoir-faire distinct pour atteindre un objectif commun. Le LGC de Toulouse, spécialisé dans le génie des procédés, a apporté son expertise en matière de conception de réacteurs CVD, de développements de modèles cinétiques chimiques et de revêtements innovants. Le CEMHTI d'Orléans, spécialisé dans les sciences des matériaux, a fourni son savoir-faire dans la caractérisation structurale et chimique des matériaux, adapté ici aux couches minces. Enfin, le CIRIMAT de Toulouse a mis à contribution ses compétences en matière de caractérisation des propriétés mécaniques des couches minces. En outre, et parce que la confrontation entre les intérêts industriels et la curiosité scientifique représente un puissant moteur de la recherche, une collaboration avec le leader mondial dans la fabrication de verre moulé et

tubulaire pour l'industrie pharmaceutique, SGD pharma a été établie. Des échantillons de flacons en verre de pharmacie ont été mis à notre disposition pour mener ce travail, en plus d'une connaissance approfondie des réglementations et des exigences de l'industrie d'emballage en verre pharmaceutique, ce qui nous a permis d'évaluer correctement l'efficacité de nos revêtements.

Mon travail de thèse vient étudier la résistance chimique et mécanique d'une large variété de couches minces SiOxNyCz quand elles sont exposées à des solutions aqueuses sous des conditions extrêmes de pH et de températures, afin de contrôler leur capacité à franchir les limitations rencontrées avec les flacons usuels. L'investigation repose sur une vaste batterie de tests d'altération et d'analyses physico-chimiques complémentaires déployant des protocoles adaptés à l'analyse des surfaces pour examiner les changements de la composition chimique élémentaire, de la structure et de la morphologie, ainsi que les propriétés mécaniques des films altérés. Les résultats reposent notamment sur les mesures issues des techniques IBA d'analyse par faisceaux d'ions, la spectroscopie IRTF infrarouge à transformée de Fourier et les observations MEB de Microscopie Electronique à Balayage et MET de Microscopie Electronique en Transmission, réalisées au laboratoire, ainsi que sur de nombreuses techniques mises en œuvre en collaboration avec des laboratoires ou centres d'analyses extérieurs comme le CIRIMAT, l'institut Pascal à Clermont-Ferrand et l'Institut Lumière et Matière (ILM) de Lyon (nanoindentation, spectroscopie XPS, Raman, ToF-SIMS, ICP-AES). Ce travail apporte les premières données quantitatives sur la durabilité chimique de films SiOxNyCz dans une large plage de composition.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre nous commencerons par une présentation générale des verres silicatés. Nous détaillerons par la suite les différents modèles et mécanismes d'altération de ces verres proposés dans la littérature, ainsi que les cinétiques associées. Une partie sera consacrée à l'altération des verres d'emballage pharmaceutiques. Ensuite nous présenterons une synthèse de la littérature sur les verres oxycarbonés et oxynitrurés en terme de structure et de propriétés. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux couches minces. Les techniques de dépôt seront détaillées avant de rentrer dans les détails des couches minces d'oxycarbonitrure de silicium. Une place majeure sera réservée à la présentation des résultats du projet ANR HEALTHYGLASS qui s'est déroulé sur 3 ans entre 2018 et 2021 et qui a porté sur l'étude des couches minces d'oxycarbonitrure de silicium déposées par CVD atmosphérique à basses températures.

Le deuxième chapitre recensera la méthodologie de suivi d'altération adoptée dans cette thèse en présentant en détail toutes les techniques de caractérisation mises en œuvre pour mener cette thèse.

Un intérêt particulier sera porté aux techniques d'analyse par faisceaux d'ions (IBA) qui représentent la technique principale de suivi d'altération.

Le troisième chapitre présentera les résultats d'altération sur 279 jours en milieu acide, pour le système chimique le plus simple, à savoir la silice. Le comportement de trois couches de différentes qualités structurales de silice amorphe, produites à partir du précurseur TEOS (l'orthosilicate de tétraéthyle) sous atmosphère oxydante d'O₂ et O₃ sera discuté et les propriétés structurales seront corrélées à la résistance des films vis-à-vis du processus de dépolymérisation et dissolution.

Le chapitre quatre abordera l'impact de l'introduction simultanée (d'une même source) de l'azote et du carbone sur les performances chimiques et mécaniques des films, suite à des expériences d'altération de plus courte durée mais dans des conditions extrêmement agressives. Deux familles de films seront étudiées issues de deux précurseurs différents : TDMSA (tris(diméthylsilyl)amine) et BMDSD (N,N-bis(1-méthylethyl)-N',N'-disilyl-silanediamine). Des tests normalisés du chapitre <1660> de l'USP seront réalisés sur des flacons revêtus et non revêtus pour conclure sur le rôle de ces dépôts dans l'amélioration de la résistance chimique des flacons pharmaceutiques et dans la réduction du phénomène de délamination.

Dans le dernier chapitre, des films SiO_xNyCzH avec des concentrations d'azote et de carbone contrôlables, déposés par pulvérisation réactive assistée par plasma ECR à excitation microonde, seront étudiés dans le but de clarifier précisément les fonctions de chaque élément dans l'optimisation des performances chimiques et mécaniques.

Enfin, des conclusions et des perspectives viendront clôturer ce manuscrit.

Chapitre I : Contexte et état de l'art

I.1 Généralités sur les verres

I.1.1. Définition générale d'un verre

L'apparition des premiers objets en verre fabriqués par l'homme remonte à plus de 1500 ans avant Jésus-Christ. C'est l'un des matériaux qui a amplement contribué au développement de la civilisation humaine. Aujourd'hui le verre est impliqué dans nos usages domestiques quotidiens ainsi que dans de nombreuses applications technologiques très avancées. Plusieurs définitions du verre ont été proposées durant ces deux derniers siècles dont l'évolution a été gouvernée par les avancements et les progrès de la recherche [8]. La définition la plus récente a été proposée en 2017 par Edgar D. Zanotto et John C. Mauro et s'énonce comme suit : "*Le verre est un état de la matière condensée non équilibrée, non cristallin et qui présente une transition vitreuse. La structure des verres est similaire à celle de leurs liquides surfondus (SCL de super cooled liquid), et ils se relaxent spontanément vers l'état de SCL. Leur destin ultime est de se solidifier, c'est-à-dire de se cristalliser.*"[9]

L'état vitreux peut concerner différentes variétés d'espèces chimiques comme les oxydes (comme la silice, les phosphates, les borates, les silicates...), les chalcogénures (tels que les systèmes As-S, Ge-S, Se-S...), les halogénures (y compris les verres fluorés, le ZnCl_2 ...), les sels fondus (comme le système K_2CO_3 - MgCO_3), les polymères thermoplastiques (PE) ou les alliages métalliques (tels que Cu-Zn, Ni-Nb...) cependant dans cette revue bibliographique, on abordera uniquement les verres d'oxydes et plus particulièrement les silicates, et on se focalisera sur les notions d'altération et de durabilité chimique. Puis la revue s'orientera vers les films minces et leurs techniques de dépôt et adressera un panorama sur la silice substituée à l'azote et au carbone dans le contexte de l'amélioration des performances chimiques et mécaniques.

I.1.2 Verres d'oxydes : les silicates

I.1.2.1 structure

Les verres d'oxydes sont formés de plusieurs oxydes impliquant des ions de métalloïdes, des ions alcalins, des alcalino-terreux et même des ions métalliques, qui peuvent être associés dans une grande complexité chimique et structurale. L'oxyde de base est l'oxyde de silicium ou la silice SiO_2 . Chaque oxyde et donc chaque cation de cet oxyde, joue un rôle crucial dans les caractéristiques de la structure et les propriétés du verre final à savoir sa couleur, sa transparence, sa température de transition vitreuse ainsi que ses propriétés chimiques et mécaniques.

En 1932, Zachariasen, dans son article sur l'arrangement atomique dans les verres, a présenté ses quatre règles pour qu'un oxyde AO_n puisse former un verre [10]:

- Le nombre de coordination de l'atome A central doit être petit

- Un atome d'oxygène ne doit pas être lié à plus de 2 atomes A
- Les polyèdres de l'oxygène ne peuvent partager que des sommets, pas de partage d'arêtes ou de faces
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés par d'autres polyèdres.

Ces conditions ne sont remplies que par quelques oxydes parmi lesquels figurent : SiO_2 , BO_3 , P_2O_5 ... C'est ce qu'on appelle les oxydes de cations formateurs de réseau, primordiaux pour former un verre. Dans le cas où le verre n'est constitué que d'unités de cations formateurs, le réseau vitreux est complètement polymérisé et tous les oxygènes sont pontant (BO pour *bridging oxygen*) c'est à dire impliqués dans deux liaisons avec deux cations principaux.

L'exemple le plus connu est la silice. C'est la forme la plus simple des verres silicatés. Elle est définie comme étant un arrangement d'atomes de silicium et d'oxygène disposés dans des tétraèdres dont les quatre sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes tandis qu'un atome de silicium se loge au centre du polyèdre avec une distance Si-O proche de 1,62 Å et un angle O-Si-O autour de 109,5°. Cette unité structurale se répète d'une façon aléatoire dans l'espace, chaque oxygène étant lié à deux atomes de silicium pour générer un réseau de silice ayant un ordre à courte et à moyenne distance non conservé à longue distance, au-delà de quelques tétraèdres. Selon Mozzi et Warren, L'angle de liaison Si-O-Si montre une distribution large s'étendant de 120° à 180°, avec un maximum aux alentours de 144°. Cette large distribution de l'angle est une distinction importante entre les formes vitreuses et cristallines de la silice [11], [12]. Les longueurs de liaisons montrent également une distribution, mais dans une moindre mesure (figure I.1). De même, une distribution de la taille des anneaux de tétraèdres est mise en évidence autour de la valeur 6 associée à la taille de ces anneaux dans le réseau cristallin. Des analyses récentes par microscopie électronique en transmission sur des couches ultra-minces de silice ont révélé la présence d'anneaux de diverses tailles. La proportion de cycles comportant au moins quatre tétraèdres ($n \geq 4$) est illustrée par la figure I.2. Aucun anneau à trois tétraèdres n'a toutefois été identifié dans ces films 2D, suggérant que les proportions calculées pour ces échantillons ne reflètent probablement pas celles de la silice 3D en masse où des études par dynamique moléculaire ont révélées la présence d'anneaux composés de trois tétraèdres, même si leur proportion est faible [13], [14], [15], [16]. Contrairement aux structures cristallines, qui se caractérisent par la répétition périodique d'un seul type d'anneau (de six tétraèdres), la silice amorphe présente une distribution variée d'anneaux centrée autour de 6.

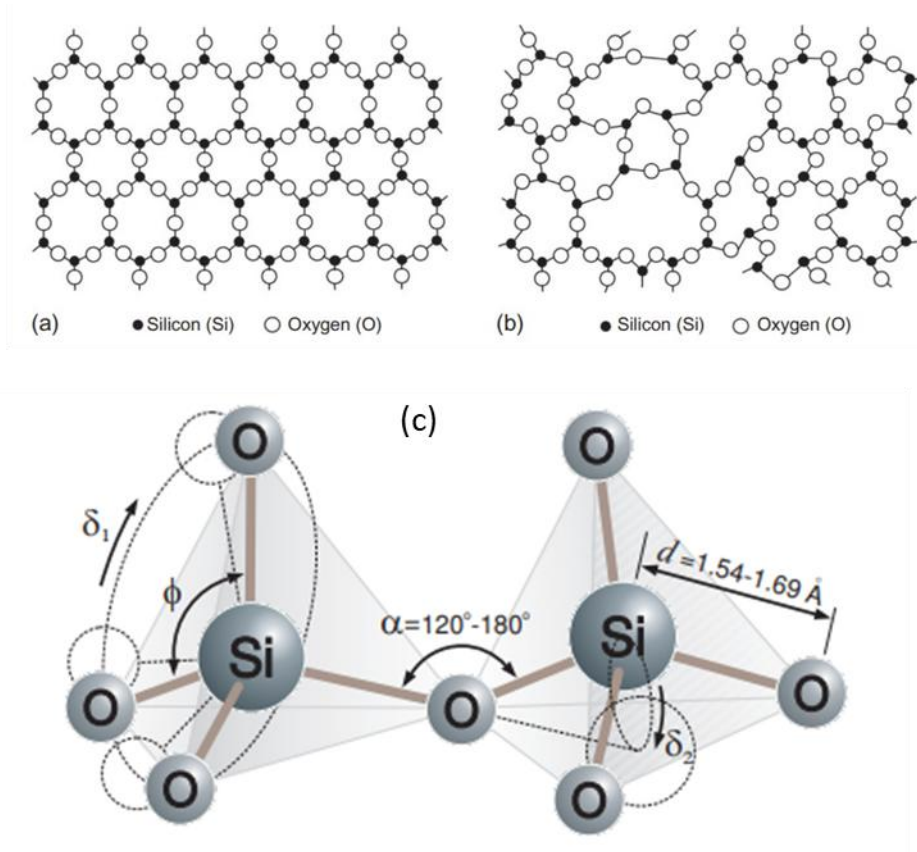


Figure 1. 1 : (a) Représentation schématique en deux dimensions de la structure de la silice cristalline (quartz). (b) Représentation schématique en deux dimensions de la structure du verre de silice [17]. (c) Schéma tridimensionnel d'un fragment pur de la structure régulière de la silice. La structure est définie par plusieurs paramètres : la longueur de la liaison Si-O (d), l'angle tétraédrique (ϕ), l'angle de liaison inter-tétraédrique (α) et les angles de torsion de liaison (δ_1 , δ_2) [18].

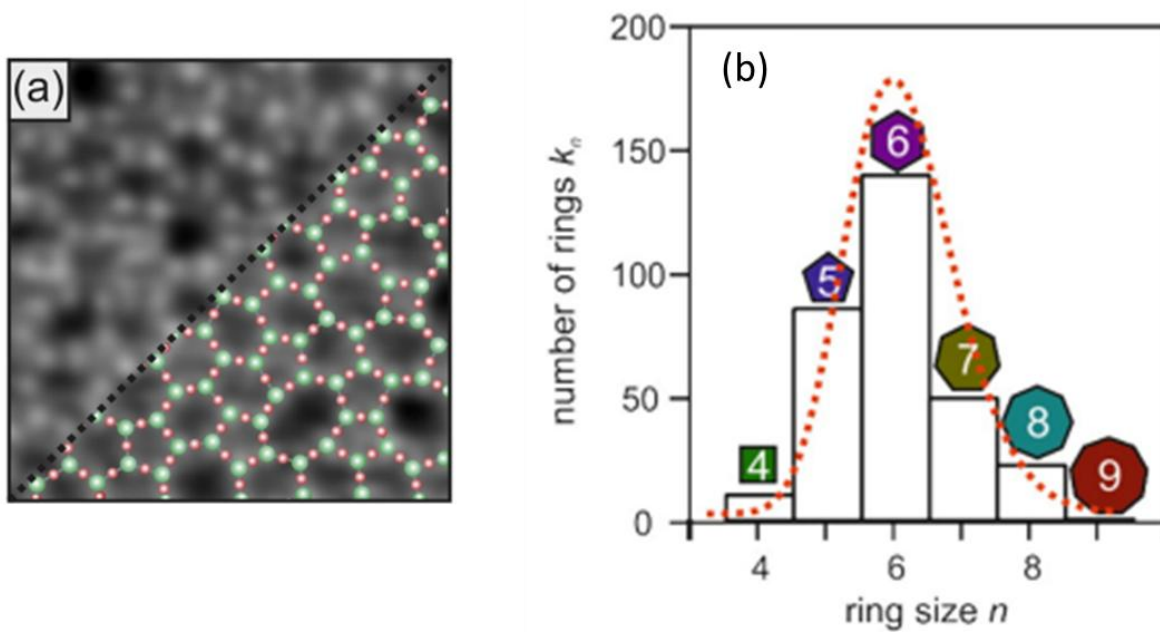


Figure 1. 2 : Proportions des anneaux de 3 à 9 tétraèdres obtenues par microscopie électronique en transmission sur une couche ultra mince de silice [19]

Ce réseau silicium-oxygène est donc la composante structurale fondamentale de tous les verres silicates qu'on identifie pour tout matériau vitreux dont SiO_2 est l'oxyde le plus abondant. De nombreuses propriétés de la silice peuvent donc guider la compréhension des verres silicates plus complexes.

Quand d'autres oxydes, non formateurs, de métaux alcalins ou alcalino-terreux s'ajoutent à la silice (on parle alors de verre silicate), la structure et les propriétés chimiques, mécaniques et optiques seront fortement modifiées en convertissant les oxygènes pontant (BO) en oxygènes non pontants (NBO). On parle donc de dépolymérisation du réseau et c'est là où la notion de cations modificateurs apparaît. En dépolymérant le réseau, de nombreuses propriétés du verre vont changer. Les températures de fusion et transition vitreuse par exemple vont généralement diminuer.

La figure I.3 illustre l'introduction d'oxyde de cations modificateurs Na_2O à un réseau polymérisé de silice en rompant des liaisons Si-O-Si pour générer des NBO :

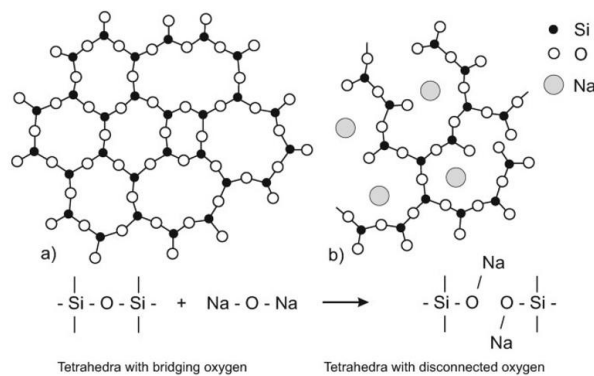


Figure I. 3 : (a) Représentation schématique en deux dimensions de la structure du verre de silice pure. (b) effet du cation modificateur sur la structure du verre de silice [20]

Une troisième famille d'oxyde peut intervenir dans un verre, il s'agit des oxydes de cations intermédiaires. Comme le nom l'indique, ces cations jouent un rôle intermédiaire c'est à dire qu'ils peuvent être formateur, modificateur ou les deux à la fois. Le plus souvent ce sont les oxydes des métaux de transition qui occupent cette position, le plus connu étant l'alumine Al_2O_3 .

I.1.2.2 Altération des verres silicates.

Les termes "altération" ou "corrosion" désignent la transformation du verre en produits d'altération solides et en espèces aqueuses lorsqu'il est soumis à une transformation chimique après mise en contact avec un milieu donné (solution, atmosphère).

1.1.2.2.1 Mécanismes

Dans la perception commune, le verre présente une durabilité chimique supérieure au reste des matériaux. Néanmoins quand il est exposé à une atmosphère humide ou carrément mis en contact avec une solution aqueuse, le verre n'est jamais complètement inerte et il va s'altérer, plus ou moins lentement en fonction notamment de sa composition [21]. Ce phénomène fait l'objet d'études et de discussions depuis longtemps, et a toujours été source de débats et controverses vue sa complexité. En effet, il dépend de plusieurs facteurs à savoir la composition du verre, les traitements thermiques subis, la voie de synthèse et les conditions d'altérations (pH, température, rapport surface de verre sur volume de solution S/V).

Depuis que la communauté des chercheurs a commencé à s'intéresser à ce phénomène, plusieurs modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer les mécanismes en jeu.

Dran et al [22] ont synthétisé les deux premiers modèles qui ont caractérisé l'état des connaissances concernant la dissolution aqueuse des verres silicates jusqu'au milieu des années 1980. Le premier modèle, applicable aux verres complexes ou naturels, est défini par un processus de dissolution congruente, caractérisé par la libération stœchiométrique des éléments constitutifs du réseau et des modificateurs. Au cours de la dissolution, les concentrations en silice et d'autres éléments augmentent dans la solution, atteignant ainsi la saturation et provoquant la précipitation d'une ou plusieurs phases cristallines secondaires (généralement des silicates) à la surface du verre (figure I.4-a). Le deuxième modèle est plutôt adapté aux verres simples fabriqués en laboratoire. Il repose sur la libération préférentielle in situ des cations modificateurs (tels que Na^+ , Li^+ , K^+) dans la solution (figure I.4-b). Pour maintenir l'électro neutralité de la structure du verre lixivié, les cations libérés sont remplacés par des ions H^+ (probablement H_3O^+) de la solution. Ce processus peut également entraîner l'entrée d'eau moléculaire dans la couche lixiviée. Par la suite, le bord extérieur de la couche lixiviée riche en silice libère Si et O dans la solution via des réactions d'hydrolyse chimique. [23]

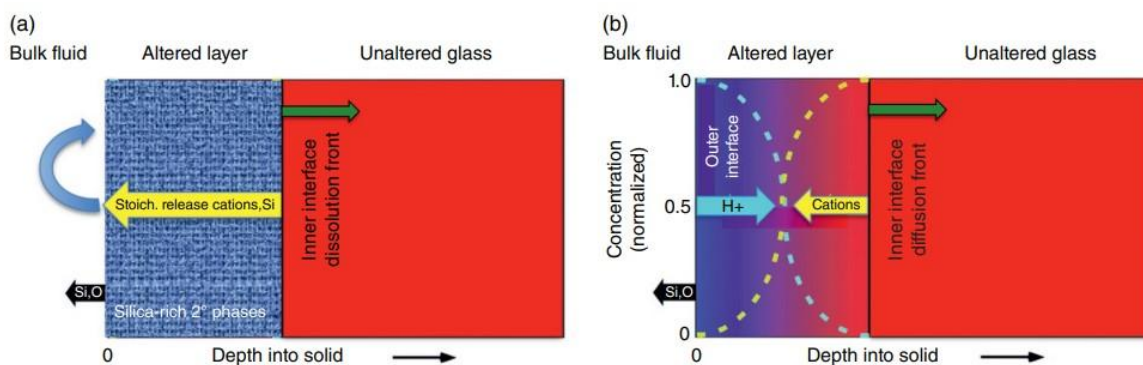


Figure I. 4 : Diagrammes en coupe des premiers modèles relatifs au verre altéré. (a) Dissolution congruente du verre, suivie d'une précipitation de phases cristallines secondaires sur la surface du verre à partir d'une solution saturée. (b)

Transformation in situ de la structure du verre via élimination sélective par inter diffusion, caractérisée par des profils en profondeur des ions H^+ et des cations issus du verre, anti-corrélés. [23]

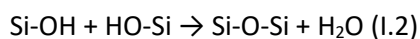
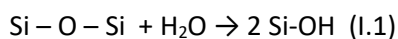
Les années 90 ont été marquées par l'apparition d'un nouveau modèle, communément appelé le modèle de la couche lixiviée, qui demeure le modèle prédominant dans la littérature jusqu'à aujourd'hui. Ce modèle est caractérisé par trois réactions différentes qui peuvent avoir lieu entre le verre et la solution aqueuse et dont les cinétiques sont étroitement liées[23], [24].

➤ L'hydratation :

Durant cette phase, des molécules d'eau rentrent dans le verre comme solvant intact pour se loger dans les vides. Le taux de diffusion de cette eau moléculaire est directement lié à l'encombrement stérique dans la structure du verre, imposé par la taille des vides dans le réseau qu'on peut directement corréler à la taille des anneaux formés par les tétraèdres SiO_4 pour une silice pure. Si le verre présente des anneaux de taille supérieure à la taille d'une molécule d'eau (c'est à dire $> 0,28$ nm) l'eau va pouvoir directement rentrer dans le verre. Dans le cas contraire c'est à dire quand il n'y a pas de vides suffisamment larges pour laisser passer une molécule entière, à ce moment-là l'eau va casser les anneaux via une réaction d'hydrolyse qui est la deuxième réaction pouvant se produire.

➤ L'hydrolyse

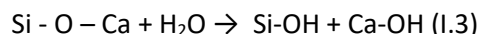
Cette réaction est donc la deuxième voie de pénétration d'eau dans la structure du verre. Durant cette réaction, l'eau va réagir avec les liaisons métal – oxygène du verre pour former des groupements hydroxyles selon la réaction (I.1) qui sera suivie d'une condensation selon la réaction (I.2). Cette réaction de condensation n'est jamais complète ce qui fait que le verre finira par contenir à la fois des silanols et de l'eau moléculaire.



Pour des verres plus complexes contenant des cations intermédiaires, la réaction (I.1) reste valable, le cation intermédiaire remplaçant le Si.

➤ L'échange ionique ou l'interdiffusion

Au cours de cette réaction (I.3), les cations modificateurs du réseau seront remplacés par des protons H^+ . Cette réaction ne concerne donc pas la silice.



Dans cette approche, la couche altérée ou lixiviée est composée de trois régions séparées. Une première zone adjacente au verre sain qui constitue une zone d'inter-diffusion caractérisée par la libération préférentielle des cations dans la solution. Quand la lixiviation progresse significativement une couche de gel composée de silice hydratée commence à se former par les réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette couche consomme une partie de la zone de diffusion qui à son tour avance par interdiffusion dans le verre sain. Dans certains cas particuliers des phases cristallines secondaires peuvent précipiter au-dessus du gel formant une troisième couche.

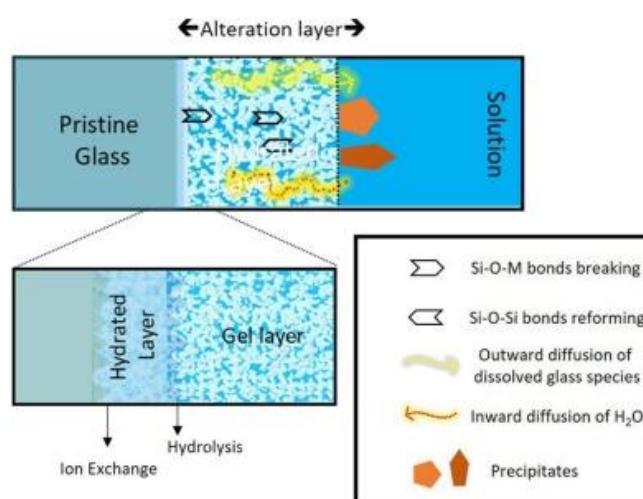


Figure I. 5 : Représentation de la coupe transversale d'un morceau de verre altéré. La couche d'altération est généralement constituée d'une couche hydratée (appelée aussi couche « d'inter diffusion » ou « lixivée »), d'une couche de gel (matériau riche en Si polymérisé hydraté amorphe) qui peut être constituée de plusieurs sous-couches selon son mode de formation, et phases secondaires (précipités) [25]

Le dernier modèle développé dans la littérature est relativement nouveau et il est basé sur le CIDR de *Coupled Interfacial dissolution - reprecipitation*. Les mécanismes proposés ici, initialement développés en minéralogie et en géochimie, ont été assez controversés mais ont néanmoins attiré l'attention de la communauté du verre [26], [27], [28]. Selon le mécanisme CIDR, la couche altérée en surface est essentiellement un précipité de silice amorphe hydratée. En effet, la corrosion du verre est initiée par un déséquilibre chimique local entre la surface du verre vierge et un film fluide interfacial composé de deux à trois couches de molécules d'eau ordonnées d'une épaisseur inférieure à 1,3 nm. Ceci entraîne des réactions d'hydrolyse et la création d'un front de dissolution pointu. Ce front de dissolution est

caractérisé par la libération stœchiométrique des constituants du verre dans le film fluide. Ce processus conduit finalement à une sursaturation interfaciale dans le film fluide, provoquant la précipitation de phases insolubles. Le précipité est souvent une silice amorphe hydratée. [23], [28], [29]

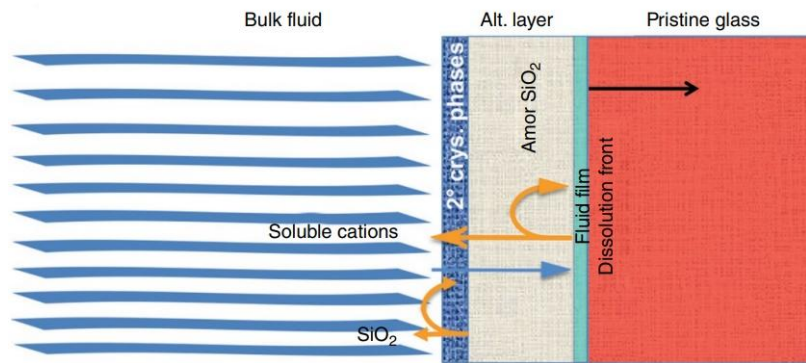


Figure I. 6 : altération des verres par le modèle CIDR : stade avancé : verre intact, film fluide mince, couche de re-précipitation principalement composée de silice amorphe hydratée, phases cristallines secondaires superficielles et solution globale. Les cations solubles (Bore, alcalins et éléments alcalino-terreux) diffusent librement dans la solution globale à travers la couche altérée poreuse. [23]

I.1.2.2.2. Cinétiques

Comme il a été montré ci-dessus, l'altération des verres est la conséquence de plusieurs mécanismes pouvant se produire successivement ou simultanément, complexifiés par leur dépendance aux caractéristiques du verre lui-même mais aussi aux conditions d'altération. De ce fait, prévoir des vitesses d'altération est encore plus compliqué. Cependant, les chercheurs ont réussi à identifier trois régimes cinétiques d'altération observés généralement chez tous les types de verres silicates, le régime de vitesse initiale (stage I), le régime de vitesse d'altération résiduelle (stage II) et pour certains verres une accélération potentielle soudaine de l'altération (stage III), comme le montre la figure I.7. Les vitesses et les durées exactes de chaque régime seront uniques pour chaque expérience.

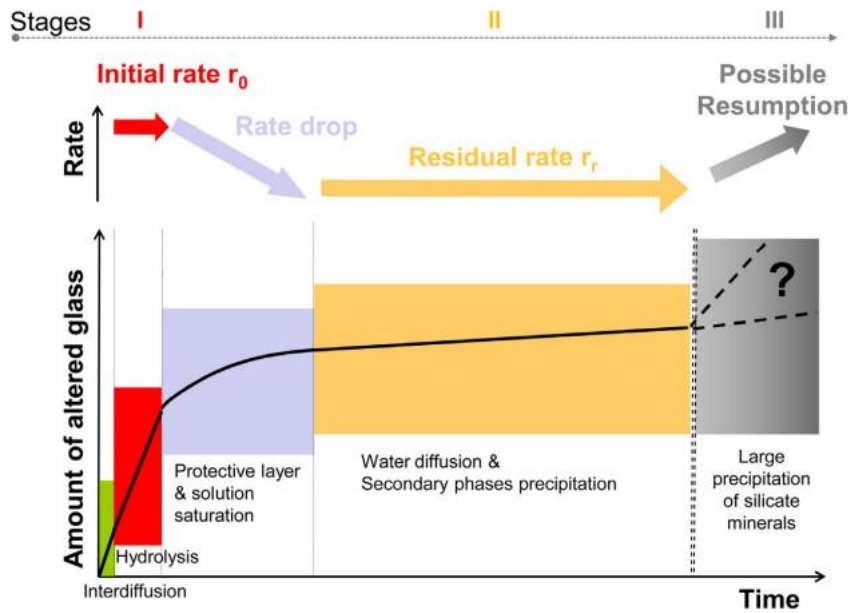


Figure I. 7 : Étapes successives de la corrosion du verre nucléaire et mécanismes potentiels limitants associés. La durée de chaque étape dépend de la composition du verre et des conditions de lixiviation (température, pH, composition, taux de renouvellement de la solution, etc) [30]

1. Régime de vitesse initiale dite r_0 :

Ce régime est caractérisé par une vitesse de dissolution ou de libération des éléments du verre très rapide et congruente et se produisant sur une courte durée qui sera propre à chaque expérience d'altération. Durant ce régime, la composition de la surface du verre et de la solution évoluent. Ce régime est gouverné par les trois mécanismes d'altération cités précédemment qui sont : l'hydratation, l'hydrolyse et l'échange ionique. Il est à noter que durant ce régime, la solution altérante est toujours insaturée et qu'aucune phase secondaire n'est capable de se former.

2. Régime de vitesse résiduelle :

Durant ce stade, la vitesse d'altération se réduit significativement comparée à r_0 . La solution devient de plus en plus concentrée en constituants du verre pour évoluer vers un état de saturation. A ce moment-là, deux effets combinés semblent être responsables de ce ralentissement de l'altération [25]

- Un effet thermodynamique : où l'affinité du réseau silicaté pour l'hydrolyse diminue
- Un effet de transport limité : dû à la formation du gel qui peut agir comme une barrière de diffusion des espèces aqueuses.

3. Régime d'accélération ou encore de reprise d'altération :

La reprise d'une altération rapide après le régime résiduel n'est pas toujours observée et dépend de la nature du verre et du milieu d'altération. Les températures élevées et les solutions très basiques peuvent déclencher ce nouveau processus l'altération en favorisant la précipitation. [30], [31], [32]

En générale, la cinétique de l'altération aqueuse des verres est régie par la cinétique de l'interdiffusion et par la cinétique de l'hydrolyse. La première forme englobe la vitesse d'échange ionique et la vitesse de diffusion qui obéissent à la loi de Fick présentée par l'équation (Eq I.1) faisant intervenir le coefficient de diffusion D .

$$\frac{d[i]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[i]}{dx^2} \quad \text{Eq I.1}$$

où :

- $[i]$ est la concentration de l'espèce diffusante
- t est le temps,
- D est le coefficient de diffusion
- x est l'épaisseur de la couche d'altération à travers laquelle les ions doivent diffuser

Le coefficient de diffusion D peut être décrit par une loi d'Arrhenius et s'écrit selon l'équation (Eq I.2) prouvant sa dépendance avec la température.

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq I.2}$$

où : A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation nécessaire pour que la diffusion se produise, R est la constante des gaz parfaits et T est la température (en Kelvin).

En ce qui concerne la cinétique de l'hydrolyse, celle-ci correspond à la vitesse de dissolution du verre qui elle aussi suit une loi d'Arrhenius selon l'équation (Eq I.3) :

$$r_0 = K_0 \cdot [H^+]^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq I.3}$$

Avec : r_0 la vitesse initiale de dissolution du verre, K_0 la constante de vitesse initiale, n le coefficient de dépendance au pH, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Les plus récentes résultats de vitesses d'altération mesurées jusqu'à aujourd'hui correspondent aux verres nucléaires avec des valeurs de vitesse initiale r_0 comprises entre 0,3–8,2 g/m²/j tandis que ceux de la vitesse résiduelle restent dans la plage de 0,1–2 mg/m²/j sous pH 9 et à 90°C. [25]

I.1.2.3 Emballage en verre pour la pharmacie

I.1.2.3.1 Les différents types de verre

Le verre est l'un des matériaux les plus utilisés en industrie d'emballage pharmaceutique et le premier choix des industriels pour le stockage des médicaments parentéraux (c'est-à-dire pour injections sous-cutanées ou intraveineuses). L'utilisation du verre pour les préparations pharmaceutiques est régie par les autorités de la pharmacopée. Les pharmacopées européenne et américaine reconnaissent deux compositions de verre, à savoir le verre borosilicaté et le verre sodocalcique, et trois types différents de récipients en verre selon une classification bien établie basée sur leur résistance hydrolytique.

- Les contenants en verre de type I

Sont fabriqués à partir de verre borosilicaté, qui présente une résistance hydrolytique naturellement élevée. Ces récipients peuvent donc être utilisés pour toutes sortes d'applications.

- Les contenants en verre de type II

Sont généralement fabriqués à partir de verre sodocalcique. Étant susceptibles de subir une altération au contact de solutions aqueuses, ils peuvent être traités intérieurement sur une épaisseur d'environ 0,5 µm pour obtenir une résistance hydrolytique proche de celle des contenants en verre de type I. Un processus d'usinage appliqué à la surface interne du verre réduit l'échange d'ions, ce qui rend cette catégorie adaptée aux solutions administrées par voie intraveineuse. Ces récipients conviennent donc aux préparations aqueuses acides et neutres administrées par voie parentérale.

- Les contenants en verre de type III

Sont fabriqués à partir de verre sodocalcique non traité. En raison de leur résistance chimique modérée, ils conviennent à une utilisation parentérale uniquement pour des préparations non aqueuses. Le tableau I.1 présente les compositions approximatives des 3 types de verre énumérés ci-dessus.

Tableau I. 1 : composition des verres type I et type III (le type III et le type II ont la même composition) [33]

Oxide (wt %)	Type I		Type III
	Clear tubing	Amber tubing	Molded
SiO ₂	72.0–75.0	69.0–71.0	69.0–75.0
B ₂ O ₃	10.0–11.5	7.0–10.0	0–1.0
Al ₂ O ₃	5.0–7.0	5.0–6.0	0.5–4.0
Na ₂ O + K ₂ O	7.0–8.5	7.0–8.0	12.0–16.0
CaO + BaO + MgO	0.5–3.0	2.0–3.0	10.0–15.0
Fe ₂ O ₃		0.5–1.0	
TiO ₂		2.5–3.0	

I.1.2.3.2 Altération du verre en milieu pharmaceutique

Le terme délamination des verres est un terme spécifique au contexte pharmaceutique pour désigner la libération de paillettes de verre dans une solution médicamenteuse. En d'autres termes c'est la désignation de la corrosion des verres décrite dans la section précédente, utilisés dans le contexte de l'emballage pharmaceutique primaire. Malgré les strictes exigences de la pharmacopée et les rigoureux contrôles des industriels, ce phénomène s'est produit à de nombreuses reprises dans des flacons de médicaments vendus en pharmacie, soulignant ainsi la nécessité de trouver une alternative au flacon de verre ou une solution au problème de délamination passant par la compréhension fine des mécanismes en jeu. Ceci est d'autant plus crucial alors que les formulations des médicaments évoluent et exigent des matériaux de plus en plus résistants.

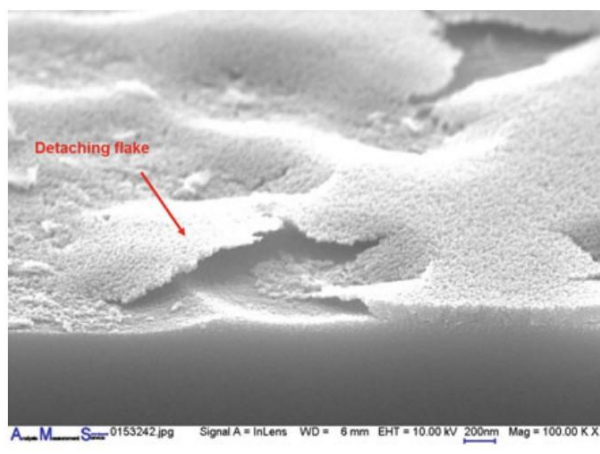


Figure I. 8 : Image MEB de paillettes : fines couches de verre détachées de la surface interne de la paroi du flacon [34]

Historiquement les recherches et les analyses sur la délamination dans le milieu pharmaceutique ont toujours été focalisées sur le médicament lui-même comme les changements de pH, la dégradation du principe actif, l'altération de sa pureté... mais depuis un certain temps, un lien est établi avec les

sciences des matériaux et un intérêt majeur a été porté au verre. Ainsi, plusieurs facteurs semblent avoir une contribution directe sur l'occurrence de ce phénomène.

1.1.2.3.3 Durabilité de la surface intérieure du verre pharmaceutique : principaux facteurs

- Processus de conversion :

Il existe deux type de procédés de conversion du verre pour obtenir la forme finale souhaitée du contenant.

Le verre moulé :

Fabriquée suivant un seul procédé continu, subissant ainsi un seul traitement thermique, il cumule trois étapes successives. La fusion, qui consiste à fondre le verre à haute température. La coulée, qui consiste à déposer la préparation de verre fondu dans le moule, et enfin le pressage, pour obtenir la forme finale du récipient [35]. Les récipients en verre moulé possèdent une composition à faible teneur en silicium et à haute teneur en éléments alcalino-terreux.

Le verre étiré :

Le verre fondu est étiré sous forme d'un tube qui, après refroidissement, est découpé en cannes d'un mètre cinquante de long. Dans une deuxième étape, les cannes sont transformées en produits finis: ampoules, flacons, cartouches et seringues. Ce type de verre doit donc subir deux traitements à haute température pour obtenir la forme finale requise du récipient [36]. Ce traitement thermique requis lors de la fabrication peut entraîner l'évaporation des alcalins et des borates dans les zones les plus exposées à la chaleur notamment la base et l'épaule des contenants les rendant ainsi plus fragiles à l'altération.

Aujourd'hui, de nombreux fournisseurs développent désormais leurs propres procédés exclusifs de fabrication de flacons de verre à usage pharmaceutique, qui intègrent une exposition thermique plus faible et des temps de fabrication plus longs pour produire des flacons qui sont censés être plus résistants à la délamination. Le coût des flacons produits via ces procédés est environ 15 % plus élevé que ceux des flacons habituellement traités, car une exposition thermique plus faible nécessite un temps de fabrication plus long [37].

- Les processus pharmaceutiques de stérilisation

Avant de remplir le flacon en verre avec la solution médicamenteuse à commercialiser, un processus de stérilisation terminale est mis en œuvre. Cela consiste à exposer le flacon à 122-125°C pendant 15 minutes dans un autoclave. Des recherches sur les différents facteurs affectant la

délamination des flacons pharmaceutiques ont confirmé que ces étapes inévitables en pharmacie augmentent les chances de libération des différents éléments du verre dans la solution, participant ainsi directement à l'augmentation du risque de délamination de la surface interne du flacon après exposition au médicament [38].

- La composition chimique de la solution

Il a été démontré que plusieurs systèmes tampons (par exemple, les tampons phosphate ou citrate) facilitent la délamination [39], [40], [41]. Les mécanismes sont encore mal compris et les connaissances actuelles se limitent à la description de certains principes généraux de la corrosion du verre sans préciser le rôle de ces ions. La délamination est également observée avec les solutions à faible force ionique (un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse) [42] et une généralisation ou une prédiction est difficile à faire car la cause profonde n'est pas encore claire. En général, les formulations à pH élevé sont considérées comme présentant un risque plus élevé de délamination. Les ions OH^- attaquent le squelette du réseau vitreux, entraînant la dissolution de la surface. Les ions H^+ à de faibles valeurs de pH entraînent généralement un échange d'ions ne nuisant pas à l'intégrité du verre [42].

- Le rapport Surface du verre sur volume de solution

Le rapport S/V (surface sur volume) représente la proportion de la surface exposée d'un matériau en verre par rapport au volume de la solution environnante, et constitue un paramètre clé pour évaluer l'interaction entre le verre et son environnement lors de son altération.

Dans le contexte de la pharmacie et des études sur flacons, la surface interne n'est pas une surface au comportement homogène, du fait que les parois internes d'un flacon pharmaceutique les plus proches de sa base représentent une certaine vulnérabilité due à leur exposition excessive à la chaleur lors du procédé d'élaboration. Quand ces flacons sont remplis avec de faibles volumes de solution, la concentration des éléments libérés par le verre sera plus importante et donc la délamination se produira plus rapidement.

I.1.3 Les verres SiON et SiOC

Les verres oxynitride et oxycarbure de silicium sont des types particuliers de verre silicate où respectivement, les atomes d'azote et de carbone se substituent à l'oxygène dans le réseau vitreux.

I.1.3.1 Verre SiOC

Gary M. Renlund et Svante Prochazka [43] ont réussi à synthétiser des verres d'oxycarbure de silicium via la pyrolyse de certaines résines silicones à 1400°C . De point de vue structural, ils ont montré que

les verres obtenus sont constitués d'un réseau aléatoire de tétraèdres SiO_4^{4-} et contiennent également des atomes silicium liés à un ou deux atomes de carbone, qui à leur tour sont liés de manière tétraédrique à d'autres atomes de silicium qui sont représentés dans la figure I.9. Le réseau aléatoire peut être considéré comme une variante de la structure du réseau de la silice vitreuse dans laquelle certains tétraèdres CSi_4 sont substitués par des tétraèdres SiO_4 . La structure résultante a probablement des angles de liaison différents de ceux du réseau de la silice vitreuse. Des environnements où le silicium est lié à 3 atomes de carbone et un atome d'oxygène n'ont pas été détectés. Ils observent aussi de très petites régions riches en liaisons carbone-carbone obtenues avec certaines résines et qui confèrent au verre une coloration noire

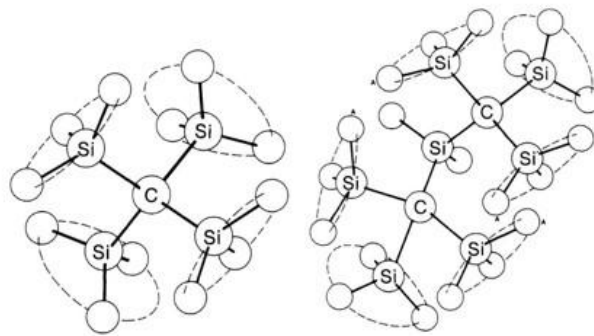


Figure I. 9 : représentation schématique des deux environnements $[\text{SiCO}_3]^{4-}$ et $[\text{SiC}_2\text{O}_2]^{4-}$ dans un verre SiOC synthétisé par pyrolyse de résine à 1400°C [43]

Les propriétés de ces verres d'oxycarbure de silicium sont représentées dans la tableau I.2. Elles sont différentes de celles de la silice vitreuse. La densité, le coefficient de dilatation thermique, la dureté, le module élastique, l'indice de réfraction et la viscosité des verres d'oxycarbure de silicium sont tous plus élevés que pour la silice vitreuse, probablement en raison de l'ajout de liaisons silicium-carbone dans la structure du verre. Ces liaisons conduisent à une structure plus réticulée et plus compacte. Leur densité par exemple est égale à $2,35 \text{ g/cm}^3$, comparée à $2,2 \text{ g/cm}^3$ pour la silica vitreuse. La dureté et le module de Young valent respectivement 8,38 et 97,9 GPa pour ces verres d'oxycarbure de silicium, ils sont de l'ordre de 5,8 à 6,8 GPa et 70 GPa respectivement pour la silice. La structure assez compacte de ces matériaux inhibe la diffusion de l'eau et de l'oxygène. Il en résulte une grande stabilité même au-dessus de 1600°C .

Tableau I. 2 : Propriétés des verres d'oxycarbure de silicium synthétisés par pyrolyse de résine [43]

Property	Value	Comments	Values for vitreous silica
Density	2.35 gm/cm ³		2.20
Coefficient of the thermal expansion	3.14(10) ⁻⁶ /K	Average of many samples on cooling between 1000 °C and 100 °C; hot-pressed	0.5
Vickers hardness	855 kg/mm ² 704 Kg/mm ²	200 gm load 1000 gm load	600 to 700
Critical stress intensity factor	1.8 MPa√m	1000 gm load	1
Fracture strength	153 MPa ± 20 MPa SD 385 MPa ± 227 MPa SD	3-pt. bending of 0.74 mm diameter fibers 3-pt. bending of bars	
Young's elastic modulus	97.9 GPa		70
Index of refraction	1.58	At 0.5893 μm	1.46
Glass transition	1350 °C	Viscosity of 10 ¹³ P	1190°
Dielectric constant	4.4	25 °C, 10 to 10 ⁷ Hz pyrolyzed to 1100 °C	4
Dielectric loss tangent	0.1	25 °C, 10 to 10 ⁷ Hz pyrolyzed to 1100 °C	10 ⁻⁴
Electrical conductivity	4(10) ⁻¹³ /ohm-cm	25 °C, pyrolyzed to 1100 °C	~10 ⁻²²

Soraru et al. [44] ont étudié la durabilité chimique des verres oxycarbonitrure de silicium. Leurs résultats suites aux tests de durabilité chimique dans une solution basique et dans du HF montrent que les verres SiOC sont plus durables que le verre de silice fondue et le verre sodocalcique, pour les deux solutions. En solutions alcalines, les ions OH⁻ sont capables de briser les liaisons Si-O-Si fortement polarisées du réseau de silice, par une attaque nucléophile sur le cation Si⁴⁺. Un mécanisme similaire de dépolymérisation de la silice se produit également lorsque le verre est attaqué par les ions F⁻. La présence de carbone dans le réseau de silice entraîne la formation de liaisons Si-C qui, par rapport aux liaisons Si-O, ont un caractère moins ionique. Ainsi, les atomes de Si engagés dans les liaisons Si-C auront une charge partielle positive plus faible et devraient être plus stables face aux attaques nucléophiles par les ions OH⁻ ou F⁻. En effet, le carbure de silicium SiC n'est attaqué ni par les solutions alcalines ni par les solutions HF.

I.1.3.2 Verre SiON

La synthèse de verres d'oxynitrure de silicium pur nécessite des températures extrêmement élevées ce qui fait que la majorité des publications concernent plutôt des systèmes de verres silicates nitrurés avec inclusion de modificateurs.

Dans la même logique que les verres SiOC, un verre oxynitruré est obtenu par la substitution d'une part des atomes d'oxygène dans le verre oxyde par des atomes d'azote. Ayant une coordinence plus élevée que l'oxygène, cette substitution résulte en une densification du réseau comme le montre la figure I.10 [45].

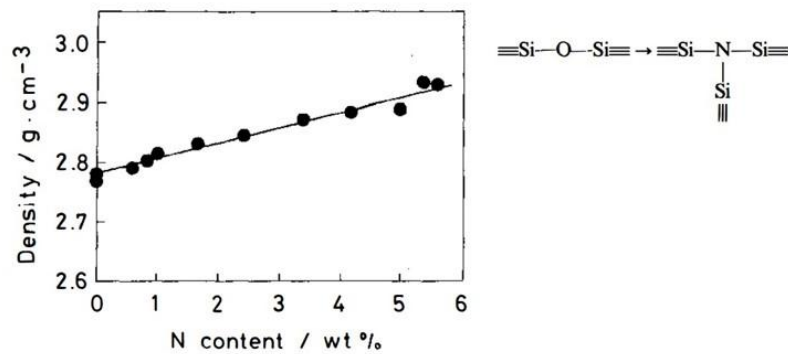


Figure I. 10 : substitution de O par N dans un réseau silicaté et évolution de la densité du verre avec le taux de N [45]

La figure I.11-a montre à quel point l'incorporation d'azote dans les verres de silicate et de phosphate entraîne des propriétés mécaniques améliorées. La substitution d'atomes d'azote trivalents par de l'oxygène bivalent dans les verres silicates ou aluminosilicates entraîne une réticulation supplémentaire dans la structure et améliore la dureté des matériaux. Cependant des études basées sur la RMN de l'azote ^{15}N [46] et par dynamique moléculaire [47], ont montré que des atomes d'azote liés à seulement deux atomes de silicium voire un seul atome peuvent coexister avec ceux complètement coordonnés. Il est à noter que, dans d'autres études, notamment celle de Holmes, Leathman et El-Korchi [48] sur des verres d'oxynitrides, la densité a diminué avec une augmentation du taux d'azote, bien que les propriétés du matériau se soient améliorées.

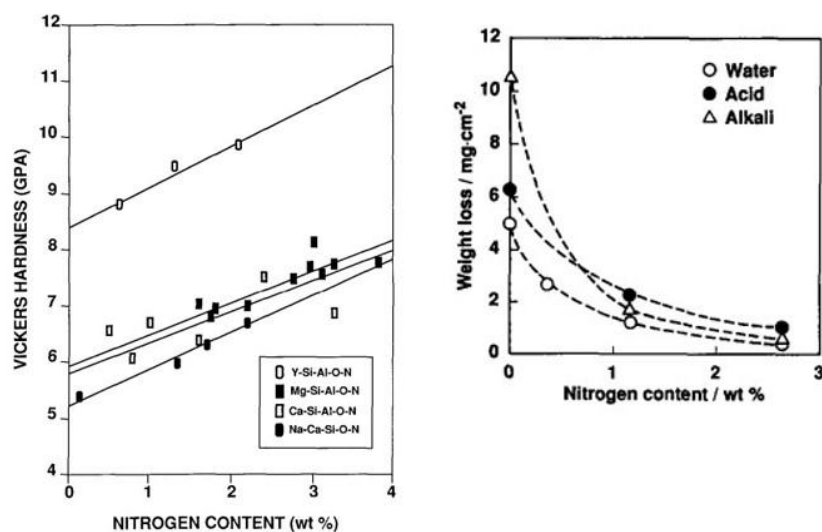


Figure I. 11 : (a) évolution de la dureté de différentes compositions de verres oxydes avec l'incorporation d'azote en substitution de l'oxygène [48]. (b) évolution de la durabilité chimique des verres Na-Si-O-N [49]

Sakka et al. [49] ont beaucoup étudié les systèmes vitreux d'oxynitride de silicium et en particulier leur durabilité chimique et ils ont vérifié l'effet bénéfique de l'azote sur la résistance chimique des Na-Si-O-N surtout en milieu basique comme le montre la figure I.11. Sakka et al. supposent que cette augmentation de la durabilité en milieu acide est le résultat de la réduction du taux d'échange ionique grâce à la densification de la structure du verre. La corrosion des verres testés dans une solution alcaline est décrite par l'attaque de l'ion hydroxyle (OH^-) sur le silicium. Dans le même raisonnement que Soraru pour les verres oxycarbure décrits ci-dessus, Unuma et Sakka [50] expliquent l'amélioration de la durabilité chimique en solution alcaline par la formation de liaisons covalentes Si-N qui réduisent le taux d'attaque du réseau de verre par les anions OH^- .

I.2 Les couches minces

Une couche de matériau allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur est appelée couche mince. Lorsqu'une couche mince est déposée sur la surface d'un matériau, elle entraîne une modification de ses propriétés, résultant généralement en des caractéristiques physiques, chimiques ou fonctionnelles différentes. La technologie des couches minces est donc une branche importante de la technologie liée aux modifications des surfaces. Aujourd'hui, un intérêt majeur est dirigé vers cette alternative dans divers domaines de la science et de la technologie en raison des propriétés uniques qu'elles peuvent offrir et de leurs applications variées. Les couches minces peuvent être utilisées comme revêtements pour améliorer les propriétés de surface des matériaux. Par exemple, elles peuvent être utilisées pour améliorer la résistance à l'usure [51], la résistance à la corrosion [52], la conductivité électrique ou thermique [53], [54], ou pour ajouter des propriétés telles que l'hydrophobicité ou la biocompatibilité [55], [56]. Ces matériaux ont trouvé leur place dans une multitude de secteurs tels que l'industrie électronique et des semi-conducteurs [57], dans l'industrie automobile, en optique [58], dans le secteur de l'énergie solaire où les revêtements de couches minces sont utilisés dans les cellules solaires pour maximiser l'absorption de la lumière et améliorer l'efficacité de conversion photovoltaïque [59], ou encore dans l'industrie médicale où on trouve des couches minces présentes dans les dispositifs médicaux pour améliorer la biocompatibilité, réduire les frottements et améliorer les propriétés antimicrobiennes [60]. Cependant, leur adoption demeure limitée dans l'industrie d'emballage en verre pharmaceutique mais pas totalement absente. Par exemple, le géant allemand SCHOTT AG commercialise plusieurs modèles de flacons pharmaceutiques avec des couches fonctionnelles déposées sur les surfaces internes. Notamment, une couche de dioxyde de silicium pour des propriétés barrière améliorées : c'est le produit Type I plus[®] [61], les produits TopLyo[®] [62] et EVERIC[®] care [7] sont dotés d'une couche interne hydrophobe de

type Si-O-C-H destinée à résoudre les problèmes liés à la lyophilisation comme par exemple la formation de buée à la surface interne du flacon en verre.

La première utilisation documentée de couches minces remonte à plus de 5000 ans (AC). C'est en Egypte antique, où on déposait des films d'or sur les bijoux, les statues et les objets religieux. Cependant, il a fallu attendre jusqu'aux années 1600 où le développement de la technologie du vide a fait son apparition dans les travaux d'Evangelista Torricelli (1608-1647) puis de Otto von Guericke [63] ce qui a joué un rôle crucial dans l'évolution de la technologie des couches minces. En effet, en 1852 le premier dépôt de couche mince sous vide poussé a été réalisé par Grove [64] qui a réussi à déposer une couche d'oxyde de fer sur de l'argent en se servant de la technologie du vide de Guericke. Néanmoins, le développement des applications de cette méthode a été retardé en raison du niveau peu avancé des technologies du vide à l'époque. Ce n'est qu'à partir des années 1930 qu'une avancée significative a été réalisée, marquant une progression notable de cette technologie. Par conséquent, le dépôt sous vide est devenu rapidement une technologie pratique. Et depuis, les développements dans le domaine du dépôt sous vide ont conduit à l'émergence de divers sous-procédés, tous regroupés sous l'appellation de PVD (de Physical Vapor Deposition en anglais).

I.2.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

PVD est un terme générique utilisé pour faire référence à tout procédé de dépôt qui se base sur la condensation d'une matière solide vaporisée à la surface d'un substrat solide, se produisant sous vide partiel. La technique implique l'atomisation ou la vaporisation d'un matériau provenant d'une source solide, généralement appelée cible [65]. Ainsi, le dépôt se développe atome par atome sur le substrat pour former des couches d'épaisseur aussi fine que quelques couches atomiques jusqu'à des films de plusieurs microns. On distingue deux grandes familles de dépôt physique en phase vapeur :

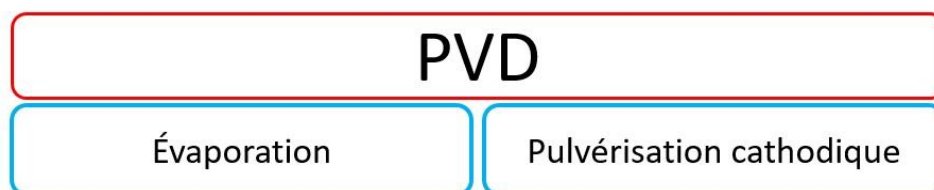


Figure I. 12 : principales familles du dépôt physique en phase vapeur (PVD)

L'évaporation :

Durant ce processus, les atomes de la cible sont éjectés par effet thermique et sous l'action du vide. Trois étapes majeures caractérisent ce procédé [66] :

- ✓ La vapeur est créée en soumettant le matériau cible à une température très élevée par sublimation ou ébullition,
- ✓ La vapeur éjectée du matériau cible est transportée vers le substrat par le vide,
- ✓ La condensation de la vapeur a lieu pour former un film mince solide sur la surface du substrat, et une répétabilité accrue des cycles de dépôt entraîne la croissance et la nucléation d'un film mince.

La pulvérisation cathodique :

Les atomes de la cible sont éjectés sous l'action des ions d'un gaz inerte, comme l'argon par exemple, hautement énergétiques. Ces ions sont généralement produits par un plasma qui se crée entre les deux électrodes constituées par la cible (cathode) et le substrat (anode) [67] . On distingue plusieurs sources de plasma, la plus populaire c'est la pulvérisation magnétron RF radiofréquence dans laquelle une alimentation radiofréquence est utilisée pour générer un plasma dans un environnement gazeux à basse pression. Le plasma est créé à proximité d'un matériau cible qui doit être pulvérisé. Cette cible est généralement constituée d'un matériau métallique ou céramique. Un champ magnétique produit par l'ensemble magnétique contribue à augmenter la vitesse de pulvérisation et à assurer un dépôt plus uniforme du matériau pulvérisé sur le substrat [68].

Jusqu'à ce stade, le matériau déposé demeurera toujours de la même nature que la cible, ce n'est que les dimensions qui changent. Cependant, il est possible de déposer un matériau différent de la cible utilisée en injectant dans le plasma des gaz réactifs qui vont s'ioniser et réagir avec les atomes pulvérisés de la cible à la surface du substrat : on parle alors de la pulvérisation réactive qui, en plus du processus de pulvérisation, fait intervenir des réactions chimiques pour obtenir une couche d'une composition donnée [69]. Par exemple, pour une cible de silicium pur, on peut injecter du dioxygène pour déposer l'oxyde de silicium SiO_2 , du méthane pour faire un carbure SiC ou de l'azote pour obtenir une couche de nitrure Si_3N_4 . Il est possible aussi d'injecter plusieurs gaz en même temps pour faire des couches de compositions plus complexes. Dans certains systèmes, on pourra aussi disposer de plusieurs cibles permettant de déposer des matériaux complexes.

I.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Toutes les molécules des précurseurs évoqués dans ce paragraphe sont présentées dans l'annexe 1.

Les procédés CVD réellement utilisés à des fins industrielles remontent aux années 1880. Deux de ces procédés sont le dépôt de carbone pyrolytique et de métaux pour recouvrir les filaments de lampes en carbone et le procédé Mond pour l'obtention de nickel de haute pureté par transport chimique de nickel tétracarbonyle [70]. Dans les années 1960, deux innovations importantes dans la technologie

électronique ont permis de faire du CVD l'une des principales techniques industrielles de couches minces. Premièrement, le silicium a remplacé le germanium comme matériau semi-conducteur de base. Deuxièmement, la technologie planaire a été inventée pour la fabrication de circuits intégrés [71].

Contrairement au PVD, Le mécanisme de dépôt chimique en phase vapeur, comme son nom l'indique, ne se base que sur des réactions chimiques pour produire la couche. Les précurseurs et les réactifs sont généralement des gaz ou des liquides très volatiles qui s'évaporent une fois injectés dans le réacteur [72]. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu dans ce cas, les plus fréquentes sont : la pyrolyse, l'oxydation, la réduction, la dismutation... tout dépend de la nature des réactifs, des intermédiaires de réaction formés et des conditions de dépôt (pression, température...). Le CVD est donc un processus thermodynamiquement très complexe qui est gouverné par tout un ensemble de paramètres.

Il existe de nombreuses variantes du CVD. Cette technique peut se faire dans des réacteurs à parois chaudes ou froides, sous pression ou à pression atmosphérique, avec ou sans gaz vecteurs et à des températures relativement faibles (200°C) ou élevées (1600°C). Il existe également une variété de CVD améliorés qui impliquent l'utilisation de plasmas, d'ions, de photons, de lasers, de filaments chauds ou des réactions de combustion pour augmenter les vitesses de dépôt par exemple ou pour abaisser les températures de dépôt.

Quelle que soit la forme que prend un procédé CVD, les mêmes exigences en matière de précurseurs s'appliquent généralement. Les propriétés d'un précurseur CVD idéal peuvent être résumées comme suit : [73]

- Une haute pureté
- Une volatilité adéquate pour atteindre des taux de croissance acceptables à des températures d'évaporation modérées
- Une certaine stabilité afin qu'une décomposition ne se produise pas lors de l'évaporation
- Un intervalle de température suffisamment large entre l'évaporation et la décomposition
- Une décomposition propre sans incorporation d'impuretés résiduelles
- Une insensibilité à l'air et à l'humidité
- Une bonne compatibilité avec les autres gaz réactifs

I.3 Couches minces d'oxycarbonitride de silicium $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$

Les matériaux de type $\text{SiOCN} : \text{H}$ en couche mince suscitent un intérêt croissant en raison de leur capacité à combiner les caractéristiques de trois systèmes largement étudiés : l'oxyde de silicium (SiO_2), le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (SiN). Ces composés jouent déjà des rôles

cruciaux dans de nombreuses applications technologiques, et leur intégration dans un seul matériau offre des perspectives prometteuses. Le nitrure de silicium (SiN) présente un indice de réfraction relativement élevé autour de 2,0 [74] avec une large fenêtre de transparence des longueurs d'onde du visible à l'infrarouge moyen, s'étendant de 400 nm à 6,7 μm (25000-1492 cm^{-1}) [75]. Par conséquent, le SiN est largement utilisé pour de nombreux composants et applications optiques, tels que les revêtements antireflets par exemple [76]. Une large gamme de valeurs de dureté des films minces de nitrure de silicium a été rapportée. Par exemple, pour les échantillons préparés par CVD assisté par plasma, les valeurs de dureté sont de l'ordre de 14 à 19 GPa alors que les échantillons obtenus par CVD à basse pression présentent une dureté de 21 GPa tandis que des valeurs de 23 GPa ont été rapportées pour les films minces de nitrure de silicium stœchiométrique préparé par CVD à haute température [77]. Leur module d'Young peut atteindre 370 GPa pour des films déposés par LPCVD (Low Pressure CVD) par exemple [78]. Les couches minces de nitrure de silicium ont également fait l'objet d'une attention considérable pour les applications dans les structures de dispositifs semi-conducteurs en raison de leur stabilité chimique et de leur résistance à la diffusion des impuretés, malgré le fait que la liaison Si-N soit chimiquement réactive et susceptible de s'oxyder lorsqu'elle est exposée à l'air ou à l'humidité [79]. Pour les films minces de carbure de silicium SiC, ceux-ci peuvent atteindre des valeurs de module d'élasticité et une dureté de l'ordre de 422 GPa et 32,69 GPa respectivement [80], faisant d'eux l'un des matériaux les plus durs. De plus, les films minces de SiC sont utilisés comme matériau structural dans la conception de dispositifs de conversion d'énergie à haute température [81] et de capteurs qui fonctionnent dans des environnements à température extrême, chimiquement corrosifs et à risque de chocs élevés [82], [83] en raison de leur résistance thermique et leur inertie chimique [84]. Par exemple, il a été démontré que les transistors électroniques à base de SiC peuvent fonctionner à 500 °C pendant plus de 7 000 h [85], [86]. Toutes ces propriétés ont une forte dépendance au procédé de dépôt utilisé et aux paramètres de dépôt employés pour un même procédé (les précurseurs, les températures etc...) qui ont une influence directe sur l'organisation et la disposition structurale du matériau déposé (cristallin ou amorphe), sa composition (film hydrogéné ou non), sa densité etc...

Les films minces d'oxycarbonitrure de silicium sont des matériaux de type inorganique incluant des liaisons covalentes fortes entre le Si et le C, moins covalentes entre le Si et le N et très polarisées notamment entre le Si et l'O. Dans la plupart des cas, ces films sont obtenus par des procédés PECVD (Plasma Enhanced CVD) où le Si, N et C proviennent d'un précurseur organosilicié et l'oxygène est incorporé en utilisant un gaz oxydant directement introduit dans la chambre de réaction [87]. Jaritz et al [88] ont montré que l'introduction d'un excès important d'oxygène dans le mélange gazeux binaire d'hexaméthylsilazane/ O_2 a conduit à la formation de films de SiO_2 avec une teneur en carbone

inférieure à 5 at.%, tandis que les atomes d'azote n'ont pas été détectés. Fainer et al. [89] ont proposé une méthode plus douce pour l'incorporation de l'oxygène. Des mélanges de O_2/xN_2 avec différentes valeurs de x ont été ajoutées au tétraméthylsilazane. L'analyse a révélé que l'augmentation du flux d'azote entraîne un enrichissement des films en Si et N, tandis que la teneur en C et O diminue considérablement. Il a été également déterminé par les méthodes de spectroscopie FTIR et XPS que les films à haute température (973 K) contiennent principalement des liaisons Si-N, Si-C-N et Si-O avec une prédominance de liaisons Si-N ; c'est-à-dire que les films obtenus à haute température ont des compositions plus proches d'un oxynitride de silicium. La figure I.13 illustre à quel point les paramètres de dépôt (composition de la phase gazeuse et température) affectent la structure et l'état de liaison dans le film.

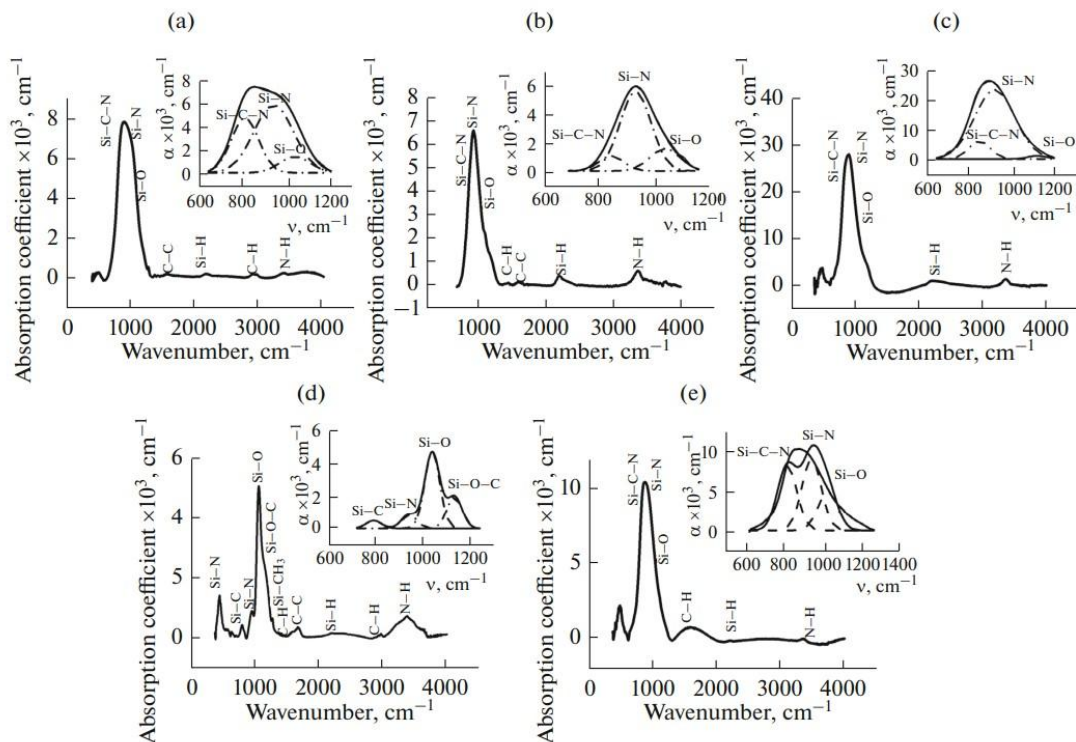


Figure I. 13 : Dépendance des spectres IR des films $SiC_xNyO_z:H$ développés par dépôt chimique assisté par plasma, aux changements dans la composition chimique des mélanges gazeux initiaux et les températures de synthèse. Conditions de synthèse (mélange gazeux et température T , K) : TMDS + O_2 + N_2 , 773 K (a); TMDS + O_2 + $3N_2$, 773 K (b); TMDS + O_2 + $4N_2$, 773 K (c); TMDS + O_2 + $4N_2$, 373 K (d); TMDS + O_2 + $4N_2$, 973 K (e). [89]

Sur ces mêmes films Fainer et al. [90] ont caractérisé les propriétés mécaniques à savoir la dureté et le module élastique. Des films de référence exempts d'oxygène de type SiCN présentent les meilleures valeurs de dureté qui étaient de 28 et 36 GPa pour un traitement à 373 et 973 K respectivement. Pour les SiO_xNyC_z , la température semble avoir toujours un effet bénéfique sur la dureté et le module d'Young. L'augmentation de la concentration en azote dans les mélanges gazeux initiaux répertoriés et donc dans le film, s'accompagne d'une augmentation de la teneur en hydrogène et d'une diminution

de la teneur en carbone dans les films formés. Ces changements dans la composition chimique s'accompagnent d'une diminution de la concentration des phases les plus dures dans les films et donc d'une diminution de leur dureté globale. Les valeurs mesurées étaient de l'ordre de $20,4 \pm 1,4$ à $16,7 \pm 1,7$ GPa. Le module élastique suivait la même tendance avec des valeurs entre $199,4 \pm 14,6$ et $171,7 \pm 10,9$ GPa. Hamm et al [91] ont choisi le N_2O comme source unique d'azote et d'oxygène, et le SiH_4/CH_4 ou le $Si(CH_3)_4$ (TMS) comme origine du silicium et du carbone. Il a été constaté que le N_2O est un réactif efficace pour la formation de liaisons Si-O mais une concentration d'azote inférieure à 8 at.% a été atteinte. Il a également été démontré que l'utilisation du précurseur $Si(CH_3)_4$ permettait d'obtenir une concentration de carbone plus élevée dans les films contrairement au mélange SiH_4/CH_4 en raison de la plus faible énergie de dissociation des liaisons Si-C dans le tétraméthylsilane. Une intensification de la bande IR Si-C à 800 cm^{-1} avec la température de dépôt a été repérée avec les deux chimies étudiées comme le montre la figure I.14.

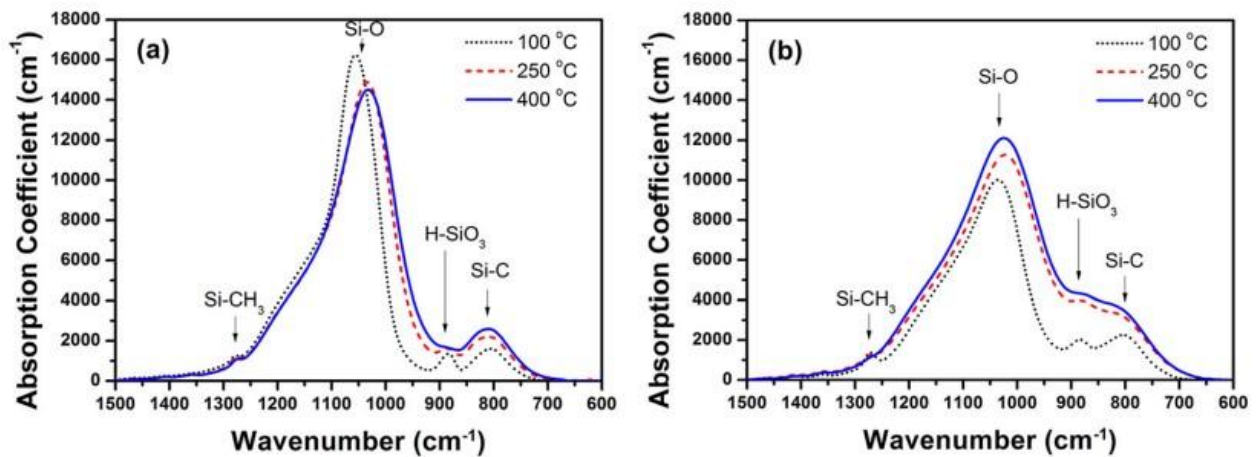


Figure I. 14 : Spectres FTIR de (a) films de SiOCN à base de silane et (b) de films à base de TMS synthétisés à différentes températures de dépôt. [91]

Ces concentrations élevées de Si-C ont entraîné une amélioration des propriétés mécaniques mesurées pour les films déposés à 400°C, comparativement à une simple silice. À des températures de dépôt plus basses, les propriétés sont faibles voire inférieures à celles d'une silice fondue, comme indiqué dans le tableau I.3.

Tableau I. 3 : Dureté et module d'Young E des films SiOCN déposés par PECVD à partir du silane ou de TMS à la température de dépôt de 100 ou 400 °C [91]

Type	T_D	Hardness (GPa)	E (GPa)
Silane	100 °C	4.8 ± 0.1	44.7 ± 0.4
	400 °C	10.4 ± 0.2	82.9 ± 1.0
TMS	100 °C	6.3 ± 0.2	52.3 ± 0.8
	400 °C	13.3 ± 0.2	113.9 ± 1.1
Fused Silica	...	9.6 ± 0.1	73.6 ± 0.5

La rugosité des films de silane est passée de $0,58 \pm 0,01$ nm à $0,53 \pm 0,01$ nm, et celle des films de TMS est passée de $0,32 \pm 0,01$ nm à $0,15 \pm 0,01$ nm lorsque la température de dépôt est passée de 100 °C à 400 °C, respectivement. Cette diminution est due au fait qu'à basse température la concentration des groupes terminaux hydrogénés comme des -CH₃ des -OH ou des N-H augmente, ce qui favorise une croissance discontinue et la formation de vides. Par conséquent, la rugosité sera plus élevée pour des températures de dépôt plus basses.

Mandracci et al. [92] ont ajouté du NH₃ au N₂O comme source supplémentaire d'azote. Les films déposés à partir du mélange gazeux SiH₄/C₃H₈/N₂O/NH₃ contenaient des liaisons Si-N, Si-C, Si-O, N-H et C-H. Cheng et al. [93] ont utilisé du CO₂ comme gaz oxydant et un mélange de triméthylsilane et d'ammoniac comme source pour les autres éléments. L'analyse FTIR a confirmé que les films contenaient des liaisons Si-O et Si-N tandis que les liaisons Si-CH₃ étaient négligeables.

D'autres approches consistant à utiliser des précurseurs qui sont source d'oxygène ont aussi été explorées. Les précurseurs mentionnés dans la littérature ne contenaient pas d'azote, et un gaz supplémentaire devait donc être introduit comme source de cet élément. La majorité des travaux publiés utilisent l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) (molécule présentée en annexe 1) comme précurseur. Maurau et al. [94] ont obtenu des films de SiCON en utilisant un mélange gazeux initial de HMDSO et N₂. Les films étaient riches en oxygène et en carbone, tandis que la concentration en azote n'excédait pas 10 at.%. Récemment, Ermakova et al [87] ont réussi à synthétiser des films SiOCN en utilisant le précurseur triméthylsilylmorpholine O(CH₂CH₂)₂NSi(CH₃)₃ (TMSM) comme source unique de Si, O, N et C. Du CO et du CN ont été trouvés dans la phase gazeuse, ce qui a contribué à réduire la concentration de carbone dans les films, par rapport à d'autres précurseurs organosiliciés, et a empêché également la formation d'inclusions désordonnées de carbone sp². La base des films de SiCNO s'est avérée être un réseau de carbure Si-C avec des fragments de liaisons Si-O-C et Si-N.

Berger et al. [95] ont aussi utilisé la PECVD pour produire des SiOCN :H à faible constante diélectrique. Le silane, utilisé comme précurseur, a été combiné avec divers débits de N_2O et de CH_4 pour produire une gamme de films allant de la silice amorphe pure jusqu'à des carbures et nitrures de silicium. En modulant les proportions de N_2O et de CH_4 , des films de SiOCN : H aux compositions variées ont été obtenus. Ces ajustements permettent de passer progressivement de la silice amorphe ($a-SiO_x$) à des compositions intermédiaires comme les oxycarbonitrures de silicium ($a-SiO_xCyN_z$), jusqu'à des carbures ($a-SiC_x$) et des nitrures de silicium ($a-SiN_x$) comme le montre les spectres FTIR de la figure I.15.

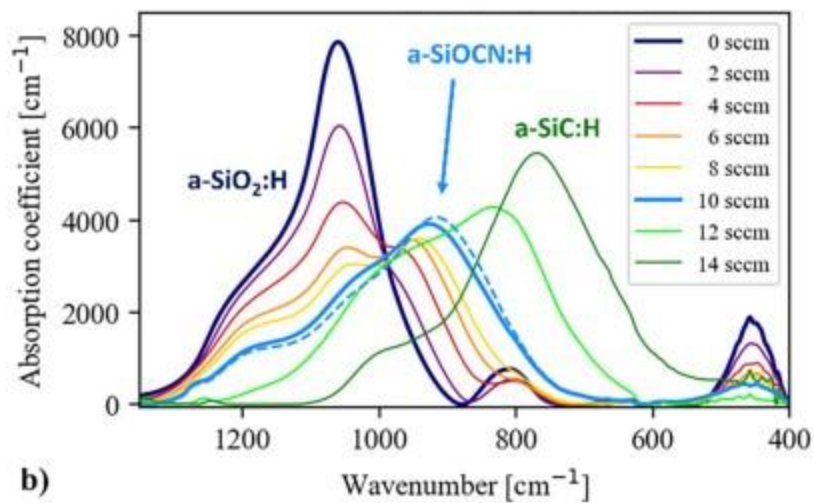


Figure I. 15 : évolution des spectres FT-IR de la référence $a-SiO_2:H$ en passant par $a-SiOCN:H$ jusqu'à $a-SiC:H$ avec un débit de CH_4 croissant [95]

Les films SiOCN : H obtenus ne contiennent pas de pores et leur structure est homogène même à l'échelle nanométrique, cependant ils présentent des concentrations en hydrogène assez élevées qui sont incorporées en tant qu'OH, NH_x ou sous forme de méthyls CH_3 . Les films présentent des densités assez faibles de l'ordre de $1,67 g/cm^3$ ainsi qu'une élasticité réduite aux alentours de 55 GPa, alors que le film de silice avait une élasticité de 78 GPa.

Bien que les films de SiOCN soient bien étudiés en termes de propriétés optiques et électroniques, il existe très peu de données sur leurs performances chimiques et mécaniques. Cette lacune dans les connaissances empêche d'explorer pleinement leur potentiel pour des applications en tant que barrières contre la corrosion. Une compréhension approfondie de leurs capacités dans ces domaines peut ouvrir de nouvelles voies pour leur utilisation dans des environnements exigeants où la résistance chimique et mécanique est cruciale.

I.4 Projet ANR HEALTHYGLASS

I.4.1. Introduction du projet

Le projet ANR (Agence Nationale de la Recherche) HEALTHYGLASS a rassemblé des laboratoires de recherche académique, à savoir le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT et CIRIMAT UPS) et le laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans, ainsi que des partenaires industriels, notamment SGD Pharma et Air Liquide. Ce projet, qui s'est déroulé sur quatre ans, de 2018 à 2021, avait pour objectif de mettre au point des voies de dépôt innovantes par CVD atmosphérique à basses températures afin de développer des revêtements d'oxydes de silicium (SiO_2) et oxynitrures de silicium (SiOxNy) pour les surfaces internes des flacons pharmaceutiques. Ces revêtements visent à offrir des propriétés barrières efficaces, limitant ainsi l'interaction entre le médicament et le flacon en verre ce qui permettra de commercialiser de nouvelles molécules pharmaceutiques avancées, en particulier en oncologie, où les excipients nécessaires à la protection des principes actifs, s'avèrent sensibles ou agressifs vis-à-vis du verre [96].

I.4.2. Réacteurs CVD

Un travail de génie des procédés considérable avait déjà été réalisé antérieurement à l'ANR Healthyglass pour concevoir deux réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) fonctionnant à pression atmosphérique. Ces réacteurs seront détaillés dans les sections suivantes.

I.4.2.1 Réacteur CVD horizontal

Ce réacteur CVD, schématisé sur la figure I.16, a été conçu au CIRIMAT, pour produire des dépôts planaires sur des substrats plats et uniformes. Il s'agit d'un réacteur horizontal fonctionnant à pression atmosphérique. La chambre de réaction est composée d'un tube de quartz horizontal avec un diamètre interne et externe respectivement de 46 et 50 mm, et une longueur de 700 mm. Il est chauffé par un four semi-transparent (Trans Temp, Thermcraft Inc.), avec deux thermocouples installés sur les parois extérieures pour réguler la température. L'évolution exacte du profil de température dans le réacteur est mesurée manuellement à l'aide d'un thermocouple externe de type K. Les mesures sont prises tous les 20 mm le long du tube sous un débit de gaz N_2 de 4036 centimètres cubes standard par minute (sccm). La température de dépôt est définie comme la température mesurée à 360 mm de l'entrée. Après cela, c'est-à-dire en se déplaçant vers la sortie du réacteur, une région isotherme de 140 mm de long est établie.

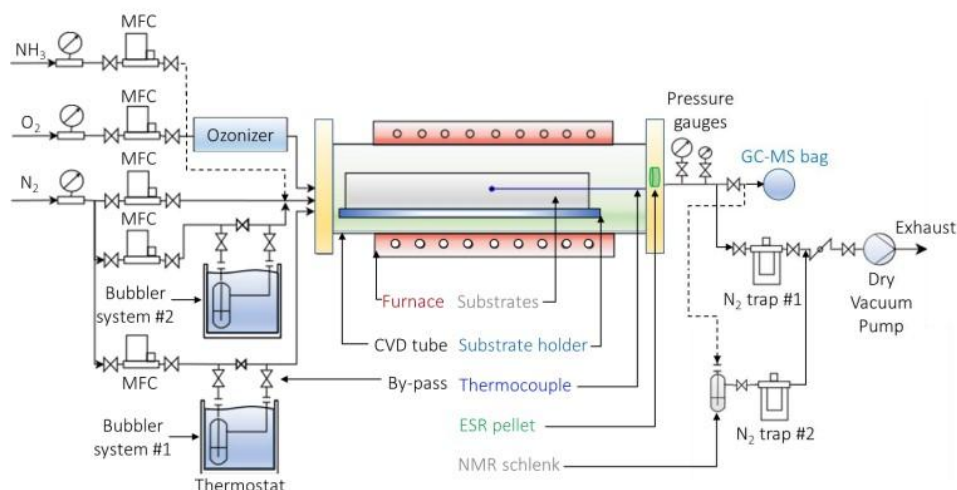


Figure I. 16 : Représentation schématique du réacteur CVD horizontal [97]

L'entrée du réacteur est connectée à trois lignes permettant d'introduire les gaz réactifs et l'azote (N_2). Deux lignes supplémentaires font passer du gaz N_2 à travers des systèmes de barbotage contenant les précurseurs liquides toutes munies de débitmètres MFC.

I.4.2.2 Réacteur CVD vertical

Ce réacteur, schématisé par la figure I.17, a été conçu pour pouvoir revêtir les surfaces internes des flacons pharmaceutiques.

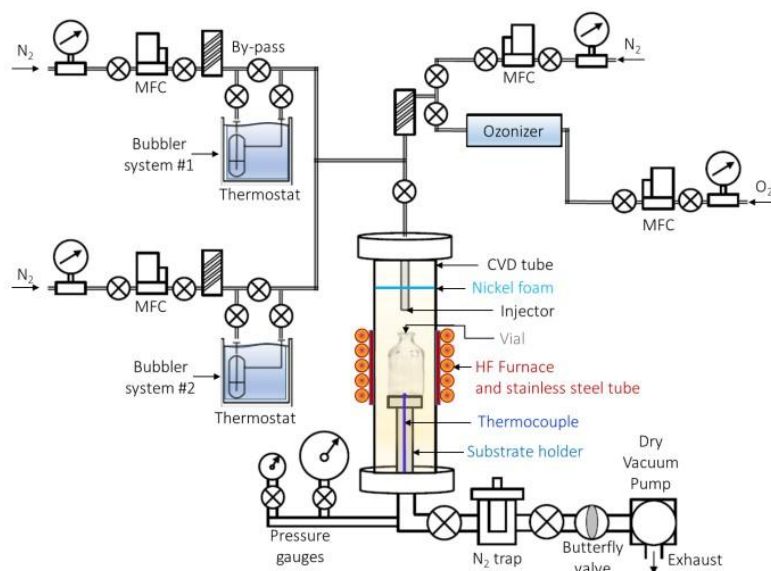


Figure I. 17 : Représentation schématique du réacteur CVD vertical. [97]

Il s'agit d'un tube en quartz vertical. Un cylindre en acier inoxydable chauffé par induction est positionné à l'extérieur du ce tube en quartz, couvrant une partie de la chambre de réaction permettant l'établissement d'une zone isotherme. Un support en acier inoxydable, centré le long de l'axe du tube en quartz, a été utilisé pour maintenir le flacon en verre verticalement dans la chambre de réaction, au même niveau de hauteur que le cylindre chauffant. Le précurseur et le gaz réactif (s'il y'en a) sont dirigés vers le flacon à travers une buse en acier inoxydable située juste au-dessus.

I.4.3 Résultats issus du projet ANR HEALTHYGLASS

Une étude préliminaire au projet ANR concerne le premier système qui a été abordé dans le cadre de ce projet avec le système chimique dioxyde de silicium. En 2019, Ponton [98] a étudié des films SiO_2 déposés à des températures entre 400 et 550°C à partir de l'orthosilicate de tétraéthyle communément appelé TEOS dont la structure est présentée par la figure I.18, comme précurseur sous flux d' O_2 .

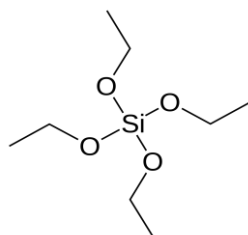


Figure I. 18 : Structure de la molécule TEOS

Ponton a développé dans ce travail une nouvelle méthodologie proposant un scénario détaillé du mécanisme de densification des films de SiO_2 . Ce processus a été étudié en combinant diverses techniques de caractérisation afin de mieux comprendre les étapes impliquées dans la densification des films.

La déshydratation du film avec l'augmentation de la température de dépôt a été identifiée comme une étape clé du processus de densification. Cette déshydratation a été repérée par la diminution des bandes vibrationnelles de l'eau et de silanol (Si-OH), révélée par FTIR. La réduction de ces bandes indique que les molécules d'eau et les groupes silanol sont partiellement éliminés du film, ce qui contribue à sa densification. Les analyses par faisceaux d'ions ont permis d'estimer la teneur en hydrogène des films. Pour les films traités à des températures inférieures à 525 °C, la teneur en hydrogène était significative, variant entre $5 \pm 0,3\%$ at. et $7,0 \pm 0,3\%$ at. Cependant, pour les films traités à 550 °C, aucun hydrogène n'a été détecté, et ces films présentaient une structure légèrement sous-stœchiométrique. Il s'avère que ce résultat n'est pas compatible avec les résultats FTIR (bande de l'eau). Cette mesure du taux d'hydrogène a été améliorée au cours des travaux menés au CEMHTI-site Pelletron, pendant l'ANR. Ponton suggère que des températures plus élevées favorisent la

formation d'une structure plus dense et moins hydratée. Ces observations sont illustrées par la figure I.19, ci-dessous.

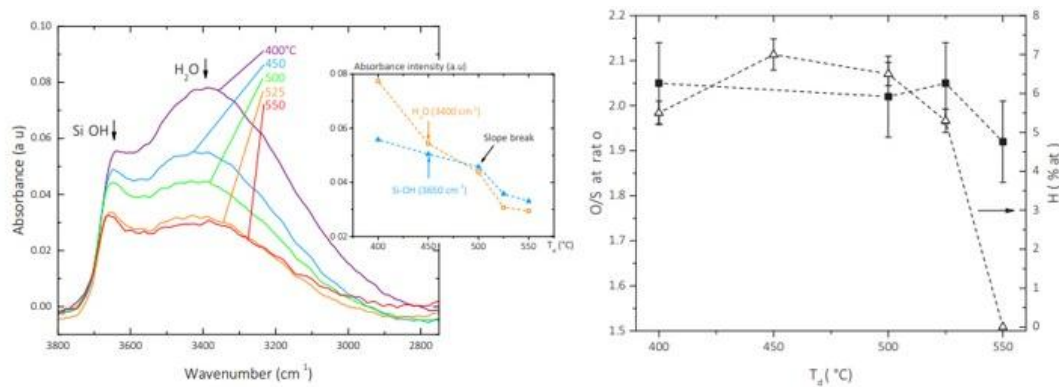


Figure I. 19 : Evolution de l'intensité d'absorbance des pics H₂O et Si-OH en fonction de la température de dépôt T_d. (b) Evolution du rapport atomique O/Si (carrés pleins) et du pourcentage d'atomes d'hydrogène (triangles ouverts) en fonction de T_d, sondé par analyse par faisceau d'ions. [98]

La porosité des films a été évaluée par porosimétrie ellipsométrique. Les résultats ont montré que, si les films contenaient de la porosité, les diamètres de ces pores sont inférieurs à la limite de détection de cette technique. Cela indique que les films sont très denses, avec des pores extrêmement petits. Ponton s'est reposé sur le test que Pliskin a proposé en 1964 pour évaluer la résistance à la corrosion des verres et des systèmes oxydes sous forme de films [99], [100]. La solution utilisée pour ce test consiste en 3 parts d'acide fluorhydrique (HF, 49 % m.), 2 parts d'acide nitrique (HNO₃, 70 % m.) et 60 parts d'eau distillée. Les tests de corrosion sont effectués par immersion des échantillons revêtus, à 25°C pendant 15 à 60 secondes et la perte d'épaisseur est mesurée par ellipsométrie. Les résultats obtenus ont montré une amélioration de la résistance à la corrosion avec l'augmentation de la température de dépôt (T_d). La vitesse de corrosion est passée de 18 Å/s à 10 Å/s quand T_d augmentait de 400°C à 550°C, ce qui est associé à la densification du réseau de silice (Si-O-Si). Enfin, un recuit à 800 °C pendant 30 minutes a permis d'améliorer encore davantage la résistance à la corrosion, la vitesse de corrosion passant à 2 Å/s. Ce traitement thermique supplémentaire favorise une densification et une stabilité accrues du film de SiO₂, améliorant ainsi ses capacités à se protéger contre la corrosion.

L'introduction de l'ozone dans le gaz réactif a été exploitée comme nouvelle voie chimique pour le dépôt de films de silice. Bien que cette chimie soit déjà utilisée auparavant et que des modélisations de la cinétique de dépôt avaient déjà été faites [101], les informations sur la qualité des films déposés n'étaient pas concluantes et les anciens modèles ne tenaient pas compte de plusieurs réactions qui se produisent en phase gazeuse lors du dépôt. Topka et al ont développé un nouveau modèle cinétique pour la CVD de SiO₂ à pression atmosphérique à partir de mélanges de TEOS, O₂ et O₃, avec une plus

large plage de validité en termes de température du substrat et de temps de séjour. Cette chimie de dépôt mieux adaptée aux géométries des réacteurs CVD et aux paramètres de dépôt, est capable de traiter des substrats de grande taille et/ou de forme complexe [102]. Les auteurs ont appliqué une méthodologie combinant des études expérimentales et une analyse de processus par simulation CFD (Computational Fluid Dynamics) développée sur Fluent, afin d'apporter de nouvelles informations sur les phénomènes chimiques et cinétiques régissant le dépôt. Des expériences avec des flux de gaz et du précurseur inchangés (débit de TEOS = 2 sccm) mais à des températures de dépôt (Td) variables entre 400 et 550°C ont été réalisées dans le but de comprendre les mécanismes liés au comportement thermique tout le long du réacteur. Des expériences à une Td fixée à 400°C mais avec variation du débit de TEOS ont également été réalisées.

Le modèle de Nieto [101] était le point de départ pour les auteurs puis ils ont apporté des modifications pour le rendre plus fidèle avec les résultats expérimentaux. Le nouveau modèle prend en compte 7 réactions qui se produisent soit dans la phase gazeuse soit à la surface du substrat. Ces réactions sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I. 4 : Ensemble des réactions chimiques du modèle de Nieto avant et après les modifications

.....	Modèle de Nieto [101]	Modèle modifié [102]
R1	$O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$	$O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$
R2	$O_3 + O \rightarrow 2O_2$	$O_3 + O \rightarrow 2O_2$
R3	$2O + M \rightarrow O_2 + O + M$	$2O + M \rightarrow O_2 + O + M$
R4	$O_3 + TEOS + M \rightarrow INT + R + M$	$O_3 + TEOS + M \rightarrow INT + R + M$
R5	$INT \rightarrow by-product$	
R6	$TEOS + 6O_3 \rightarrow SiO_2 + O_2 + by-product$	$TEOS + 6O_3 \rightarrow SiO_2 + O_2 + by-product$
R7	$INT \rightarrow SiO_2 + by-product$	$INT + O_2 \rightarrow SiO_2 + by-product$
R8		$INT + O_3 \rightarrow SiO_2 + by-product$

Les réactions R1, 2 et 3 qui traduisent la décomposition de l'ozone en oxygène atomique et moléculaire ont été conservées. De même pour R4 qui traduit la décomposition homogène du TEOS en présence de l'ozone pour donner une molécule intermédiaire fictive noté INT. R5 présente la consommation de INT ce qui maintient sa concentration à un niveau faible et provoque une sous-estimation du dépôt gouverné par cette molécule entre 7 cm et la sortie du réacteur, c'est pour cela que R5 a été supprimée. R6 qui présente la synthèse de silice directement à partir de TEOS a été conservée et R7 a été modifiée pour impliquer l'oxygène dans la réaction de dépôt de SiO_2 à partir de INT. Enfin une

réaction R8 a été ajoutée pour combler les sous-estimations de dépôt dans la zone proche de l'entrée du réacteur. Les modifications apportées au modèle de Nieto ont permis de reproduire fidèlement la vitesse de dépôt expérimentale (figure I.20) ou encore l'épaisseur du film selon la disposition dans le réacteur (figure I.21).

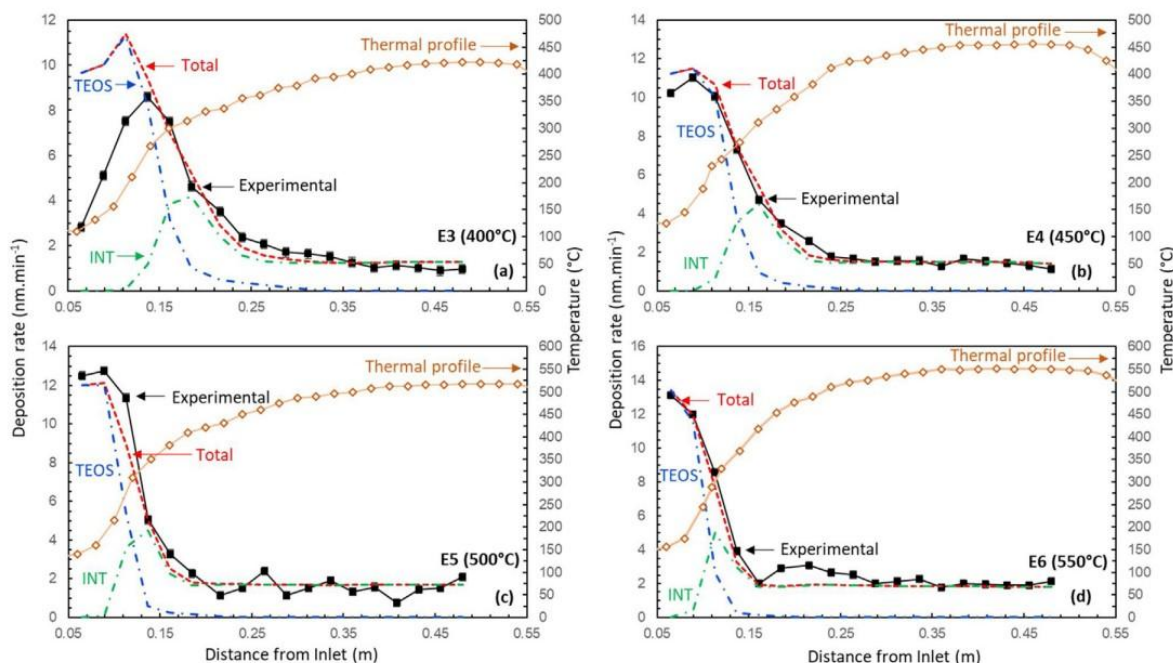


Figure I. 20 : Comparaison des vitesses de dépôt expérimentales moyennes (carrés noirs) et des vitesses de dépôt totales moyennes simulées (ligne pointillés rouges) pour différentes températures de dépôt. Les contributions au dépôt calculées pour TEOS (par la réaction R6) et INT (via les réactions R7 et R8) sont représentés respectivement par des lignes pointillées bleues et vertes. Un profil thermique expérimental (losanges orange) est inclus pour chaque analyse [102].

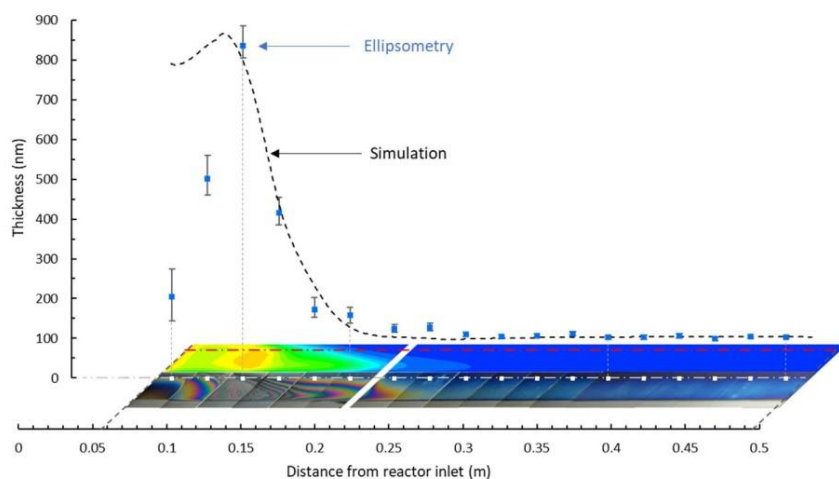


Figure I. 21 : Comparaison de l'épaisseur locale calculée (ligne noire pointillée) à partir des simulations et de l'épaisseur locale expérimentale (carrés bleus) mesurée par ellipsométrie [102]

Pour la même chimie TEOS-O₂/O₃, Diallo et al. [103] ont fourni une description complète et détaillée des films de silice déposés dans la plage de température [400-550°C]. Les dépôts synthétisés sont amorphes, homogènes, non texturés et non poreux dans toute la plage de température de dépôt avec une interface nette et étroite avec le substrat de silicium d'environ 25mm.

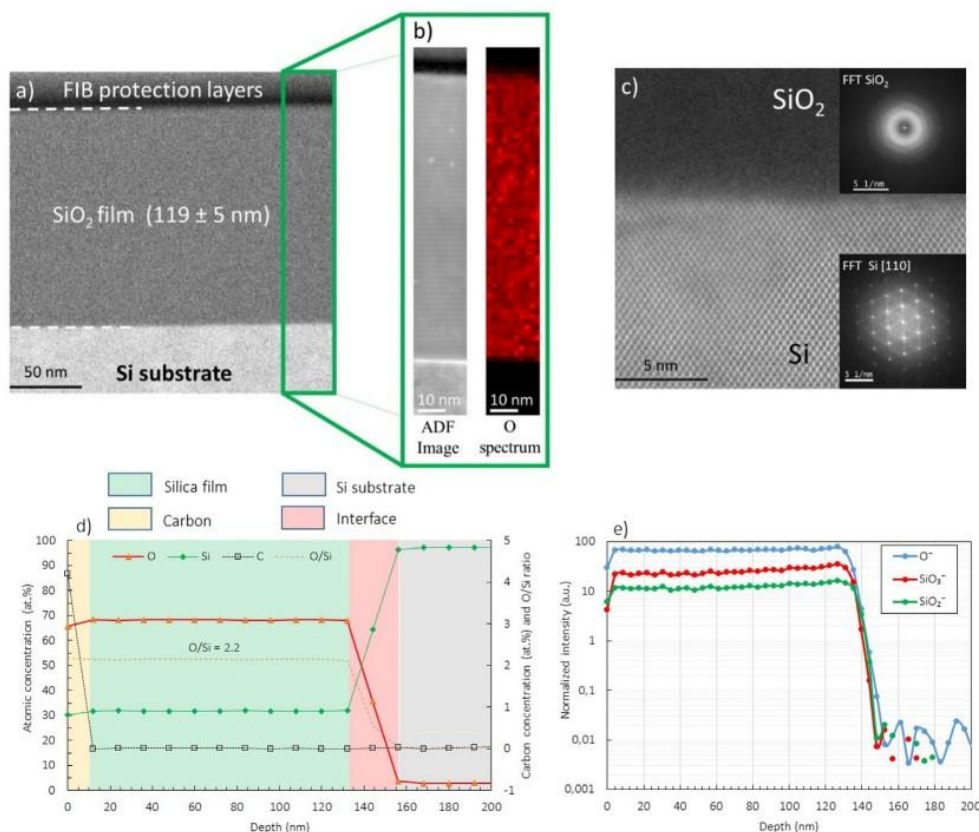


Figure I. 22 : a) Image STEM-HAADF d'un échantillon déposé à 500 °C montrant de haut en bas : les couches de protection FIB (Pt et C), le film de SiO₂ déposé avec l'estimation de l'épaisseur, et le substrat de silicium. b) Image en champ sombre annulaire et spectre correspondant de l'oxygène obtenu par spectroscopie EELS. c) Image STEM-HAADF haute résolution de l'échantillon, incluant la FFT du film de SiO₂ amorphe déposé et du substrat de silicium cristallin orienté selon la direction [110]. d) Profils de concentration de Si, O, C déterminés par XPS et le rapport atomique O/Si correspondant. e) Profils de O⁻, SiO₂⁻ et SiO₃⁻ déterminés par ToF-SIMS. [103]

Les profils XPS donnant la distribution des concentrations atomiques des différents éléments tout le long de l'épaisseur prouvent une légère contamination au carbone sur les premiers 10 nm de l'extrême surface. Dépassant cette bande, une distribution homogène de l'oxygène et du silicium est repérée sur toute l'épaisseur du film donnant une stœchiométrie O/Si de $2,2 \pm 0,1$. Les caractérisations en FTIR montrent la présence d'espèces hydratées sous la forme d'eau moléculaire physisorbée sur le réseau de silice ainsi que des silanols.

L'évolution des spectres FTIR (figure I.23) des films déposés avec la température de dépôt, prouve la dépendance thermique du réseau de silice obtenu. En effet une intensification des bandes vibrationnelles correspondant au réseau de silice, à savoir les bandes TO3, LO3 et TO2 qui apparaissent

dans la région entre 700 et 1300 cm^{-1} a été repérée avec l'augmentation de la température de dépôt, accompagnée d'une réduction de l'intensité des bandes de vibration des espèces hydratés entre 2800 et 3700 cm^{-1} . La bande TO2 notamment témoigne d'une augmentation de la polymérisation.

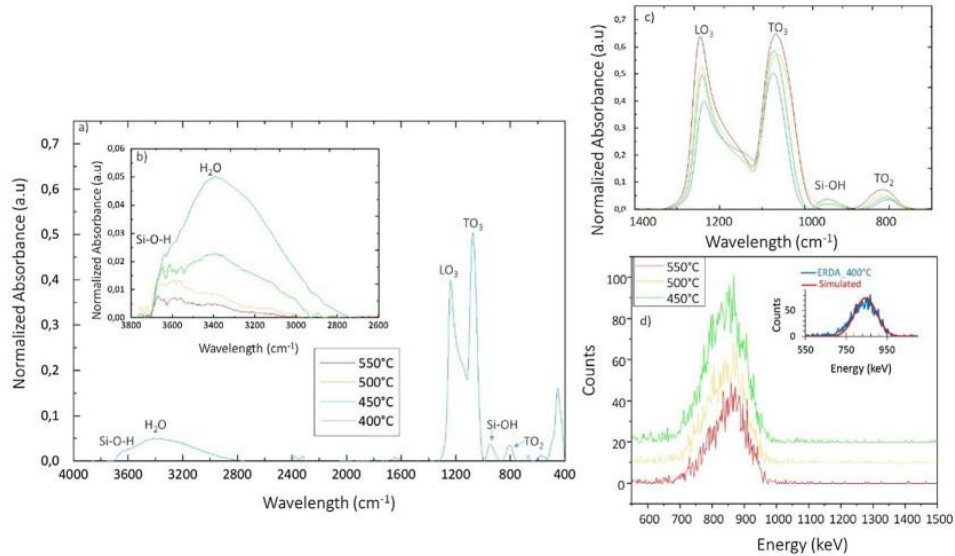
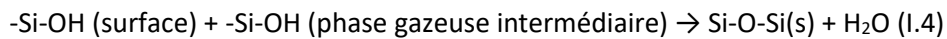


Figure I. 23 : évolution des spectres FTIR des films SiO_2 issus de la chimie $\text{TEOS-O}_2/\text{O}_3$ avec la température de dépôt. [103]

Diallo et al. ont expliqué cette évolution par deux phénomènes couplés de déshydratation et condensation impliquant la réaction (I.4), se produisant à des températures de dépôt plus élevées résultant en un film moins hydraté avec un réseau de silice plus polymérisé.



Cette déshydratation provoque une diminution de la teneur en hydrogène dans les films, révélée par ERDA (figure I.24), elle est aussi à l'origine d'une légère sur-stœchiométrie dans les films élaborés à 500 et 550 °C. les films produits à 400 et 450°C sont par contre sous-stœchiométriques à cause de la présence de liaisons faibles Si-H.

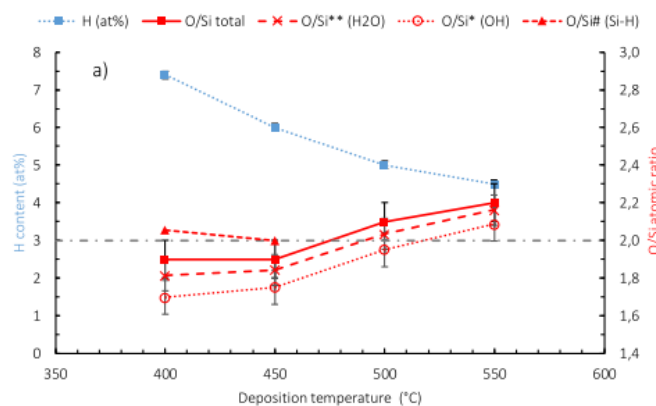


Figure I. 24 : Evolution de la stœchiométrie et du %at H en fonction de la température de dépôt. [103]

Les tests mécaniques de nanoindentation indiquent une stabilité dans le module d'Young et la dureté aux alentours de $64,2 \pm 1,7$ et $7,4 \pm 0,3$ GPa respectivement, quelle que soit la température de dépôt. Selon Diallo et al, cette stabilité est due à la faible teneur de silanol présente dans les films. Par contre, la charge critique de délamination mesurée par nanoscratch augmente avec la température traduisant ainsi une meilleure adhérence des films déposés au-dessus de 450°C. Le test de mouillabilité montre qu'avec l'augmentation de la température de dépôt, l'hydrophilie des surfaces diminue suite à la diminution de la teneur en espèces hydratées.

Dans cette même étude la résistance à la corrosion des films a été testée dans du HF selon le test proposé par Pliskin. La vitesse de corrosion était de 19 Å/s pour le film déposé à 400°C et a chuté pour atteindre 9 Å/s pour celui déposé à 550°C, mettant en évidence la réticulation du réseau aux plus hautes températures de dépôt. Cependant ces valeurs mesurées ne correspondaient pas à celles prévues par l'équation du modèle cinétique proposée par Mitra et Rimstidt [104] et issue de l'étude de monolithes de silice, de valeur 4 Å/s.

$$r \text{ (mol/m}_0^2\text{S)} = 10^{0.48} e^{(-34243/RT)} a_{\text{HF}}^{1.50} a_{\text{H}^+}^{-0.46} \quad \text{Eq I.4}$$

où $10^{-2.37} < a_{\text{HF}} < 10^{1.61}$,

a_{HF} (activité chimique de HF),

$-0.32 < \text{pH} < 4.76$ et $296 < T < 343$ K.

Un recuit de 2h à 550°C a été suffisant pour reproduire ces valeurs indépendamment de la température de dépôt. Les auteurs ont expliqué ceci par le fait que le recuit ultérieur à 550 °C permet d'achever les réactions de condensation et l'élimination en grande partie des espèces hydratées internes et de surface. Il en résulte des films de meilleure qualité structurale et donc plus résistants à la corrosion.

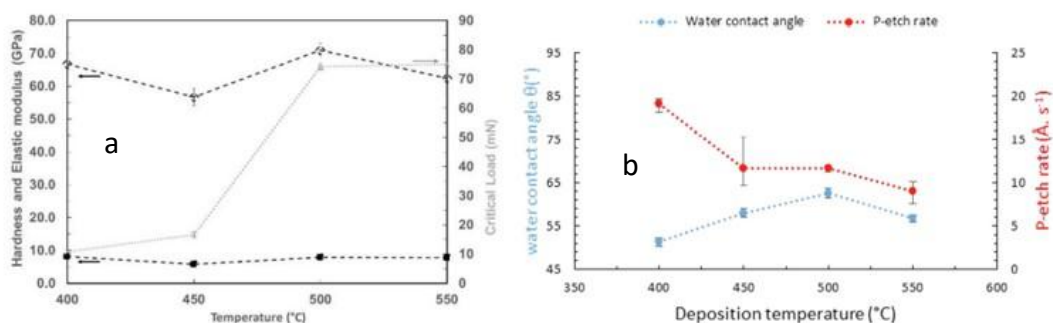


Figure I. 25 : Evolution des propriétés mécaniques (a) et chimiques (vitesse de corrosion et angle de goutte) des films en fonction de la température de dépôt [103]

Enfin l'effet bénéfique de l'introduction de l'ozone dans le gaz réactif a été prouvé en comparant les films déposés à ceux obtenus uniquement sous flux d'oxygène. La comparaison des spectres FTIR correspondant montre que la teneur en H₂O est significativement plus faible pour les films déposés à partir de TEOS/O₂/O₃ où, pour ces films, la surface relative de la bande de 2800 à 4000 cm⁻¹ est réduite par un facteur de 1,5 à 400 °C et de 10 à 550 °C comparés à ceux déposés à partir de TEOS/O₂ comme le montre la figure I.26. En parallèle, l'augmentation de la bande TO2 à 820 cm⁻¹ illustre la polymérisation du réseau associée au processus de condensation.

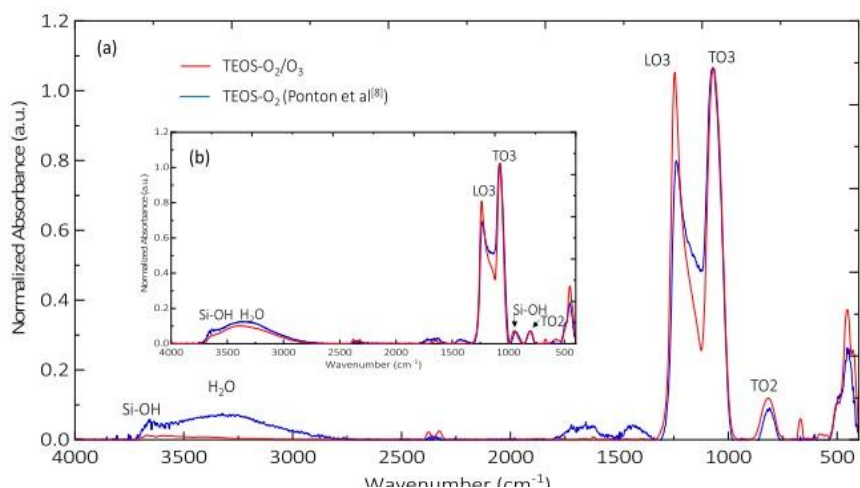


Figure I. 26 : Comparaison des spectres FTIR des films déposés avec TEOS-O₂ et TEOS-O₂-O₃ pour Td de, a : 550 °C et b : 400 °C. [103]

Ces observations prouvent que la participation de O₃ dans le gaz réactif (réactions R4, 5 et 6 du tableau I.4) améliore fortement les mécanismes de déshydratation et de condensation par la formation de liaisons siloxane dans le réseau Si-O-Si. La chimie TEOS/O₂/O₃ pourrait bénéficier également de multiples réactions chimiques homogènes, avec la contribution simultanée de O₂, O₃ ou O[•] à l'oxydation des espèces intermédiaires générées par la décomposition du TEOS.

Un autre procédé CVD innovant assisté par O_2/O_3 pour le dépôt de films à base d'oxyde de silicium et basé sur une chimie à double précurseurs à basse température, a été testé par Topka et son équipe [105] en utilisant le TEOS et le HMDS (hexaméthyldisilazane). Comme les études précédentes, une plage de température de dépôt entre 400 et 550°C a été investiguée. La vitesse de dépôt a été étudiée en premier lieu pour chaque précurseur seul, puis en combinant les deux. Des comportements similaires ont été repérés avec des vitesses de dépôts élevées de l'ordre de 12 à 19 nm/min sur les premiers 80 mm du réacteur. Une chute est ensuite enregistrée entre 80 et 200 mm de l'entrée du réacteur pour atteindre 3, 2 et 4 nm/min respectivement pour les chimie HMDS, TEOS et HMDS + TEOS (figure I.27-a et c). Les auteurs ont expliqué cette chute qui se produit malgré l'augmentation de la température (figure I.27-a, b, c et d) par la consommation rapide du O_3 . Entre 360 et 500 mm la vitesse de dépôt reste stable pour la chimie TEOS mais reprend l'augmentation pour les deux autres voies chimiques grâce à la participation des espèces intermédiaires formées dans la phase gazeuse lors des réactions de dépôt du film.

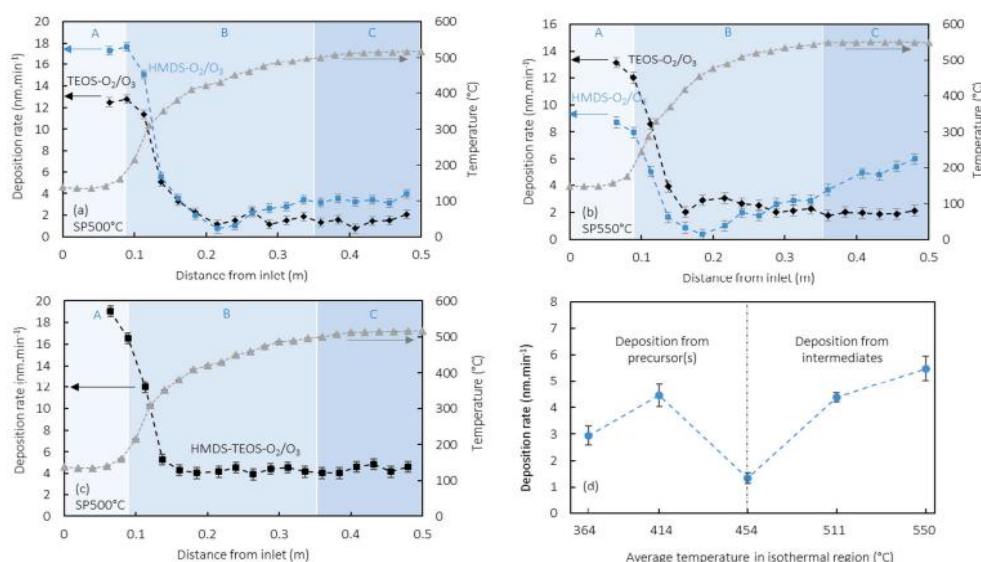


Figure I. 27 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la distance par rapport à l'entrée du réacteur pour des dépôts à partir de réactifs TEOS/ O_2/O_3 et HMDS/ O_2/O_3 (a) : à $T_d=500^\circ C$ et (b) : à $T_d = 550^\circ C$), de TEOS/HMDS/ O_2/O_3 (c). (d) variation de la vitesse de dépôt à double précurseurs TEOS/HMDS/ O_2/O_3 en fonction de la température. [105]

La courbe I.27-d montre la variation de la vitesse de dépôt à partir de la chimie à double précurseur en fonction de la température. Une baisse importante de la vitesse de dépôt à 450°C a été enregistrée qu'on a attribué à une transition globale du mécanisme de dépôt d'un mécanisme gouverné par les précurseurs à un mécanisme gouverné par les espèces intermédiaires formées à l'intérieur du réacteur.

Les caractérisations structurales par infrarouge des films déposés dans la zone isotherme du réacteur, montrent en plus des bandes d'absorptions de la liaison Si-O-Si, des bandes qui correspondent aux

différents modes de vibrations du méthyl notamment à 1278 cm^{-1} (figure I.28): ces bandes disparaissent à partir de la température de dépôt de 500°C ce qui assure que les films déposés au-dessus de cette température ne contiennent pas de carbone car les liaisons Si-CH_3 sont rompues en plus de l'absence de carbone substitué à l'oxygène. Des bandes relatives aux molécules d'eau et de silanol ont aussi été repérées et leur intensité diminue en augmentant la température de dépôt donnant ainsi des films moins hydratés et plus denses, comme attendu. Toujours par infrarouge, la diminution de l'intensité du pic TO4 associé aux groupements Si-O-Si impactés par la présence d'impuretés, des porosités et des défauts structuraux, met en évidence le mécanisme de densification qui prend lieu avec l'augmentation de la température. Toutes ces observations sont illustrées sur la figure I.28.

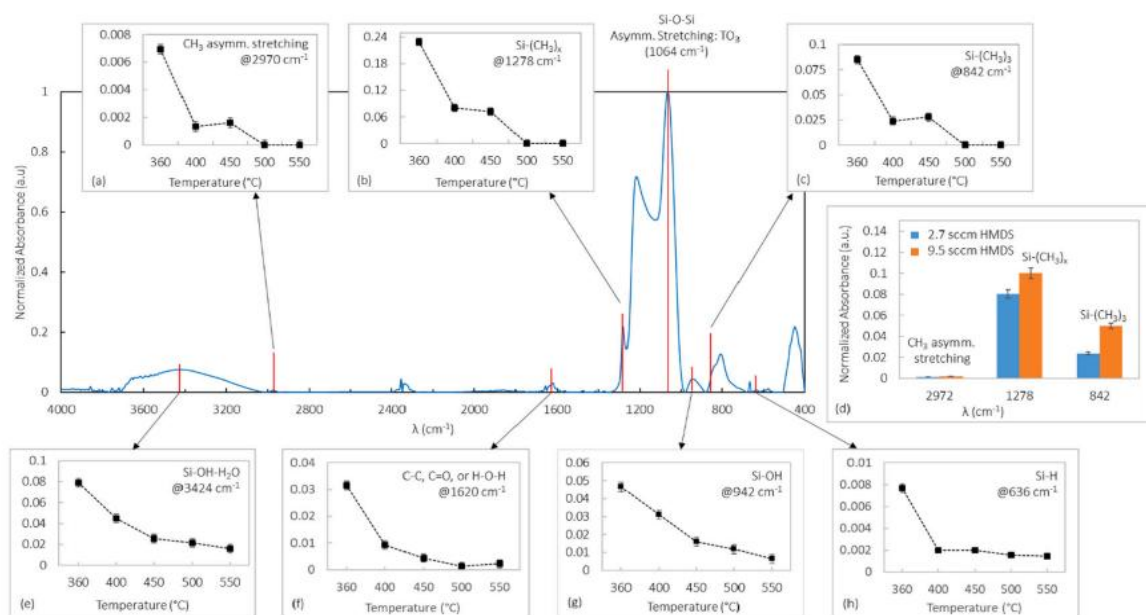


Figure I. 28 : spectre infrarouge d'un film déposé avec les précurseur HMDS-TEOS complété par les courbes donnant les variations des intensités des pics associés aux différentes espèces chimiques rencontrées en fonction de la température de dépôt [105]

Les analyses par IBA confirment les résultats obtenus par infrarouge en mettant en évidence le dépôt de deux types de matériaux suivant la température de dépôt : des films carbonatés en-dessous de 500°C et des films avec 0% de carbone au-dessus. Les films exempts de carbone présentent une faible rugosité, contrairement à ceux qui en contiennent (figure I.29). Par contre une augmentation de la rugosité à 450°C a été observée par AFM (Microscope à Force Atomique), que les auteurs ont expliqué par la transition du mécanisme de dépôt se produisant à cette même température (évoqué plus haut) ce qui résulte en une forte teneur en CH_3 incorporée dans le film.

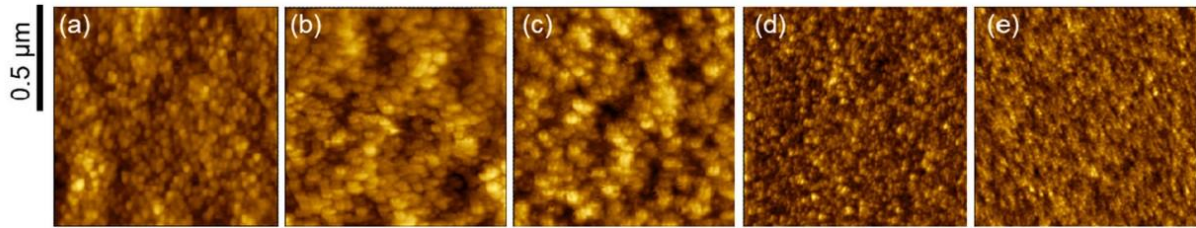


Figure I. 29 : Topographie de surface par AFM et rugosité des films HMDS-TEOS à différentes températures de dépôt. Surface de $1 \mu\text{m}^2$ à 360°C (a), 400°C (b), 450°C (c), 500°C (d) et 550°C (e). [105]

Le module d'Young et la dureté des films déposés à partir de la chimie HMDS-TEOS ont été caractérisés. Le module élastique augmente légèrement avec la température, passant de $25,9 \pm 1,3$ à 360°C, à $32,6 \pm 1,0$ GPa à 500°C, un changement principalement lié à la transition de la nature du matériau de SiO_xCyHz à SiO_x , et à l'augmentation des liaisons Si–O–Si dans le film. La dureté, de $2,9 \pm 0,19$ GPa à 360°C augmente légèrement à $3,1 \pm 0,15$ GPa à 500°C. Malgré la transition du type de matériau de SiO_xCy à SiO_x , les films présentent une dureté presque constante d'environ $3,0 \pm 0,17$ GPa, indépendamment de la température de dépôt du procédé. Un comportement similaire a également été rapporté par Merenkov et al. [106], qui ont réalisé une CVD assistée par laser en utilisant l'hexaméthylsilane, un précurseur similaire au HMDS, et ont mesuré une valeur de dureté de 9 ± 2 GPa, qui est restée constante avec la température. Leur valeur est cependant bien plus élevée que celle mesurée dans le travail de Topka et al, certainement en raison de la gamme de température beaucoup plus élevée qu'ils ont étudiée (1210–1510 °C). Il est possible que pour des plages thermiques réduites, les valeurs de dureté varient peu, et soient probablement plus liées au procédé lui-même ou à la chimie du précurseur.

La nanoindentation est une méthode largement utilisée pour évaluer les propriétés mécaniques des matériaux massifs ainsi que des films. Cependant, l'application de la nanoindentation aux films minces est complexe, car les propriétés mesurées sont influencées par les caractéristiques combinées du film et du substrat, et varient en fonction de la profondeur d'indentation. Puyo et al. [107] se sont focalisés sur la caractérisation des propriétés mécaniques des films issus des deux chimies TEOS ou HMDS + TEOS assistées par O_2/O_3 , en particulier les modules élastiques associés à la dureté (H) et le module d'Young (E). Le travail avait pour objectif de remonter aux valeurs intrinsèques des propriétés mécaniques des couches déposées en éliminant complètement la contribution du substrat, ce qui est un enjeu important dans le domaine de films minces. Pour cela, des expériences d'indentation statique et dynamique et des modèles analytiques et empiriques ont été associés pour calculer des valeurs plus précises du module de Young et de la dureté pour des échantillons ayant des épaisseurs variables allant de 60 à 700 nm. Au total 9 modèles de la littérature ont été testés mais seuls les modèles de Bec [108], [109] et de Song-Pharr [110], [111] ont été retenus pour la détermination des valeurs intrinsèques des

modules d'Young des films, noté E_f et le modèle de Korsunsky [112], [113], [114] pour le calcul de la dureté intrinsèque de la couche notée H_f , comme le montre la figure I.30.

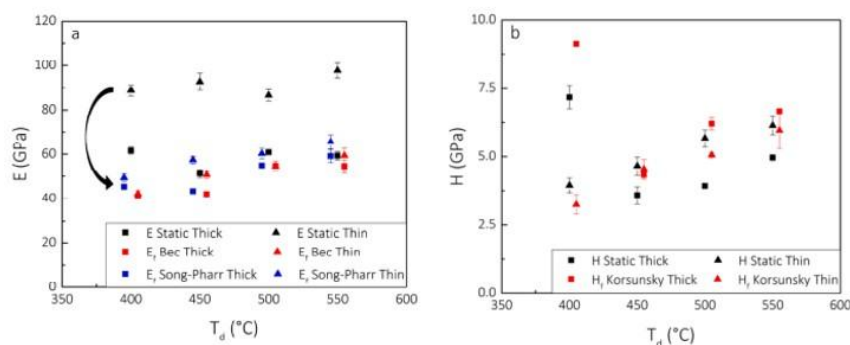


Figure I. 30 : Comparaison de (a) E expérimental avec E_f calculé à partir du modèle, et (b) H expérimental avec H_f calculé à partir du modèle pour des films épais et minces obtenus à partir de la chimie HMDS en fonction de T_d (pour plus de clarté, les données calculées avec le modèle de Song-Pharr ont été décalées de -5°C et les données calculées avec les modèles de Bec et Korsunsky ont été décalées de $+5^\circ\text{C}$)[107]

La comparaison entre E mesuré et E_f , valeur intrinsèque du film calculé, a souligné la sensibilité du module d'Young à la contribution du substrat, comme généralement attendu, même pour les films les plus épais. Pour les films les plus minces (avec une épaisseur typique inférieure à 120 nm), la prise en compte de E_f calculé au lieu de E est essentielle, étant donné que des valeurs extrêmement élevées et irréalistes de E ont été trouvées pour les films les plus minces, jusqu'à 98 ± 3 GPa pour un film TEOS déposé à 550°C ayant une épaisseur de 95 nm, et 95 ± 2 GPa pour un HMDS déposé à 550°C ayant une épaisseur de 103 nm. H et H_f présentaient des différences plus petites, signe de l'influence limitée du substrat sur la dureté.

L'utilisation de E_f et H_f au lieu de E et H a aussi permis de faciliter la corrélation avec la composition chimique précédemment caractérisée dans le cadre de ce projet ANR et l'organisation structurale des échantillons de TEOS et de HMDS : une telle corrélation est beaucoup plus compliquée à observer en ne considérant que l'indentation statique, car l'influence plus importante du substrat a un effet d'aplatissement sur les données obtenues. La cohérence des valeurs trouvées pour des films de différentes épaisseurs et obtenus à partir de divers précurseurs avec les valeurs basées sur la littérature prouve la fiabilité de la méthode.

Le dépôt de films minces d'oxynitride de silicium à des températures relativement basses était l'un des objectifs majeurs de ce projet ANR. Les chimies CVD souvent utilisées pour former des films minces de SiOxNy impliquent classiquement des précurseurs de silane ou de chlorosilane (annexe 1), souvent mélangés à du NH_3 et N_2O . Ces procédés fonctionnent à des températures de dépôt supérieures à 700°C , ce qui limite fortement leur application sur des substrats sensibles à la chaleur comme le verre par exemple. Une voie chimique innovante pour le dépôt de SiOxNy à des

températures basses aux alentours de 600-650°C a été étudiée durant ce projet ANR. Elle consiste à utiliser un mélange d'O₂ et de tris(dimethylsilyl)amine de formule (N(SiHMe₂)₃ communément appelé TDMSA dont la molécule est schématisée Figure I. 31.

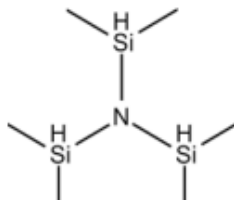


Figure I. 32 : molécule de Tris(diméthylsilyl)amine (TDMSA)

En 2022, Topka et al. [115] ont mis au point un nouveau modèle cinétique qui permet une compréhension approfondie du processus de dépôt. Pour cela, des caractérisations chimiques des films déposés à diverses températures pour différents débits d'O₂ ont été réalisées en plus des analyses de la composition de la phase gazeuse à la sortie du réacteur. Ces données ont été combinées à des modélisations numériques par CFD afin d'atteindre le modèle cinétique. Cette approche intégrée a permis d'obtenir des informations précieuses sur les mécanismes sous-jacents du dépôt.

Les résultats expérimentaux ont montré que, comme pour la chimie TEOS-O₂/O₃, une zone isotherme où la température de dépôt est atteinte, s'établit entre 360 et 500 mm de l'entrée du réacteur. Des expériences à des températures de dépôt variables ont montré la forte dépendance du procédé à la température, la vitesse de dépôt passant de 0,39 nm/min à 625°C à 0,64 nm/min à 650°C. L'influence de l'oxygène a aussi été investiguée en réalisant des expériences à 650°C avec différents flux d'O₂ allant de 0,3 sccm à 1,2 sccm. Ce dernier semble être un facteur clé pour augmenter la vitesse de dépôt avec une vitesse maximale de 0,83 nm/min enregistrée pour un débit d'O₂ de 1,2 sccm comme le montre la figure I.33-a. Indépendamment du débit utilisé, une fois que la vitesse de dépôt maximale est atteinte, celle-ci diminue ensuite en raison d'un effet d'épuisement de l'O₂ ou des espèces contenant de l'oxygène qui participent à la formation du film. Ainsi, tous les profils de vitesse de dépôt présentent une forme en cloche.

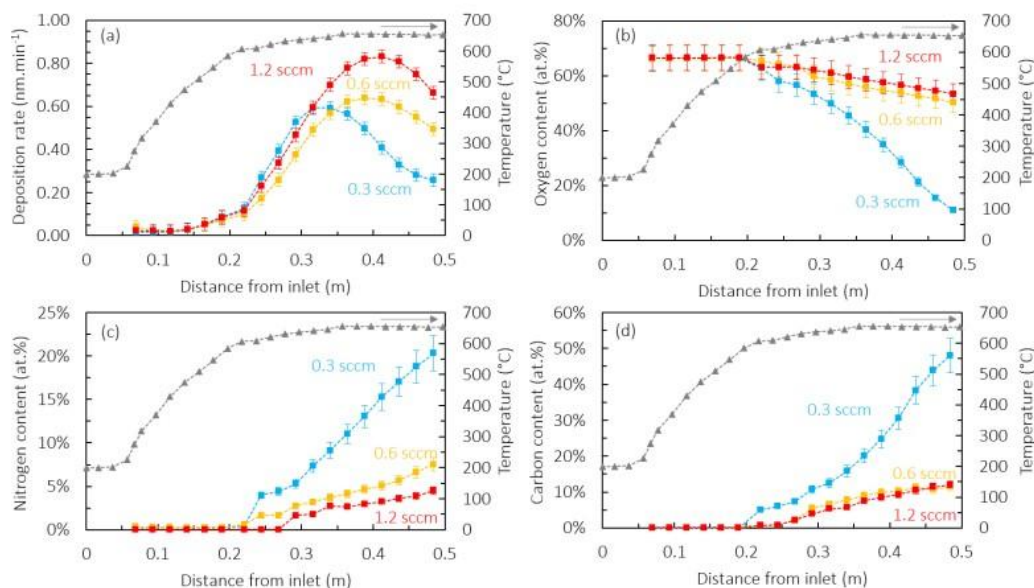


Figure 1.33 : Synthèse de films minces SiOxNy par la chimie TDMSA : influence du débit d'O₂ sur la vitesse de dépôt moyen (a), la teneur en oxygène du film (b), la teneur en azote (c) et la teneur en carbone (d) pour les expériences réalisées à une température de dépôt de 650°C. [115]

Du point de vue de la composition chimique, les caractérisations par les techniques IBA des films déposés ont montré que les teneurs maximales en azote sont observées en extrémité du réacteur là où l'oxygène commence à s'épuiser. Cela peut révéler un comportement compétitif entre l'incorporation de l'oxygène et de l'azote, avec des valeurs élevées allant jusqu'à 20,3 at.% d'azote pour 0,3 sccm d'O₂, diminuant progressivement à un maximum de 7,5 at.% et 4,5 at.% pour 0,6 et 1,2 sccm d'O₂, respectivement. L'évolution de la teneur en carbone, illustrée figure 1.33-(d), montre des tendances similaires à celles de l'azote. Une teneur maximale en carbone de 48,0 at.% est constatée pour 0,3 sccm d'O₂, diminuant à 12,0 at.% lorsque 1,2 sccm d'O₂ est utilisé. Alors que les auteurs décrivent de films d'oxynitride de silicium, il apparaît que de telles quantités de carbone ne peuvent pas être occultées. Nous retiendrons ici une description très discriminante pour l'élément carbone qui est présent parfois en quantités plus importantes que celles de l'oxygène et de l'azote.

L'analyse de la composition du gaz en sortie de réacteur par une combinaison chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), résonance magnétique nucléaire (RMN) et résonance paramagnétique électronique (RPE) a révélé la présence d'une espèce radicalaire associée au silicium qui est produite indépendamment du débit d'O₂ appliqué, ou de la température de dépôt. Ce composé a été identifié comme étant Me₂HSi°, noté Si_INT et qui provient de la dissociation homolytique* du TDMSA au niveau d'une liaison Si-N, une dissociation qui produit Si_INT et un radical associé à l'azote, (Me₂HSi)₂N° noté N_INT. Cette dissociation a été adoptée par Topka et al comme la première réaction du modèle. Les produits de cette réaction sont considérés comme les

* la rupture d'une liaison covalente en deux fragments, chacun retenant l'un des deux électrons du doublet d'électrons liants, pour former deux radicaux.

principaux réactifs qui participent aux réactions ultérieures du modèle proposé. En tout 8 réactions ont été proposées, 5 se produisant en phase gazeuse et 3 à la surface du substrat participant directement au dépôt du film. Elles sont toutes énumérées dans le tableau I.5

Tableau I. 5 : Modèle cinétique : réactions menant au dépôt de films SiOxNy via la chimie TDMSA ainsi que les constantes cinétiques [115] (bp fait référence aux sous-produits de réactions et INT pour espèce intermédiaire)

Reaction		Rate law	Kinetic constants
Volumetric Reactions (kmol.m ⁻³ .s ⁻¹)			
V1	$TDMSA \rightarrow Si_INT + N_INT$	$k_1[TDMSA]$	$k_1 = 1.68 \times 10^{14} \times \exp\left(-\frac{29954.1}{T(K)}\right)$
V2	$4 Si_INT + 2 O_2 \rightarrow siloxane + bp$	$k_2[Si_INT]^a[O_2]^b$ $a = 0.50, b = 1.00$	$k_2 = 1.98 \times 10^{14} \times \exp\left(-\frac{25201.1}{T(K)}\right)$
V3	$N_INT + O_2 \rightarrow N_INT2 + Si_INT + bp$	$k_3[N_INT]^a[O_2]^b$ $a = 0.80, b = 0.85$	$k_3 = 2.96 \times 10^{18} \times \exp\left(-\frac{29808.7}{T(K)}\right)$
V4	$N_INT + O_2 \rightarrow silanamine + bp$	$k_4[N_INT]^a[O_2]^b$ $a = 0.45, b = 1.26$	$k_4 = 2.96 \times 10^{20} \times \exp\left(-\frac{32334.4}{T(K)}\right)$
V5	$N_INT2 \rightarrow bp$	$k_5[N_INT2]$	$k_5 = 6.276 \times 10^{28} \times \exp\left(-\frac{59575.2}{T(K)}\right)$
Surface Reactions (kmol.m ⁻² .s ⁻¹)			
S1	$Si_INT + O_2 \rightarrow SiO_2 + bp$	$k_{s1}[Si_INT]_s^a[O_2]_s^b$ $a = 0.40, b = 0.37$	$k_{s1} = 7.25 \times 10^{-2} \times \exp\left(-\frac{7598.5}{T_s(K)}\right)$
S2	$4 N_INT \rightarrow Si_3N_4 + bp$	$k_{s2}[N_INT]_s^a$ $a = 0.70$	$k_{s2} = 6.27 \times 10^6 \times \exp\left(-\frac{29080.4}{T_s(K)}\right)$
S3	$4 N_INT2 \rightarrow Si_3N_4C_{12} + bp$	$k_{s3}[N_INT2]_s^a$ $a = 0.50$	$k_{s3} = 8.61 \times 10^6 \times \exp\left(-\frac{29065.5}{T_s(K)}\right)$

Où V1 représente la décomposition du TDMSA, V2 et V3 représentent la consommation des intermédiaires Si_INT et N_INT par réaction avec O₂, ainsi que la formation d'un deuxième sous-produit radicalaire à base d'azote. Ce dernier est consommé selon la réaction V5. Le modèle de processus de dépôt a été défini comme une formation simultanée de SiO₂, Si₃N₄ et Si₃N₄C₁₂, supposément distribués de manière homogène vers la formation d'un matériau global carboné SiOxNy, suivant les trois réactions de surface S1, S2 et S3. Le modèle développé est valable pour de faibles débits d'O₂ (jusqu'à 1,2 sccm) et il est non seulement capable de prédire les vitesses de dépôt locales, mais il fournit également des estimations générales des profils de composition des films en Si, O, N et C pour un matériau SiOxNyCz avec des teneurs non négligeables en carbone comme le montre la figure I.34.

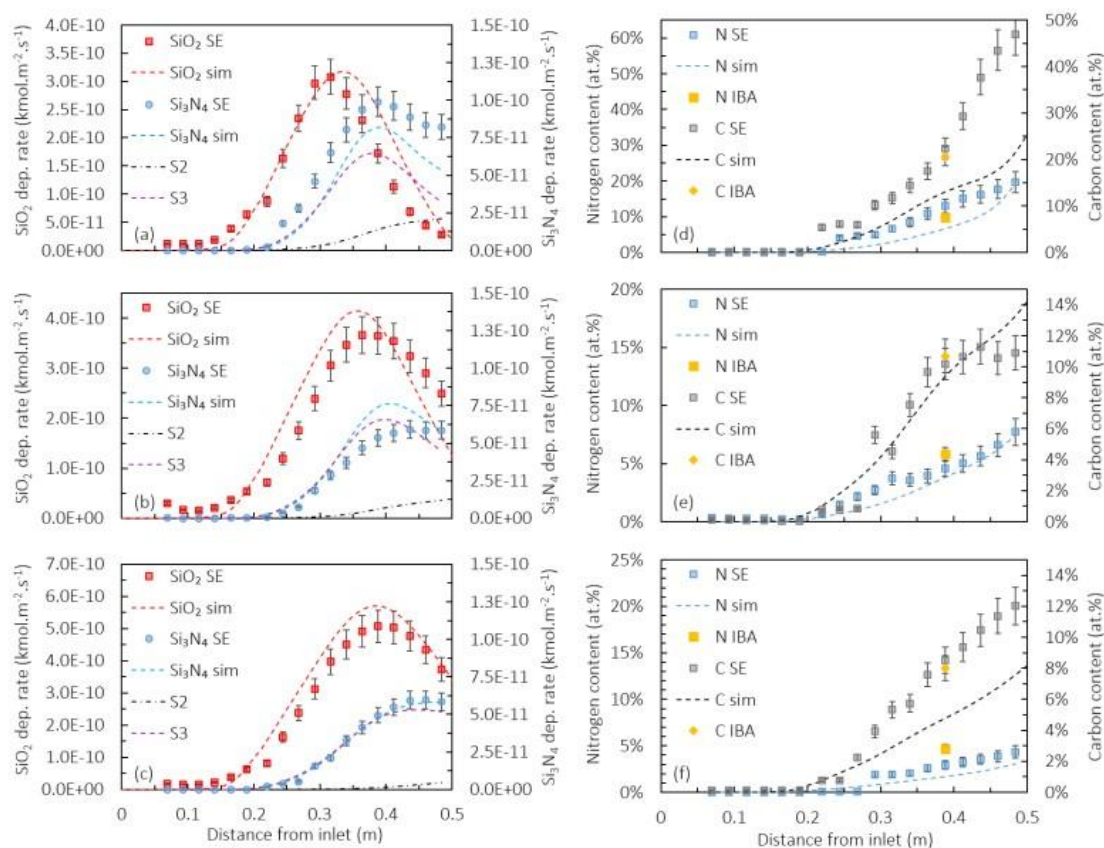


Figure I. 34 : Comparaison des vitesses de dépôt locales simulées 'sim' (lignes pointillées) et expérimentales 'SE' (symboles pleins) déduites de mesures par ellipsométrie de SiO_2 et de Si_3N_4 total pour 0,3 (a), 0,6 (b) et 1,2 sccm d' O_2 (c), ainsi que la contribution des réactions de surface S2 et S3 à la vitesse de dépôt totale de Si_3N_4 . Comparaison de la composition locale en C et N entre les simulations et les valeurs expérimentales pour 0,3 (d), 0,6 (e) et 1,2 sccm d' O_2 (f). Les points jaunes montrent la composition en C et N mesurée par des analyses par faisceaux d'ions IBA sur l'échantillon de même position de chaque série. [115]

Les films produits sont hydratés, avec de l'hydrogène impliqué dans les groupes Si-OH, mais aussi CH_3 , CH_x , et N-H, comme révélé par FT-IR [116]. Les films sont amorphes, globalement décrits comme un réseau de SiO_xN_y , parfois enrichi localement en C et N. Selon Topka et al, le caractère organique du carbone incorporé est dominant car un faible pourcentage de configurations Si-C a été révélé par XPS, négligeant ainsi le rôle du carbone dans toute amélioration de la qualité des films qu'elle soit mécanique ou chimique. La configuration électronique a révélé un changement dans l'état de liaison des atomes en fonction des conditions du procédé. Principalement, un passage de Si-N-H₂ et Si-O-N-Si₂ vers N-Si₃ a été mis en évidence avec la diminution du débit d' O_2 , indiquant une évolution vers un modèle de mélange aléatoire (Random Mixture Model: RMM), configuration caractérisée par des phases oxyde et nitrure associées de manière aléatoire et homogène. L'évolution de diverses propriétés des films rend compte de cette transition dans la structure du réseau. Une augmentation de la teneur en azote a entraîné une région de transition facilement observable dans la plage de 3 à 5,5 at.% N, dans laquelle les propriétés des matériaux suivent des tendances non linéaires. La dureté et l'élasticité sont de l'ordre de 4,8 et 53 GPa respectivement, la vitesse de corrosion a atteint les 74,6

Å/s selon le test particulièrement corrosif BOE (de Buffered Oxide Etchant pratiqué à l'aide d'une solution consistant en 6 parts de NH_4F (40 % en masse) et 1 part de HF (49 % en masse) pour une immersion de 30 à 60s). Au-delà de 5,5 à 7 at % N, la dureté du film et le module d'Young adoptent des comportements linéaires et semblent converger vers des valeurs constantes de 7 et 70 GPa respectivement. D'autres propriétés, en revanche, telles que l'adhérence du film, établie par la charge critique du test de nanoscratch, présentent une augmentation spectaculaire au-delà de 7 at %N. Les films de SiOxNy produits ont montré une excellente résistance à la corrosion selon le même test de BOE, avec des vitesses de corrosion très faibles de l'ordre de 0,1 Å/s notés pour des films contenant plus de 7 at. % N. Dans leur étude, les auteurs suggèrent que le carbone incorporé se trouve principalement dans des environnements organiques, tels que les groupes méthyle ($-\text{CH}_3$). Comme on l'a déjà souligné, cela exclue donc ce carbone de la structure amorphe du matériau et minimise voire supprime son impact potentiel sur les propriétés mécaniques et la résistance chimique. Cependant, cette interprétation devra être ré-examinée de manière critique. En effet, une analyse comparative [cette thèse] des spectres FTIR des films TDMSA avec ceux de films de carbure de silicium (PVD A) légèrement oxydés et d'oxycarbonitride de silicium (PVD B) déposés par pulvérisation magnétron assistée par plasma, illustrée dans la figure I.35, révèle une très faible teneur en groupes méthyle dans le film TDMSA (TD11). Ce constat indique qu'une fraction significative du carbone est intégrée dans le réseau amorphe, contribuant ainsi à la formation de films d'oxycarbonitride de silicium. Cette participation du carbone à la structure du réseau suggère une influence potentielle sur les propriétés fonctionnelles du matériau, telles que l'amélioration de sa résistance mécanique et chimique.

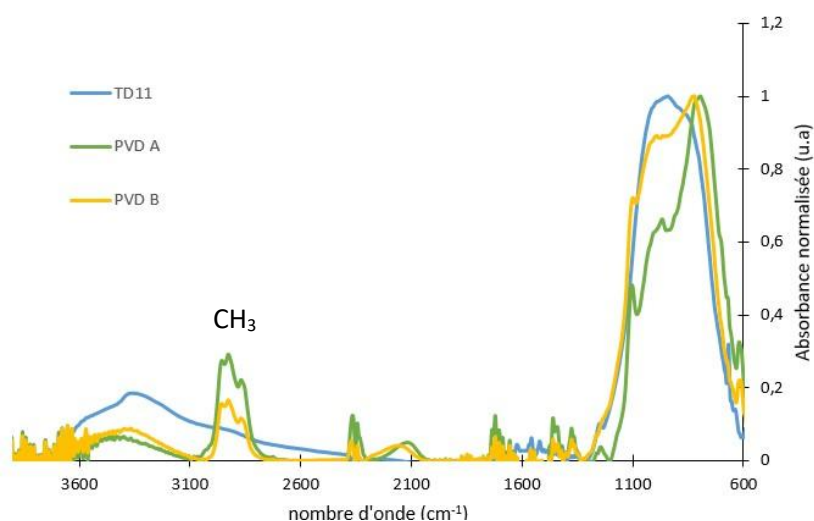


Figure I. 35 : comparaison des spectres FTIR d'un film TDMSA (TD11), carbure de silicium (PVD A) légèrement oxydé et oxycarbonitride de silicium (PVD B) déposés par pulvérisation magnétron assistée par plasma [thèse F. Inoubli]

Des essais de dépôt de films SiOxNy avec injection d'ammoniac dans le gaz réactif ont également été réalisés dans le cadre du projet Healthyglass. Il s'avère que NH_3 n'a aucune influence,

ni sur l'incorporation d'azote ni sur la vitesse de dépôt qui restent inchangés avec et sans ammoniac. Cependant, il semble qu'un effet inhibiteur existe vis-à-vis de l'incorporation du carbone, car le pourcentage atomique de C a été réduit de quatre fois approximativement en passant de 0 à 40 sccm de NH_3 . La figure I.36 illustre ces résultats.

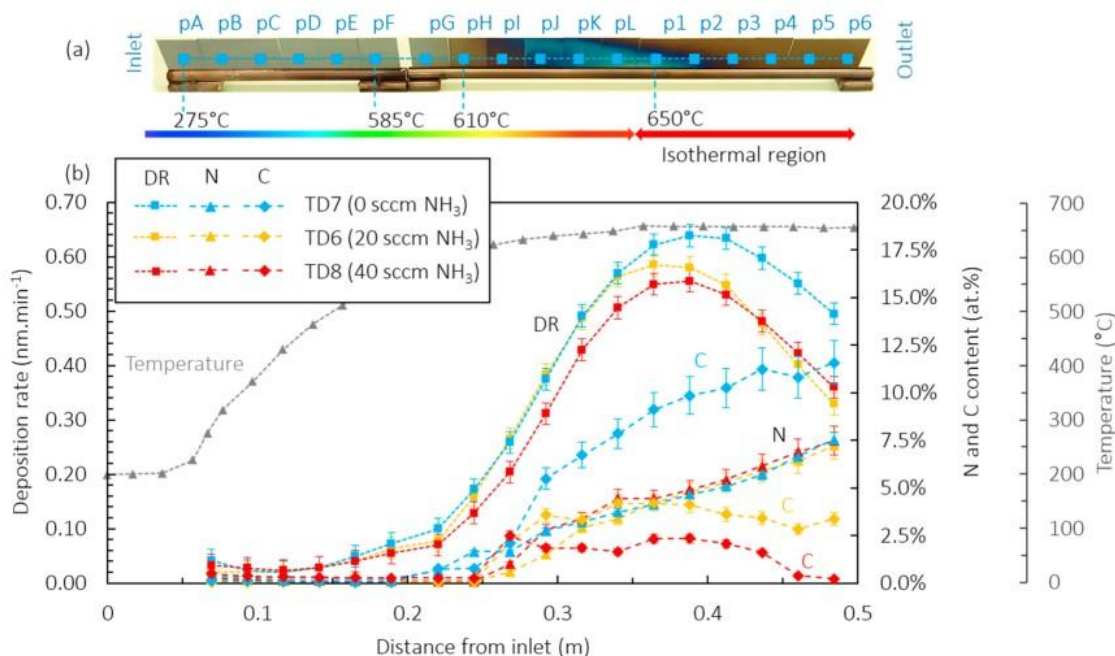


Figure I. 36 : évolution de la vitesse de dépôt (DR) et des concentrations atomiques des différents éléments du film selon le débit de NH_3 [116]

Ces films déposés à partir du précurseur TDMSA présentent des caractéristiques globalement très satisfaisantes et un excellent comportement aux tests courts de corrosion BOE. Cependant leur potentielle application sur des flacons de verre de pharmacie reste contraignante compte-tenu de la température de dépôt (650°C) encore relativement haute. Il y a donc une forte attente pour une voie chimique innovante fonctionnant en-dessous de 580 °C, température de transition vitreuse des flacons de type I, pour garantir l'intégrité dimensionnelle du récipient en verre. Pour cela une nouvelle molécule [117] développée par Air Liquide a été exploitée comme précurseur pour déposer des films SiO_xN_y à des températures plus basses. Il s'agit du N,N-bis(1-méthylethyl)-N',N'-disilyl-silanediamine (BMDSD) dont la structure chimique est illustrée par la figure I.37.

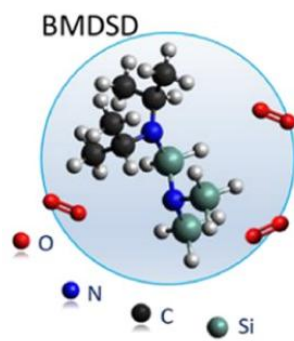


Figure I. 37 : structure chimique du précurseur BMDSD, les atomes d'hydrogène sont schématisés en gris [117]

Cette molécule se distingue de celle de TDMSA par le remplacement des ligands méthyle sur les atomes de silicium par des substituants hydrogène et amine. Cela limite, d'une part les quantités de carbone incorporées dans les films, d'autre part, le nombre de substituants amine stabilisants, et confère par la suite une réactivité plus élevée de la molécule comparée aux chimies de type aminosilane $\text{SiH}_x(\text{NR}_2)_{4-x}$ avec de faibles valeurs de x . Cette réactivité accrue est due à la plus grande réactivité de la liaison Si-N lorsque la molécule n'est pas stériquement encombrée par les multiples chaînes alkylamine ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{N}-\text{H}_2$). En outre, la force de liaison Si-H plus faible par rapport aux liaisons Si-N et Si-C favorise également cette réactivité. En conséquence, cette réactivité pourra donc se manifester à des températures plus basses permettant le dépôt de SiOxNy sur des substrats thermiquement sensibles. Les expériences préliminaires de dépôt de films planaires à quatre températures différentes de 550, 580, 625 et 650°C ont révélé la dépendance thermique de la vitesse de dépôt et de l'incorporation de l'azote dans les films, qui augmentent simultanément avec la température. Des vitesses maximales de 10,3 - 8,8 - 6,1 et 3,2 nm/min ont été observées respectivement à 650, 625, 580 et 550°C (figure I.38-A, B). Une tendance similaire a été observée pour l'incorporation d'azote, passant d'environ 15% à 650°C à 6,4% à 550°C. Un chevauchement est observé entre la plupart des valeurs pour 580 et 550 °C, bien que des différences nettes dans leur vitesse de dépôt respective (illustrées dans la Figure I.38) indiquent qu'à ces deux températures, le dépôt et l'incorporation du Si-N se produisent à travers les mêmes espèces intermédiaires. Au-dessus de 580 °C, et surtout à 650 °C, le mécanisme de dépôt semble changer en raison de la décomposition du BMDSD, et l'intervention de multiples espèces intermédiaires présentant des rapports atomiques N/Si plus élevés. Il est à noter qu'à toutes les températures étudiées, le processus de dépôt débute à partir de 510°C et l'incorporation de l'azote commence à partir de 520°C ce qui est compatible au dépôt sur verre.

L'impact du débit d'oxygène a également été étudié à une température de dépôt fixe de 550 °C, avec un débit de BMDSD de 2 sccm et des débits d' O_2 variant de 0 à 0,6 sccm (figure I.38-C, D). En l'absence d' O_2 , une vitesse de dépôt maximale de 2,0 nm/min est observée. Cette valeur augmente à 2,7 et 3,1

nm/min pour des débits de O_2 de 0,3 et 0,6 sccm respectivement, illustrant l'action favorable de l'oxygène. La formation de $SiOxNy$ est observée même en l'absence d'apport d' O_2 (débit de 0 sccm), indiquant que le précurseur BMDSD peut se dissocier et conduire au dépôt sous la seule action de la température. L'effet du débit O_2 sur l'incorporation de l'azote est présenté Figure I.38-D. On peut noter que l'azote est incorporé quelles que soient les conditions expérimentales. Comme dans la première analyse paramétrique, la teneur maximale en N est observée sur le dernier échantillon de chaque série (l'extrémité de la zone isotherme), avec 6,1 at.% N pour un débit O_2 de 0,6 sccm. Cette valeur augmente à 7,9 at.% N et 21,9 at.% N pour des débits O_2 de 0,3 et 0 sccm, respectivement. Ces résultats illustrent clairement le comportement compétitif, déjà observé avec la chimie TDMSA, de l'incorporation de l'oxygène et de l'azote, avec une nitruration du film favorisée pour des apports d'oxygène plus faibles.

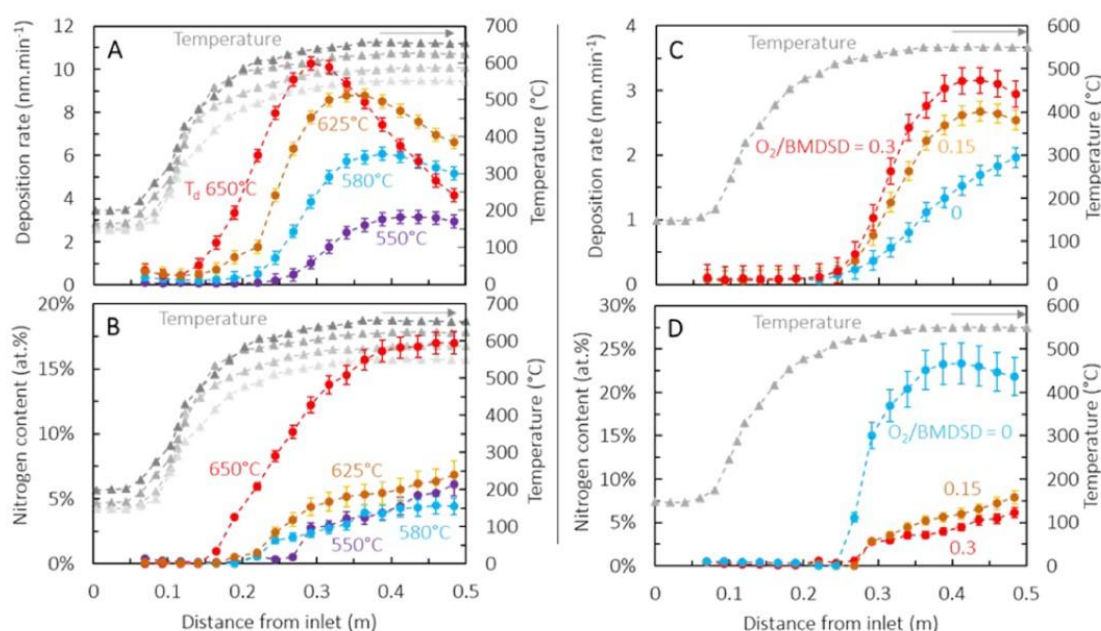


Figure I. 38 : Analyse paramétrique du dépôt de films $SiOxNy$ par le précurseur BMDSD. (A) Vitesse de dépôt et (B) concentration atomique en azote dans les films $SiOxNy$ produits à différentes T_d , avec un débit O_2 de 0,6. Les profils de température dans le réacteur sont indiqués en gris, du plus clair au plus foncé correspondant aux T_d les plus basses jusqu'aux plus élevées. (C) vitesse de dépôt et (D) concentration atomique en azote pour les films $SiOxNy$ produits avec des débits d' O_2 variables, à $T_d = 550^\circ C$. Le profil de température à $T_d = 550^\circ C$ est représenté en gris. Les quatre diagrammes sont présentés en fonction de la distance depuis l'entrée du réacteur. [117]

Comme il a été évoqué plus haut, des films déposés à basse température ($550^\circ C$) exempt d'azote, obtenus à partir des voies CVD TEOS et HMDS présentent des vitesses de corrosion élevées par l'acide fluorhydrique (BOE) de l'ordre de 6 à 9 nm/s. Pour les films $SiOxNy$ à 4,5 at. % N, Topka et al. ont remarqué qu'une augmentation de la température de dépôt de 580 à $625^\circ C$ entraîne une diminution de la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique, passant de 5,7 à 1,4 nm/s. L'augmentation de la teneur en azote à une T_d fixe de $550^\circ C$ entraîne une diminution significative de la vitesse d'attaque

par l'acide fluorhydrique, devenant presque nulle pour une teneur en azote de 23,5 % atomique. Et enfin pour une concentration atomique modérée en azote, une augmentation de 4 à 8 % dans le réseau silicaté entraîne une baisse marquée de la vitesse d'attaque par l'acide fluorhydrique, passant de 6 à 0,5 nm/s. Il est crucial de noter ici que pour les mêmes concentrations atomiques en azote inférieures à 10 at.%, des films produits par la chimie TDMSA, présentent toujours des valeurs de vitesse de corrosion bien meilleures que celles obtenues pour des films déposés à partir de BMDSD. A des concentrations plus élevées d'azote, les vitesses convergent vers des valeurs très proches. Ceci peut être dû à la différence de température de dépôt (650°C pour TDMSA contre 550°C pour BMDSD) mais l'impact de la composition élémentaire et de la structure des films ne doit pas être négligé. C'est un sujet qui sera largement développé dans ce manuscrit. Le module d'Young et la dureté des films BMDSD ont été caractérisés, mettant en évidence une évolution en fonction de la teneur en azote. En effet, deux régimes distincts ont été observés en-dessous et au-dessus de 12 at % N. Dans le premier régime, les valeurs sont relativement basses : le module d'Young est d'environ $48,0 \pm 2,1$ GPa et la dureté est d'environ $4,0 \pm 0,1$ GPa. En revanche, dans le second régime, les valeurs augmentent significativement : le module d'Young atteint environ $93,6 \pm 5,1$ GPa et la dureté $11,6 \pm 0,2$ GPa.

En se basant sur l'étude des films par IR et XPS en fonction du taux d'azote, Topka et al, constatent que pour des concentrations élevées en azote, les contributions Si-Nx, Si-Ox-Cx et O-N-Si2 coexistent avec des liaisons Si-O et Si-N. Cependant, pour des teneurs plus faibles, la contribution mixte O-N-Si-O semble être préférée. Selon Behrens et al. [118] deux modèles structuraux de SiOxNy sont envisageables. Le modèle de mélange aléatoire (RMM) qui est caractérisé par un mélange de phases SiO₂ et Si₃N₄ distribuées de manière aléatoire, conduisant macroscopiquement à un matériau amorphe SiOxNy. Cette distribution a été attribuée par Topka et al aux films ayant des taux d'azote élevés. En revanche, pour des teneurs en azote plus faibles, c'est plutôt le modèle de liaison aléatoire (Random Binding Model: RBM) qui a été retenu avec cinq configurations tétraédriques différentes Si-O_{4-x}-N_x, avec x variant de 0 à 4 aboutissant à un réseau homogène O-Si-N [118], [119].

La structure des films BMDSD a été étudiée par dynamique moléculaire (MD) et calcul DFT pour permettre d'accéder à des informations difficiles à obtenir par des expériences, telles que la coordinence, la taille des anneaux et leur composition atomique. Quatre modèles ont été analysés allant d'une silice pure à un réseau avec 12 at.% d'azote en substitution avec l'oxygène. Les résultats montrent que la majorité des atomes sont coordonnés de manière respectivement binaire (2), ternaire (3), et quaternaire (4) pour les atomes d'oxygène, d'azote et de silicium, et aucune unité SiO₀N₄ n'a été observée quelle que soit la teneur d'azote. La présence de SiO₃N₁ augmente avec l'incorporation d'azote et devient la configuration prédominante à 12 % atomique de N. La longueur de la liaison Si-O

diminue un peu avec l'augmentation de la teneur en azote tandis que la liaison Si-N est peu affectée, ce qui indique que l'augmentation des contraintes structurales avec une incorporation accrue d'azote dans le réseau n'entraîne pas de modification significative dans la distribution des longueurs de liaison entre le silicium et les ligands (N ou O). L'ajout d'azote dans la structure se traduit par la diminution de la taille des anneaux et par l'augmentation de la concentration en azote dans les anneaux les plus petits. Il a également été montré que le modèle prédit une taille d'anneaux prédominante entre 8 et 10 atomes (anneau à quatre ou cinq chaînons) dans un réseau sans azote, soit un écart à la valeur attendue expérimentale de 12 atomes compte-tenu de la taille réduite de la boîte utilisée ici de 16 Å, pour des raisons de temps de calcul DFT. L'angle Si-N-Si est modérément impacté par l'augmentation de la teneur en azote avec seulement une faible variation de $118,1 \pm 11,9^\circ$ pour 2 at.% N à $117,0 \pm 18,1^\circ$ pour 12 at.% N, cependant, l'impact sur l'angle Si-O-Si est plus prononcé, et sa valeur est réduite de $147,0 \pm 14,0^\circ$ dans un réseau sans azote à $132,6 \pm 19,5^\circ$ pour 12 at.% N. Ces comportements distincts entre Si-O-Si et Si-N-Si ont été attribués à la différence de coordination entre l'oxygène et l'azote contraignant beaucoup plus l'angle Si-N-Si autour de 120° . La substitution de l'oxygène par l'azote entraîne rapidement une diminution des angles inter-tétraédriques moyens Si-O-Si et de leur déviation. Le résultat majeur de cette étude par dynamique moléculaire réside dans le fait que l'introduction de l'azote dans le réseau silicate en substitution de l'oxygène, a pour conséquence une augmentation du nombre d'anneaux de plus petites tailles ayant des diamètres de l'ordre de 3,2 à 3,6 Å contre 4,2 Å pour un oxyde pur comme le montre la figure I.39 ci-dessous.

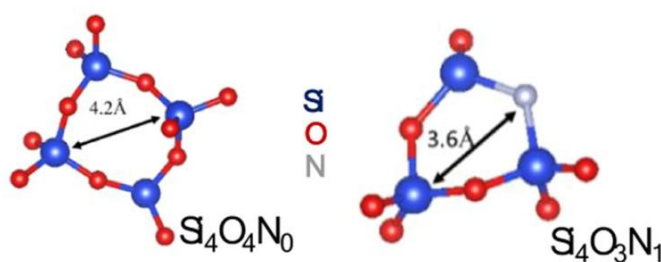


Figure I. 39 : réduction de la taille des anneaux avec l'incorporation de l'azote dans le réseau de silice, révélée par DM [117]

La connectivité est donc plus prononcée et le réseau devient plus compact. En extrapolant cette propriété structurale à la question de l'altération des films, il apparaît que cette contrainte stérique rend la diffusion des ions et des espèces hydratées dans le film plus difficile et donc réduit énormément les vitesses d'altération, ce qui explique la diminution spectaculaire de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du taux d'azote, comme révélée par les tests courts de BOE.

La surface interne des flacons de verre pharmaceutique de type I a été revêtue par un film de SiOxNy en utilisant la voie chimique BMDSD sans flux d'oxygène à 550°C. Une durée de dépôt de 20 min a abouti à un revêtement d'épaisseur comprise entre 138 et 160 nm. Les tests normalisés pour l'évaluation de la durabilité chimique du contenant en verre décrits dans le chapitre <1660> des pharmacopées européennes et des Etats Unis ont été réalisés sur ces flacons revêtus. Les résultats d'analyses des concentrations des différents éléments du verre libéré dans la solution d'essai ont été comparés à ceux obtenus à partir de flacons de verre nus. Les valeurs de relâchement en Si avec l'application du revêtement SiOxNy sont comparables à celles des flacons non revêtus mais relativement inférieures. Cependant, les concentrations de petits cations tels que le bore sont significativement inférieures, soit 5 ± 2 µg/L par rapport à 272 ± 81 µg/L pour les flacons sans revêtement. Des flacons revêtus d'une couche de SiO₂ par la CVD TEOS-O₂/O₃ à 550°C ont été testés dans les mêmes conditions. Les résultats montrent que la performance en tant que barrière chimique du revêtement de SiOxNy est nettement supérieure à celle de SiO₂. Il est à noter que des concentrations de silicium plus élevées ont été trouvées pour les flacons revêtus de SiO₂ comparées au verre nu, ce qui suggère que cela provient du revêtement lui-même. Cela explique également la haute concentration de silicium pour les flacons revêtus de SiOxNy, bien qu'elle soit inférieure à celle du verre nu. Des tests effectués sur des flacons nus ayant subi un traitement thermique de 20 minutes à 550°C ont été menés pour vérifier que l'amélioration est réellement due au dépôt de SiOxNy, et non au traitement thermique que le verre subit lors du dépôt. Ces tests ont prouvé que c'est bien le revêtement qui joue un rôle crucial dans cette amélioration de la résistance à la corrosion du verre.

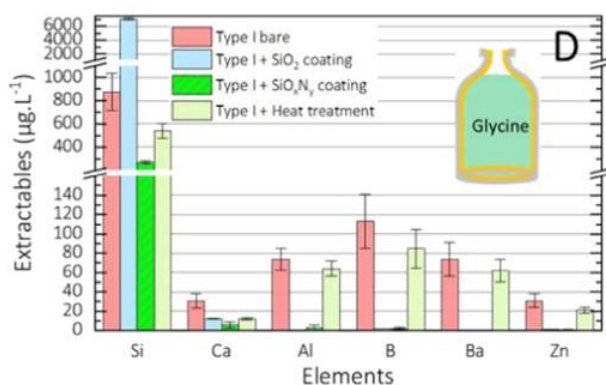


Figure I. 40 : comparaison des concentrations des éléments du verre libérés dans la solution de glycine dans le cadre d'un test de durabilité chimique normalisé (chapitre <1660> des pharmacopées européennes et des Etats Unis) [117]

Enfin un facteur d'amélioration IF (*improvement factor*) a été calculé selon la formule I.4 pour fournir des résultats quantitatifs pour les deux types de revêtement appliqués (SiOxNy ou SiO₂). Ce facteur correspond au rapport relatif de la somme des concentrations de tous les éléments du verre libérés dans la solution pour le verre nu par rapport à la somme obtenue pour le verre revêtu (hors silicium).

$$\text{Improvement Factor (FI)} = \frac{[\Sigma \text{conc}]_{\text{uncoated}} - [\Sigma \text{conc}]_{\text{coated}} \times 100}{[\Sigma \text{conc}]_{\text{uncoated}}} \quad \text{Eq I.5}$$

Un FI positif et élevé pour les deux types de revêtement, allant de 66 à 95% pour le SiO₂ et de 93 à 98% pour le SiOxNy a été obtenu, selon le test normalisé réalisé en présence de glycine (pH 10), KCl (pH 8) ou acide citrique (pH 8).

A titre de comparaison, les vitesses initiales r_0 reportées pour les verres nucléaires borosilicatés sont comprises entre 0,3 et 8,2 g·m⁻²·j⁻¹ (à 90 °C and pH 9) suivant la composition du verre tandis que la vitesse résiduelle est de l'ordre de 0,1 à 2 mg·m⁻²·j⁻¹, selon le protocole expérimental [25]. Même si ces conditions restent éloignées des protocoles des tests USP <1660>, on observe que l'ordre de grandeur de la vitesse de relâchement en bore pour les flacons revêtus d'un film SiOxNy, s'apparente à celui des vitesses résiduelles des verres nucléaires. Pour le flacon nu, l'ordre de grandeur est celui de la vitesse initiale retenue pour les verres nucléaires, comme attendu pour un verre de type I borosilicaté.

Ces résultats prouvent que l'application d'un revêtement de type SiOxNy contribue très efficacement à limiter l'interaction entre la matrice vitreuse et les solutions aqueuses auxquelles il sera exposé, et à bloquer d'autre part la diffusion des éléments du verre vers la solution.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré les verres silicates du point de vue de leur structure et de leur durabilité chimique en présence de solutions aqueuses, en rappelant les mécanismes décrivant les phénomènes d'altération. Nous avons concentré notre propos sur le verre appliqué au milieu pharmaceutique, en examinant le processus de délamination en lien avec le procédé de fabrication et le médicament. Nous avons également examiné les publications sur les verres SiON et SiOC, puis sur les procédés de dépôt de couches minces PVD et CVD, en mettant en lumière la dépendance des propriétés du film avec la technique de dépôt utilisée, tout en soulignant le manque de données sur les performances chimiques et mécaniques de ces films. Enfin, nous avons présenté une revue critique du projet ANR HEALTHYGLASS qui étudie l'application de couches de SiO₂ et SiOxCyNz comme revêtement anticorrosion sur les faces internes des flacons en verre à application pharmaceutique. Nous avons en particulier décrit les modèles cinétiques élaborés en fonction des précurseurs testés avec l'attention portée à la limitation de la température de dépôt à 650°C, afin de garantir la transposabilité de cette technique aux matériaux les plus sensibles à la température. La caractérisation des films produits a été détaillée, notamment en termes de : vitesse de dépôt, composition chimique, modules élastiques et résistance chimique, celle-ci se limitant à des tests courts (inférieurs à la minute)

en milieu agressif de type Pilskin (pour les films de silice) ou BOE (pour les films $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$), sans étude associée du matériau altéré. Cette application innovante et ces premiers résultats font entrevoir le potentiel des films SiOCN pour améliorer la durabilité et la résistance chimique des matériaux en verre, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour des solutions de protection avancées.

L'analyse globale met en évidence la nécessité d'approfondir les recherches sur ces familles de films pour exploiter pleinement leurs propriétés uniques et leurs comportements faces aux agressions chimiques en examinant attentivement les relations entre composition-structure et mécanismes d'altération. La présence du carbone dans les films, négligée vis-à-vis de celle de l'azote dans les recherches précédentes, constituera notamment un fil conducteur au cours de ce travail. Dans le contexte de ma thèse qui s'articule sur la question de la durabilité chimique, des analyses structurales approfondies ont été mises en œuvre avant, pendant et à la fin des expériences d'altération, suivant des protocoles qui seront décrits dans le chapitre II. Les résultats de ces études feront l'objet du chapitre III concernant les films de silice et du chapitre IV concernant les films substitués $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$. Les échantillons étudiés jusqu'au chapitre IV ont été produits par CVD au cours du projet de l'ANR Healthyglass. Le chapitre V sera consacré à l'étude de films faiblement oxydés $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$:H, synthétisés par PVD à l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand en dehors du cadre de l'ANR Healthyglass.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre présente en détail les matériels et méthodes employés pour caractériser les échantillons étudiés et analyser leur comportement face à l'altération. Une attention particulière est portée aux différentes techniques de caractérisation mises en œuvre pour explorer la structure, l'état de liaison, la composition chimique, ainsi que la morphologie de surface et les propriétés mécaniques des films. Ces méthodes permettent de sonder et de comprendre en profondeur les mécanismes d'altération auxquels les films sont exposés.

Dans ce contexte, une présentation exhaustive de chaque technique de caractérisation est fournie, incluant les principes de fonctionnement, les paramètres expérimentaux adoptés dans cette thèse, ainsi que les justifications du choix de ces méthodes dans le cadre de l'étude. Les approches utilisées pour le traitement des données collectées sont également décrites de manière précise. Les méthodes de caractérisation comprennent notamment les techniques d'analyse par faisceau d'ions, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la nanoindentation..., chacune étant utilisée pour cibler des propriétés spécifiques des échantillons. Enfin, ce chapitre détaille comment l'utilisation croisée de ces techniques de caractérisation et des méthodes de traitement des données permet de tirer des conclusions fiables sur le comportement des films dans des environnements d'altération spécifiques, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des processus sous-jacents.

Il est important de noter que tous les échantillons exploités dans cette thèse ont été fournis par le LGC de Toulouse où ils ont été élaborés durant le projet ANR HEALTHYGLASS entre 2018 et 2021. Nous avons reçu un nombre précis d'échantillons issus des différentes voies chimiques décrites dans le chapitre I, « section Projet ANR HEALTHYGLASS », sans possibilité de mettre en œuvre de nouvelles synthèses. Des échantillons fournis par l'Institut Pascal à Clermont-Ferrand, ont également fait l'objet d'une étude dans le cadre de cette thèse, qui sera présentée dans le chapitre V.

II.1. Les techniques de caractérisation par faisceaux d'ions

II.1.1 Introduction

Les techniques d'Analyse par Faisceau d'Ions (*Ion Beam Analysis*, IBA) regroupent différentes méthodes permettant d'analyser la composition élémentaire des matériaux à l'aide d'un faisceau d'ions généralement légers (protons (p), deutons (d), particules α ($^4\text{He}^+$) ...). Ces techniques reposent sur l'interaction d'ions accélérés avec les atomes, et plus précisément avec les électrons et les noyaux des éléments présents dans le matériau analysé. Les faisceaux d'ions, dont l'énergie est de l'ordre de quelques MeV, permettent de sonder des matériaux jusqu'à des profondeurs de plusieurs microns.

Les techniques de caractérisation IBA consistent à détecter des particules issues de collisions élastiques avec les noyaux de la cible, des rayonnements électromagnétiques (rayons X) résultant de l'ionisation des atomes impactés, ou encore des particules légères ou rayons électromagnétiques (rayons gamma) provenant de réactions nucléaires (collisions inélastiques). L'analyse de l'énergie des particules détectées permet d'identifier l'élément ayant participé à une ou plusieurs des collisions précitées et de déterminer la profondeur à laquelle s'est produite cette réaction nucléaire, dans le cas des analyses IBA employés dans cette thèse. Un des points forts des techniques IBA réside dans leur capacité à mesurer les profils de concentration de chaque élément de la cible en fonction de la profondeur dans le matériau, permettant, dans le cadre de mon étude, d'analyser l'impact de l'altération dans les couches les plus profondes de nos films, jusqu'à l'interface entre le film et le substrat.

Dans ce travail, trois techniques d'analyse par faisceau d'ions ont été mises en œuvre pour suivre l'évolution de la composition chimique élémentaire de nos films $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z\text{:H}$ au cours des processus d'altération auxquels ils étaient soumis. La technique RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), est une technique particulièrement intéressante car elle permet de suivre les éventuelles pertes d'épaisseurs par dissolution que nos échantillons auraient subies lors de l'altération en plus de la quantification des éléments lourds de nos matériaux d'intérêt. La technique NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) est quant à elle une technique pertinente pour doser des éléments légers tels que l'oxygène, l'azote et le carbone. Enfin, la technique ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) est spécifique pour la quantification d'éléments ultra légers comme l'hydrogène. Dans notre cas, ces trois techniques, d'analyse combinées, permettent de déterminer avec une bonne précision les concentrations atomiques du silicium, de l'oxygène, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène tout au long des expériences d'altération.

Dans cette première partie du chapitre II, nous présenterons les principes fondamentaux des mécanismes d'interaction rayonnement-matière liés aux techniques IBA, en développant tout particulièrement la notion de pouvoir d'arrêt, avant d'examiner en détail les principes de chacune des

trois techniques utilisées. Pour chaque technique, nous commencerons par une présentation du principe de base, puis nous aborderons les notions de coefficients cinématiques, et de sections efficaces de réaction. Ensuite, nous nous focaliserons sur l'aspect simulation numérique des spectres collectés par ces trois types de mesure.

II.1.2 fondamentaux des techniques IBA

II.1.2.1 Interaction ion-matière

Comme évoqué dans la section introduction, la physique qui encadre les techniques d'analyse par faisceau d'ions est basée sur l'interaction entre des ions accélérés et les atomes d'un matériau, généralement appelé cible. Lors de cette interaction, différents mécanismes se produisent et engendrent l'émission et/ou la diffusion de particules nucléaires ou encore l'émission de rayonnements électromagnétiques. Ces rayonnements ou particules nucléaires légères émis peuvent alors être détectés et fournir des informations sur la composition chimique élémentaire du matériau. Les mécanismes qui prennent place lors de l'interaction ion-matière et qui nous intéressent dans le cadre de notre étude peuvent être classés en deux grandes familles [120]:

- Des collisions inélastiques avec le nuage électronique ou le noyau des atomes de la cible : Ces interactions se produisent lorsqu'un ion incident transfère une partie de son énergie cinétique aux électrons du matériau cible, causant l'excitation ou l'ionisation des atomes (Technique PIXE ou *Particle Induced X-ray Emission*). Un ion incident peut également induire une réaction nucléaire avec les noyaux de la cible dans certaines conditions, c'est le principe de base de la technique NRA.
- Des collisions élastiques : il s'agit de collisions coulombiennes de type noyau – noyau qui constituent la base des techniques RBS et ERDA utilisées dans ce travail.

II.1.2.2 La notion de cinématique

Lorsqu'un ion avec une énergie de l'ordre du MeV se déplace dans la matière, il interagit à la fois avec le nuage d'électrons et les noyaux atomiques du matériau cible. Les collisions avec les noyaux cibles fournissent la base pour l'identification d'atomes cibles en fonction de leur masse. Ceci est réalisé en traitant l'interaction comme une collision élastique binaire entre les deux particules, incidente et cible. Dans le cas idéal, les effets du sous-système électronique et des noyaux voisins sont ignorés, ce qui simplifie la description du potentiel d'interaction. Les cinématiques de réaction pour chacune des techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux, seront développées par la suite.

II.1.2.3 Notion de section efficace

La section efficace est la probabilité qu'un processus bien spécifique se produise lors d'une collision entre un ion accéléré et les atomes de la cible. La section efficace est généralement notée σ et est exprimée en unité de surface le plus couramment en barn (10^{-24} cm^2), et plus précisément en barn/sr car la probabilité d'émission peut être dépendante de l'angle d'émission θ .

La section efficace d'une réaction élastique ou inélastique dépend de la nature et l'énergie de l'ion incident, de la nature des atomes de la cible et de l'angle de détection θ . Dans les techniques IBA, la section efficace est un paramètre fondamental qui assure la quantitativité des analyses. Dans le cas de la RBS et de l'ERDA, cette section efficace peut être estimée de façon analytique avec une expression mathématique relativement simple comme nous le verrons par la suite. Toutefois en NRA, liée à la complexité des phénomènes de réactions nucléaires directes nucléon-nucléon ou par formation d'un noyau composé, les sections efficaces utilisées sont expérimentales et généralement issues de la littérature. Spécifiquement pour la technique NRA, le choix des conditions expérimentales (nature et énergie de la particule incidente et angle de détection) est dicté par l'existence dans la littérature d'une courbe de section efficace. Il est essentiel de vérifier sa véracité en analysant des étalons ou standards, car pour des réactions nucléaires peu utilisées, la disparité de valeur de section efficace peut être importante en fonction des auteurs.

II.1.2.4 Notion de pouvoir d'arrêt

Dans les analyses par faisceau d'ions telles que la RBS, l'ERDA et la NRA, la compréhension des interactions entre les ions incidents et la matière est essentielle pour interpréter correctement les spectres en énergie des particules détectées. La notion de perte d'énergie est un paramètre clé pour atteindre cette fin. En effet, deux processus principaux sont à l'origine des pertes d'énergie subies par un ion traversant la matière : le pouvoir d'arrêt électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire. Ces deux termes sont d'une importance cruciale pour déterminer la profondeur de pénétration des ions et pour générer les spectres théoriques correspondant à ceux obtenus à partir de ces techniques analytiques, autrement dit, les spectres simulés.

Le pouvoir d'arrêt (ou *stopping power* en anglais) est la capacité d'un matériau à freiner (par transfert d'énergie) les ions qui le pénètrent. C'est une notion clé dans la physique des techniques d'analyse par faisceau d'ions basée sur le phénomène de perte d'énergie que les ions accélérés vont subir quand ils vont traverser un matériau donné. Plus précisément, il repose sur la quantité d'énergie que la particule perd par unité de distance parcourue dans le matériau cible. Le pouvoir d'arrêt, noté généralement S est représenté par la formule suivante :

$$S = - \frac{dE}{dx} \quad \text{Eq II.1.1}$$

Où : dE est la diminution de l'énergie de la particule incidente, dx est la distance parcourue par l'ion dans le matériau.

Il existe deux mécanismes principaux contribuant à cette perte d'énergie :

- Le pouvoir d'arrêt électronique, lié aux interactions entre l'ion et les électrons des atomes de la cible.
- Le pouvoir d'arrêt nucléaire, qui résulte des collisions élastiques entre l'ion incident et les noyaux des atomes de la cible.

Ainsi, le pouvoir d'arrêt d'un matériau donné représente sa capacité à ralentir des ions incidents lorsqu'ils le traversent via ces deux mécanismes, nucléaire et électronique. Le pouvoir d'arrêt total $S(E)$ sera donc présenté par la formule :

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E) = - \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)_e + \left(\frac{dE}{dx} \right)_n \right] \quad \text{Eq II.1.2}$$

Où e et n font référence au processus électronique et nucléaire respectivement.

Le pouvoir d'arrêt électronique $S_e(E)$, comme déjà mentionné, décrit la perte d'énergie de l'ion due à l'excitation et l'ionisation des électrons de la cible. Le calcul du pouvoir d'arrêt électronique peut être modélisé par plusieurs approches théoriques. Le modèle de Bethe-Bloch est sans doute le plus populaire pour calculer le pouvoir d'arrêt électronique des ions de haute énergie [121]. Il est particulièrement utile pour prédire et comprendre comment les ions de haute énergie perdent leur énergie en traversant la matière. Pour des énergies plus basses (régime keV à MeV), des ajustements empiriques ou des simulations numériques basées sur des bases de données expérimentales telles que SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [122] sont souvent utilisés.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire $S_n(E)$, est associé aux collisions directes entre l'ion incident et les noyaux des atomes de la cible. L'ion perd de l'énergie via des collisions élastiques. Le pouvoir d'arrêt nucléaire est plus important pour des ions lourds et à basse énergie. Le calcul de S_n repose sur la théorie des collisions binaires, et dépend de l'énergie cinétique de l'ion incident ainsi que des propriétés des noyaux de la cible. Le modèle de Lindhard, Scharff et Schiøtt (LSS) [123], [124] permet de décrire ce phénomène dans le cas des énergies modérées.

La justesse des modèles permettant de calculer ces pouvoirs d'arrêt est essentielle pour la précision des simulations et des interprétations des données obtenues à partir des analyses par faisceau d'ions. Dans notre étude c'est d'autant plus important qu'on se sert des IBA pour estimer le taux de dissolution

des films traités chimiquement, qui est un paramètre clé donnant des informations sur leur performance chimique. Les modèles permettant de calculer les pouvoirs d'arrêt sont implémentés dans le logiciel SIMNRA que l'on utilise pour simuler nos spectres (section II.1.7).

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le modèle plus performant de Ziegler-Biersack + KKK. En effet comme l'ont montré Konac et al. [125], [126], les valeurs de pouvoir d'arrêt de Ziegler-Biersack équivalent à SRIM 97 sont imprécises pour estimer le pouvoir d'arrêt des ions dans le carbone et le silicium. En comparant les écarts obtenus lors de simulation de standards SiO_2 en appliquant les modèle SRIM 97 et Ziegler-Biersack + KKK, nous estimons que le rapport f du pouvoir d'arrêt Ziegler-Biersack + KKK sur le pouvoir d'arrêt SRIM 97 pour le silicium vaut :

$$f = 0.98 \pm 0.02$$

Hoshino et al. ont mesuré ce même rapport f (pouvoir d'arrêt expérimental sur le pouvoir d'arrêt SRIM 97) de l'hélium dans Si et SiO_2 (figure II. 1).

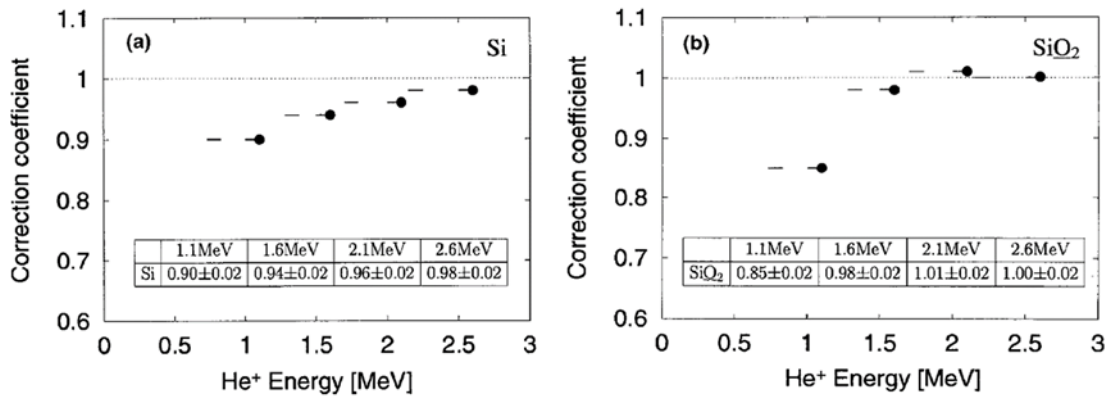


Figure II. 1 : Coefficients de correction des pouvoirs d'arrêt Ziegler-Biersack de Si (a) et SiO_2 (b)

Dans les conditions de nos analyses RBS, à savoir 2 MeV pour les ions alpha, les rapports mesurés par Hoshino sont de 0.96 ± 0.02 pour Si (cohérent avec Ziegler-Biersack + KKK) et de 1.01 ± 0.02 pour SiO_2 .

Ainsi le choix du modèle Ziegler-Biersack + KKK pour notre simulation est justifié car en choisissant Ziegler-Biersack + KKK dans SIMNRA, le facteur correctif est appliqué pour le carbone et le silicium dans nos films SiNOCH , nous assurant ainsi une meilleure simulation de nos données expérimentales et une meilleure estimation de l'épaisseur.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire d'un matériau multi-élémentaire est calculé en appliquant la loi d'additivité des pouvoirs d'arrêt de Bragg. La loi de Bragg est une simple règle d'additivité linéaire des

contributions des pouvoirs d'arrêt des différents éléments du composé, en supposant que l'interaction d'un ion incident avec un atome cible est indépendante des atomes cibles environnants. Ainsi, Pour un composé constitué de différents éléments i avec des concentrations atomiques C_i , le pouvoir d'arrêt total du composé est donné par :

$$S = \sum C_i S_i \quad \text{Eq II.1.3}$$

Où S_i est le pouvoir d'arrêt de l'élément i .

La formule de Bragg suppose que l'interaction entre l'ion et l'atome est indépendante de l'environnement. Néanmoins, il est observé que l'état chimique et physique du milieu a un effet sur la perte d'énergie. Les écarts par rapport aux prédictions de la règle de Bragg sont plus prononcés autour du maximum du pouvoir d'arrêt ou encore pic de Bragg et pour les composés solides tels que les oxydes, les nitrures et les hydrocarbures. Les écarts par rapport aux prédictions de la loi de Bragg peuvent être de l'ordre de 10 à 20 % dans certain cas. Des modèles prenant en compte les effets des liaisons sur le calcul du pouvoir d'arrêt existent, tel que le modèle de CAB « *cores and bonds* » développé par Ziegler et Manoyan [127], cependant il n'est pas implémenté dans SIMNRA.

Pour conclure sur cette section, les pouvoirs d'arrêt jouent un rôle crucial dans les analyses par faisceau d'ions telles que la RBS, l'ERDA et la NRA. La connaissance précise des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire permet de déterminer la profondeur de pénétration des ions incidents, les gradients de concentration, les épaisseurs de couches minces. Pour chacune de ces techniques, une mauvaise estimation des pouvoirs d'arrêt entraîne des erreurs non négligeables dans l'interprétation des spectres.

Maintenant que nous avons décrit les fondamentaux physiques des IBA, nous allons détailler plus en détail chacune des différentes techniques dans les sections suivantes.

II.1.3 La technique RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

II.1.3.1 Principe

L'analyse par rétrodiffusion élastique ou rétrodiffusion Rutherford (RBS) fournit des données quantitatives précises sur la composition chimique des échantillons dans une région qui va de la surface à quelques microns de profondeur. La technique, hormis les déplacements atomiques en fin de parcours, est non destructive et les résultats sont obtenus rapidement (quelques minutes) et, dans leurs grandes lignes, sont facilement interprétables. Ils concernent tous les éléments chimiques, exceptés les plus légers (à partir du carbone dans des conditions d'utilisation usuelles). La profondeur sondée ainsi que la résolution en profondeur rendent la spectroscopie RBS particulièrement adaptée

à la caractérisation de couches minces, des profils d'implantation ou de diffusion. La technique RBS est une méthode d'analyse absolue car elle ne nécessite pas l'utilisation de standards de calibration, contrairement à d'autres techniques (Secondary Ion Mass Spectrometry ou SIMS),

La RBS est basée sur la diffusion élastique de particules chargées incidentes (Z_1, M_1), généralement légères avec une énergie de l'ordre de quelques MeV, suite à une interaction coulombienne avec un noyau cible (Z_2, M_2). L'angle de diffusion dépend de la distance d'impact entre les deux collisionneurs, plus la distance d'impact est faible plus l'angle de diffusion est grand. Dans ce travail, un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ d'énergie 2 MeV est utilisé pour mener les expériences de RBS. L'ion incident d'énergie initiale $E_0 = 2 \text{ MeV}$ rétrodiffuse, après une collision élastique avec un noyau cible à un angle de détection θ , à une énergie E_1 proportionnelle à E_0 .

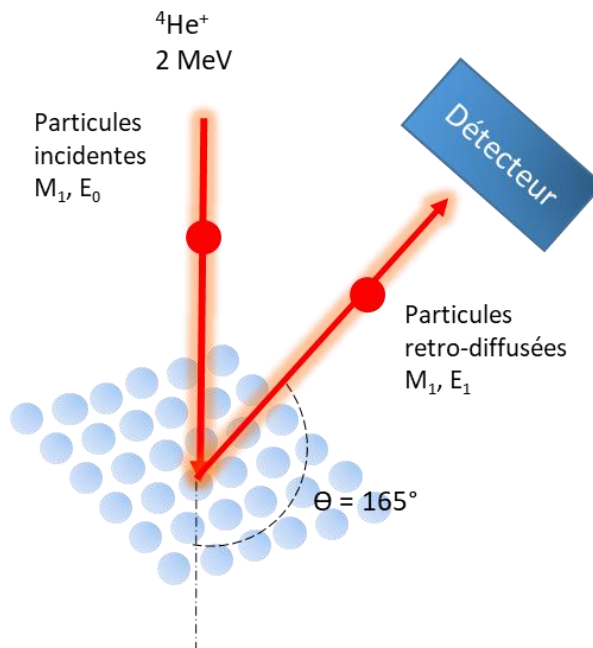


Figure II. 2 : Principe de la RBS pour une particule alpha incidente de 2 MeV

Cette énergie E_1 est définie par l'expression mathématique suivante :

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad \text{Eq II.1.4}$$

Où

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{Eq II.1.5}$$

Le terme K est appelé le coefficient cinématique. Il est issu de la conservation avant et après choc de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de l'ion incident. Il dépend des masses de la particule incidente et du noyau cible et de l'angle de détection θ . Ce coefficient cinématique peut donc être calculé pour tout type d'ions et noyaux cibles. Ainsi, en mesurant les énergies E_1 des particules rétrodiffusées et connaissant l'énergie incidente E_0 , nous pouvons identifier via le coefficient K les différents éléments en surface de l'échantillon. Pour rappel, ce mode d'identification peut être utilisé uniquement pour les éléments en surface de l'échantillon car pour des noyaux en profondeur les particules incidentes ont perdu de l'énergie et ont donc des énergies inférieures à E_0 .

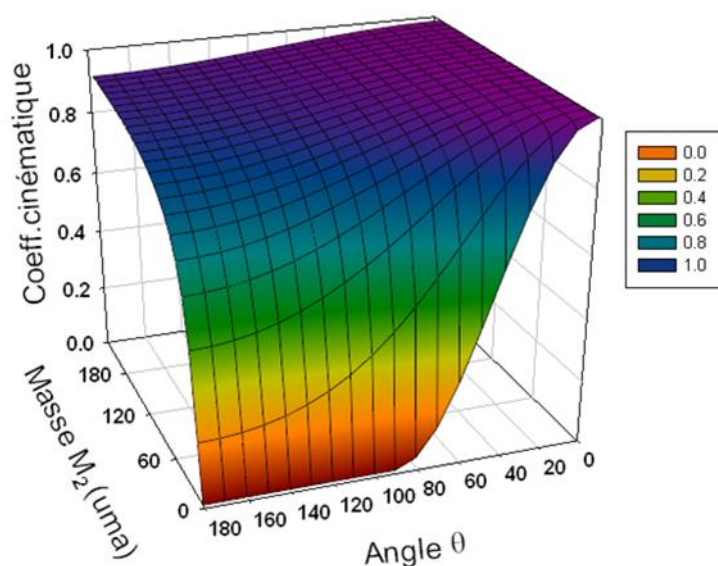


Figure II. 3 : Evolution du coefficient cinématique K en fonction de M_2 et θ pour $M_1 = 4 \text{ uma}$

- Si on regarde l'évolution de K en fonction de M_2 et θ (figure II.3), nous constatons que K augmente avec M_2 , ce qui veut dire que l'énergie des signaux RBS augmente avec la masse M_2 des noyaux impactés. Ainsi, sur un spectre RBS d'un matériau homogène d'épaisseur de quelques monocouches, les pics des éléments du plus léger au plus lourd se déclinent de gauche à droite sur le spectre en énergie croissante des particules rétrodiffusées, comme illustré sur la figure II.4. Le pic du silicium (Si, $M_2 = 28.085 \text{ uma}$) apparaît à plus basse énergie, puis le pic du titane (Ti, $M_2 = 47.867 \text{ uma}$) et enfin le pic de tantale (Ta, $M_2 = 180.947 \text{ uma}$) à plus haute énergie.

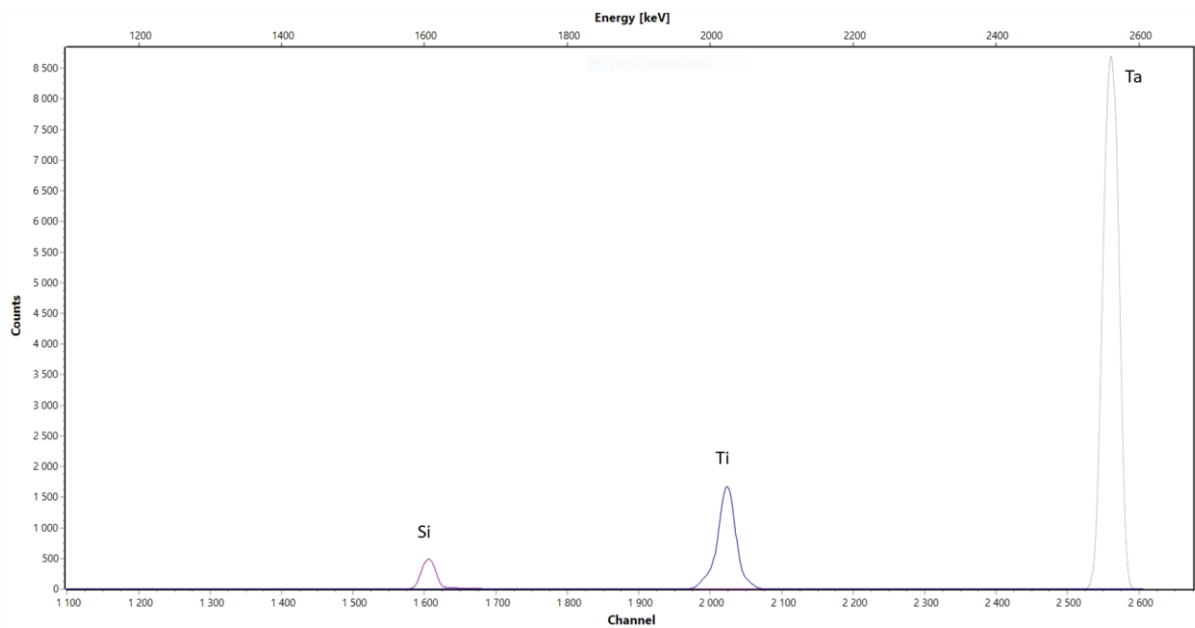
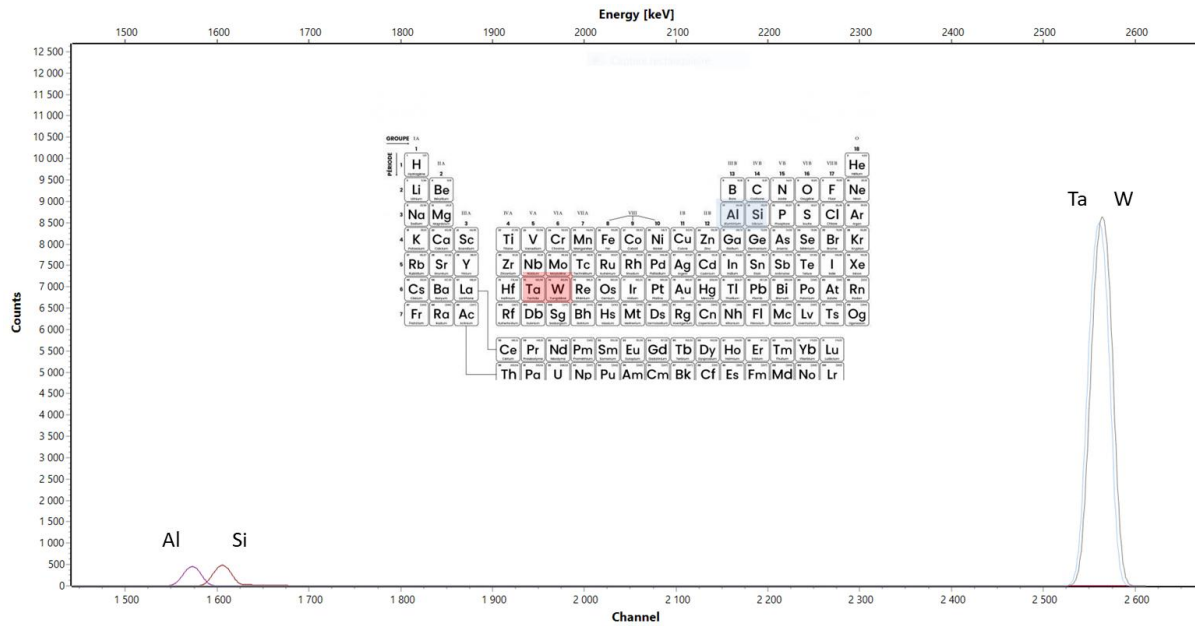


Figure II. 4 : Spectre RBS d'une couche d'alliage de Si, Ti et Ta : les pics sont positionnés dans des canaux en énergie (keV) d'autant plus élevés que la masse de l'atome cible est élevée.

- La résolution en masse augmente avec θ . Il est donc préférable de travailler avec un angle de détection le plus élevé possible. Cependant, pour un même θ , cette résolution diminue avec l'augmentation de M_2 . En effet, le coefficient K est proche de 1 lorsque l'atome de la cible est très lourd. Par conséquent, la résolution en masse est meilleure pour les noyaux légers et se détériore pour des noyaux plus lourds. Le spectre RBS ci-dessous (figure II.5) illustre ce phénomène : nous observons clairement que les pics du tantale (Ta) et du tungstène (W) interfèrent, tandis que ceux de l'aluminium (Al) et du silicium (Si) sont déconvolués. A noter que la technique RBS est isotopiquement sélective puisque le coefficient K dépend de la masse M_2 du noyau diffuseur. Il est possible de séparer les signaux RBS ^{16}O et ^{18}O dans le cas de couches oxydées ultramince déposée sur un substrat léger par exemple en carbone.



II.1.3.2 Spectre RBS et interprétation

Un spectre RBS représente la distribution en nombre et en énergie des particules incidentes rétrodiffusées sur les noyaux de la cible bombardée par un faisceau d'ions. L'axe des abscisses représente l'énergie des particules détectées, souvent exprimée en keV. L'axe des ordonnées indique le nombre de particules détectées à une certaine énergie, comprise entre 0 et une énergie inférieure à E_0 .

Lors de nos expériences RBS, un détecteur silicium PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) est placé dans l'enceinte d'analyse à un angle θ . Une chaîne d'électronique nucléaire en amont du détecteur PIPS met en forme le signal recueilli pour au final afficher le spectre en énergie des particules détectées sur un analyseur multicanaux. Un ion contribue au spectre s'il entre en collision avec un noyau cible et est rétrodiffusé sous l'angle θ . Lors de son parcours dans l'échantillon, l'ion est ralenti principalement par collisions électrons-ions ($S_e(E)$) au sein de la cible, parfois il subit aussi une collision noyau-noyau et il sera détecté s'il a une énergie suffisante pour s'extraire de la cible. Son énergie de sortie est d'autant plus faible que la collision s'est produite à une plus grande profondeur. L'énergie d'un ion rétrodiffusé lorsqu'il atteint le détecteur vaut alors :

$$E_f = K \cdot E_i - \Delta E_{\text{retour}} \quad \text{Eq II.1.6}$$

Avec

$$E_i = E_0 - \Delta E_{\text{aller}} \quad \text{Eq II.1.7}$$

ΔE_{aller} et ΔE_{retour} représentent les pertes d'énergie le long des trajets aller et retour dans l'échantillon comme illustré sur la figure II.6, c'est-à-dire pour un angle d'incidence α du faisceau par rapport à la normale de l'échantillon et un angle de sortie ou d'émergence β .

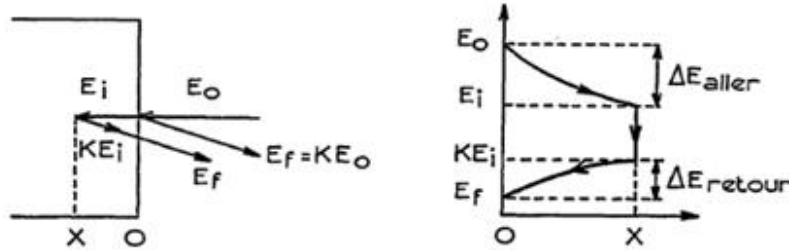


Figure II. 6 : Schéma de pertes d'énergie le long des trajets aller et retour dans l'échantillon

Pour une cible donnée, les pertes d'énergie ΔE_{aller} et ΔE_{retour} pour une profondeur de pénétration x sont calculées à partir du pouvoir d'arrêt total $\left(\frac{dE}{dx}\right)$:

$$\Delta E_{aller} = \int_0^x \left(\frac{dE}{dx}\right)_{aller} . dx \quad \text{Eq II.1.8}$$

$$\Delta E_{retour} = \int_0^{\frac{x}{\cos\beta}} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{retour} . dx \quad \text{Eq II.1.9}$$

Si l'échantillon est un matériau polyatomique A_mB_n , nous appliquons la loi d'additivité des pouvoirs d'arrêt :

$$S_{A_mB_n}(E) = c_A \cdot S_A(E) + c_B \cdot S_B(E) \quad \text{avec } c_A + c_B = 1 \quad \text{Eq II.1.10}$$

c_A : fraction atomique de l'élément A dans A_mB_n

c_B : fraction atomique de l'élément B dans A_mB_n

Pour déterminer la profondeur de pénétration associée à un canal n ou énergie E_n du spectre, il faut connaître le pouvoir d'arrêt $S(E)$ ce qui implique de connaître la composition de l'échantillon. Une erreur sur la densité ρ (g/cm^3) du matériau analysé peut s'ajouter à l'imprécision des valeurs de pouvoir d'arrêt, ainsi pour se soustraire de la densité du matériau, on définit le pouvoir d'arrêt ou perte

d'énergie par unité de longueur, donné en (eV / (10¹⁵ at/cm²)). Plus précisément, nous exprimons les longueurs ou profondeurs non pas en cm mais en 10¹⁵ at/cm² avec la relation suivante :

$$\tau = N^{A_mB_n} \cdot x \quad \text{avec} \quad N^{A_mB_n} = \frac{\mathcal{N} \cdot \rho}{M_{A_mB_n}} \quad (\text{at/cm}^3)$$

$$M_{A_mB_n} = c_A \cdot M_A + c_B \cdot M_B \quad \text{avec} \quad c_A + c_B = 1$$

τ : profondeur en at/cm²

x : profondeur en cm

m et n : coefficients stoechiométriques des éléments A et B de masses M_A et M_B

$N^{A_mB_n}$: nombre d'atomes par cm³ dans le matériau A_mB_n

Le nombre d'atomes A par cm³ dans le composé A_mB_n est défini par L'équation II.1.11

$$N_A^{A_mB_n} = c_A \cdot N^{A_mB_n} \quad \text{Eq II.1.11}$$

Les épaisseurs mesurées par la technique RBS sont données en at/cm² avec la nécessité de connaître la densité volumique du matériau pour transformer les épaisseurs dans le système métrique.

Sur un spectre RBS, un évènement sera comptabilisé au canal n d'énergie E_n si son énergie de sortie E_f vérifie :

$$E_n - \delta \leq E_f \leq E_n$$

Nous associons à un canal n une tranche de l'échantillon d'épaisseur Δx_n située à la profondeur x_n telle que les ions rétrodiffusés entre x_n et $x_n + \Delta x_n$ ressortent respectivement avec une énergie E_n et $E_n - \delta$ (**largeur énergétique d'un canal**). Le nombre de coups $A_{A,n}$ ou particules rétrodiffusées sur l'élément A, enregistré dans le canal n s'exprime par :

$$A_{A,n} = \frac{\sigma_A(E_i) \cdot Q \cdot \Omega \cdot N_A^{A_mB_n} \cdot \Delta x_n}{\cos \alpha} \quad \text{Eq II.1.12}$$

$Q \cdot \Omega$: produit du nombre de particules incidentes et de l'angle solide du détecteur (part.sr)

$\sigma_A(E_i)$: section efficace de l'élément A à l'énergie E_i de la particule incidente après avoir atteint la profondeur x_n (cm²/sr)

$N_A^{A_mB_n} \cdot \Delta x_n$: nombre d'atomes A présents dans la tranche qui contribue au canal n (at/cm²)

Sur les spectres RBS, nous observons un front à une énergie $K_A.E_0$ au-delà de laquelle aucun ion n'est détecté. Ce front correspond aux ions rétrodiffusés sur l'élément chimique A présent à la surface de l'échantillon. Sa position est caractéristique de la nature du noyau cible A.

En deçà du front sont détectées les particules ayant rétrodiffusé plus en profondeur dans l'échantillon. L'énergie est d'autant plus faible que ces collisions sont produites profondément.

A une énergie E_n est associée une profondeur de pénétration x_n et l'intensité du spectre à cette énergie est proportionnelle à la densité atomique à cette profondeur soit à la fraction atomique c_A et à la section efficace de collision élastique. Le spectre d'un échantillon polyatomique résulte de la collision des particules incidentes avec les noyaux des différents éléments et montre ainsi plusieurs fronts. Lorsque l'échantillon est constitué de plusieurs couches successives, les discontinuités des concentrations font apparaître de nouveaux fronts. Un profil de concentration donne lieu à une variation progressive de l'intensité.

Dans le cas général d'une couche mince A_mB_n avec un gradient de concentration $c_A(x)$ de l'élément A dans la couche mince d'épaisseur X_0 , suffisamment important pour tenir compte de la variabilité de la section efficace $\sigma_A(x)$ en fonction de la profondeur x , le calcul de l'aire totale associée aux collisions avec l'élément A est décrit par la formule suivante en intégrant le produit des deux fonctions, section efficace et concentration en atomes A, de la variable x sur l'épaisseur totale X_0 de la couche mince.

$$A_A = \frac{Q \cdot \Omega \cdot \int_0^{X_0} f \cdot N_A^{A_mB_n}(x) \cdot \sigma_A(x) dx}{\cos \alpha} \quad \text{Eq II.1.13}$$

$N_A^{A_mB_n}(x)$: concentration en at/cm³ de l'élément A à la profondeur x

f : abondance de l'isotope collisionneur de l'élément A

A partir des aires des pics de rétrodiffusion des éléments A et B présents dans la couche mince A_mB_n , nous pouvons quantifier le nombre total d'atomes $N_A^{A_mB_n}$ et $N_B^{A_mB_n}$ ainsi que les concentrations $c_A(x)$ et $c_B(x)$ dans la couche mince d'épaisseur X_0 puisque

$$N_A^{A_mB_n}(x) = c_A(x) \cdot N^{A_mB_n}(x) \quad \text{Eq II.1.14}$$

Ainsi, pour estimer le nombre d'atomes cibles présents dans le matériau, il est important de connaître la section efficace de la réaction nucléaire qui rentre en jeu comme nous le verrons dans la section suivante.

II.1.3.3 Sensibilité de détection

La sensibilité de détection de la technique RBS est dictée par sa section efficace. La section efficace est la probabilité pour qu'un ion incident d'énergie E soit rétrodiffusé à l'angle θ au cours d'une collision élastique sur un noyau. Plus précisément, nous parlons de section efficace différentielle car elle est variable en fonction de l'angle θ . En règle générale, l'interaction n'est pas purement coulombienne car il faut rajouter un potentiel dû à l'écrantage du potentiel coulombien par le nuage électronique. La section efficace de Rutherford $\sigma(E, \theta)$ ne prend en compte que le potentiel coulombien et est donnée dans le repère du laboratoire. Pour tenir compte de l'anisotropie d'émission dans le système du laboratoire, nous parlons de section efficace différentielle de Rutherford exprimée en barn/sr (barn par stéradian) qui est donnée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \left[\frac{\cos \theta + \sqrt{1 - \left[\frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right]^2}}{\sqrt{1 - \left[\frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right]^2}} \right] \quad \text{Eq II.1.15}$$

Avec :

E_0 : l'énergie initiale de la particule incidente

Z_1, Z_2 : les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible respectivement

D'après cette expression, la section efficace différentielle de Rutherford est proportionnelle au carré du numéro atomique Z_2 de l'atome cible. Cela implique que les éléments plus lourds sont détectés avec une plus grande sensibilité que les éléments plus légers. Sur la figure II.7, nous montrons un spectre RBS de simulation d'une couche composée de 50 % de tantale (Ta) et de 50 % de silicium (Si). Malgré l'égalité des concentrations, nous observons clairement que le pic du silicium est beaucoup moins intense que celui du tantale.

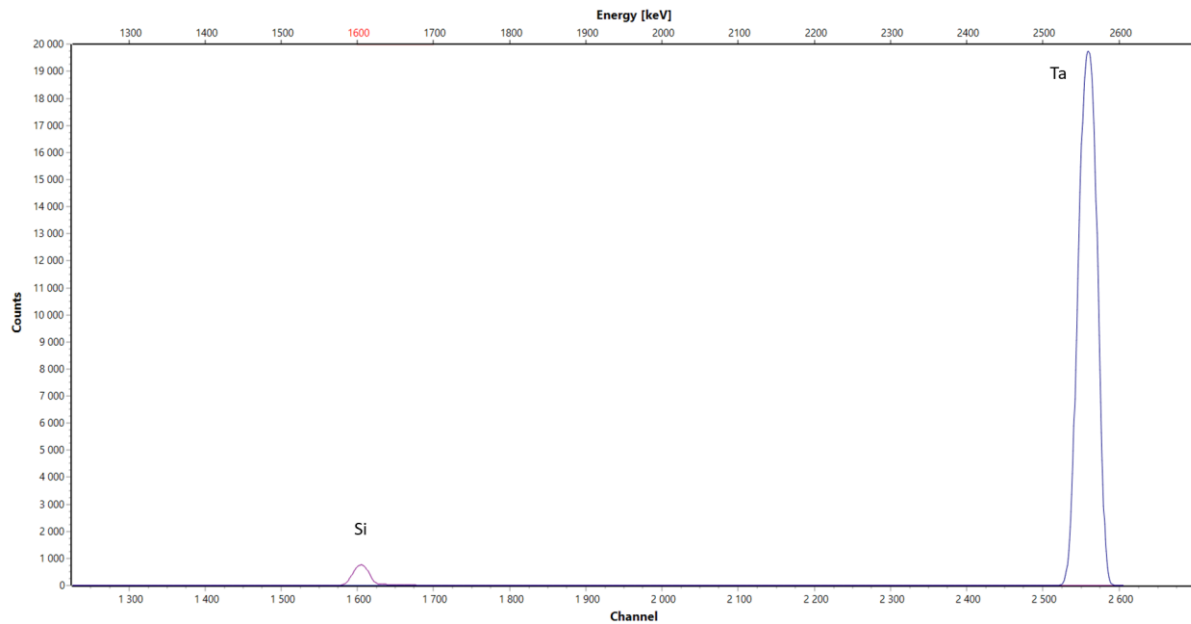


Figure II. 7 : Spectre RBS d'une couche $Ta_{0.5}Si_{0.5}$: illustration de la sensibilité de détection de la technique RBS liée au numéro atomique

La section efficace $\sigma(E, \theta)$ est inversement proportionnelle au carré de E_0 , ce qui implique une augmentation de la hauteur du plateau de saturation d'une cible mono élémentaire vers les basses énergies.

Comme mentionné précédemment, en pénétrant le matériau les particules incidentes vont perdre de l'énergie et vont être rétrodiffusées en profondeur à plus faible énergie. Le résultat est qu'au lieu d'obtenir un pic de rétrodiffusion très étroit pour une couche ultramince, le pic va s'élargir progressivement vers les basses énergies pour une couche mince plus épaisse. La largeur du pic est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche mince est grande et que les angles α d'entrée et β de sortie sont importants.

En pratique, une épaisseur de couche mince et comme dit précédemment, un profil en profondeur de concentration atomique, peuvent alors être déterminés à partir des largeurs, hauteurs et aires des pics d'un spectre RBS. Mais la présence d'interférences spectrales et de la dépendance du pouvoir d'arrêt à la stœchiométrie de la couche mince, rend difficile l'interprétation du spectre RBS et nécessite l'utilisation d'outils de simulation. La figure II.8 illustre ce phénomène, montrant clairement l'évolution de la largeur du pic du signal du silicium d'une couche de silice déposée sur un substrat de silicium en fonction de l'épaisseur, avec une énergie E_0 de 2000 keV ($^4\text{He}^+$) et un angle de détection θ de 166° . La première couche présente une épaisseur $800 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ (a). Pour cette couche, les ions rétrodiffusés sur un noyau de silicium situé en surface et à l'interface silice substrat de silicium ont des énergies

respectives de 1155 keV et de 1065 keV environ. Pour le deuxième échantillon, qui est plus épais (2000.10^{15} at/cm²), l'ion subit une perte d'énergie plus importante pour atteindre l'interface, et une fois rétrodiffusé, son énergie est d'autant plus faible comparée à (a), autour de 960 keV. Cependant, le front à haute énergie du signal apparaît à la même énergie (1133,629 keV) car le coefficient cinématique est le même pour tous les atomes de silicium en surface.

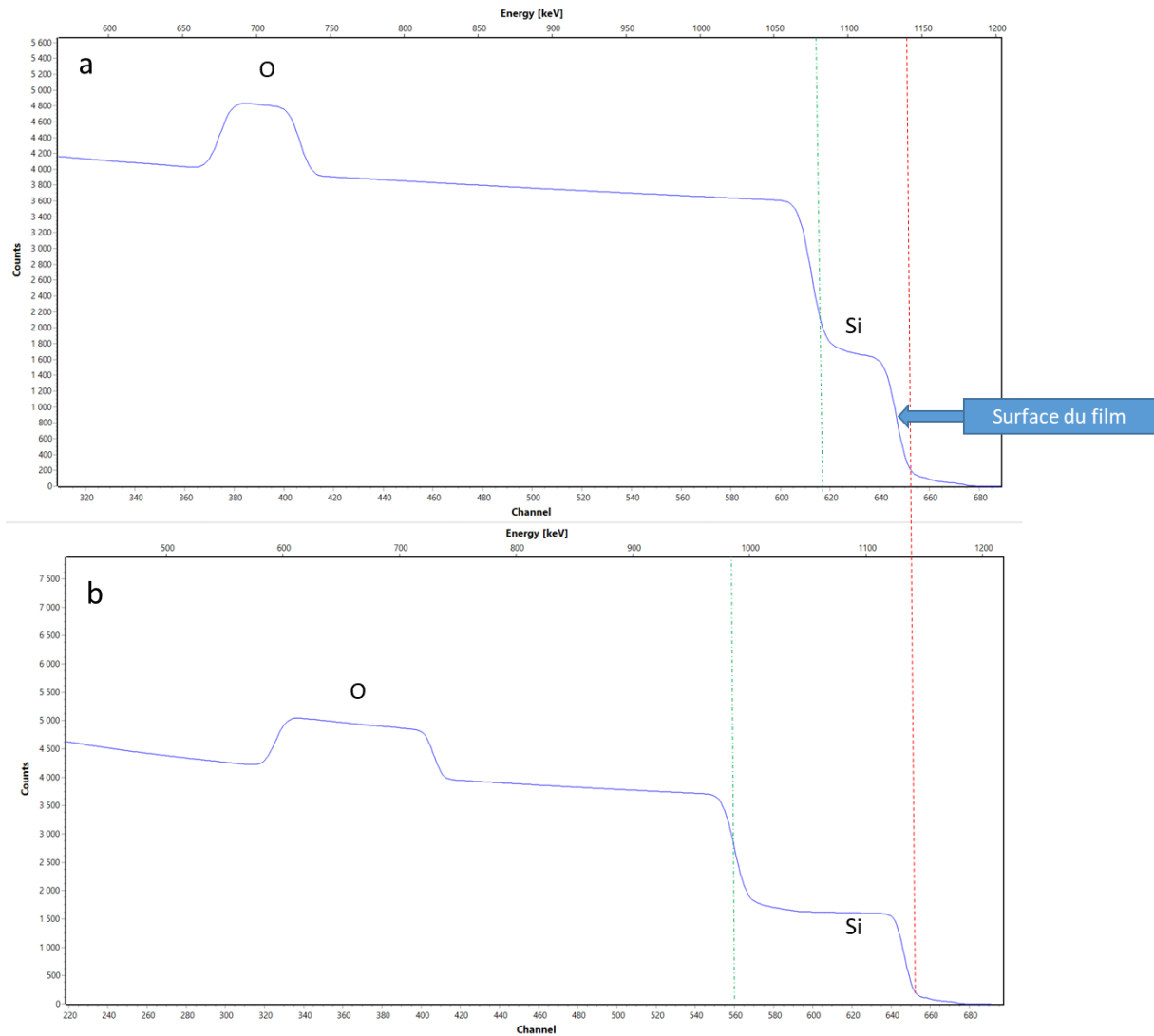


Figure II. 8 : illustration de la perte d'énergie et du pouvoir d'arrêt en RBS

La capacité de la technique RBS est d'une importance significative pour ce travail, car elle nous permettra de suivre l'évolution des compositions chimiques et de l'épaisseur des revêtements (couche mince) lors du processus d'altération, ce qui constitue un outil performant pour évaluer leur résistance chimique.

II.1.4 La technique ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*)

II.1.4.1 Principe

Lors de l'interaction d'un ion incident avec la matière, il transfère une partie de son énergie aux noyaux cibles et un noyau cible peut être éjecté par effet de recul élastique (figure II.9). La méthode ERDA se base sur la détection de ce noyau de recul ayant une énergie suffisante pour s'extraire de l'échantillon. Pour cela, il est nécessaire que la masse de l'ion incident soit plus importante que celle de l'atome cible. Cette méthode est particulièrement efficace pour la détection des éléments légers comme l'hydrogène.

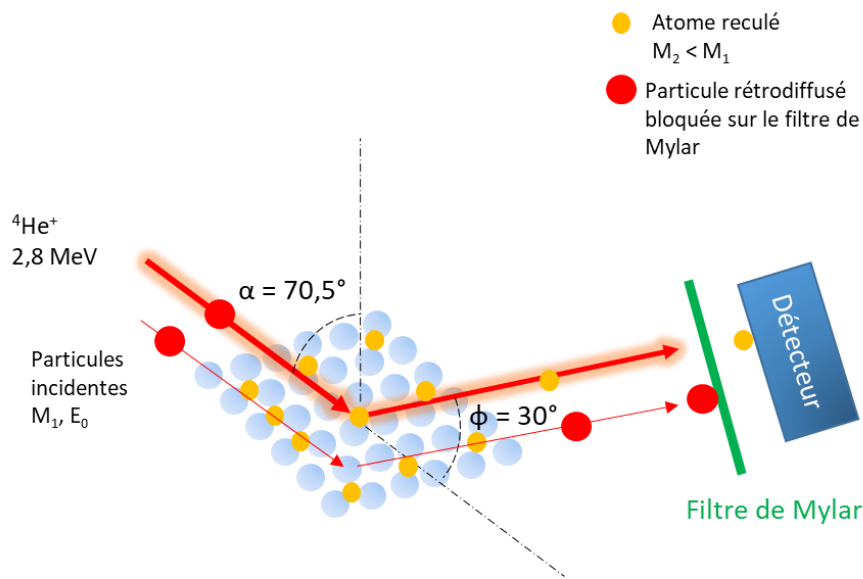


Figure II. 9 : Principe de l'ERDA

En RBS, la rétrodiffusion n'est possible que sur des noyaux plus lourds que l'ion incident, ce qui rend l'hydrogène indétectable par cette méthode. En ERDA, la masse de l'ion incident doit être supérieure à la masse du noyau cible. Pour l'analyse de l'hydrogène par ERDA, le faisceau incident est $^4\text{He}^+$. La cinématique de la collision élastique $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$ prédit que plus l'angle de détection est faible, plus le noyau hydrogène aura une énergie importante. Dans cette logique, le faisceau $^4\text{He}^+$ d'énergie 2,8 MeV irradie l'échantillon en condition d'incidence rasante pour un angle $\alpha = 70,5^\circ$ par rapport à la normale de l'échantillon, et un angle de détection faible $\phi = 30^\circ$ est utilisé. Dans cette géométrie, la condition de recul est vérifiée et il sera donc possible de détecter, quantifier et établir des profils de concentration d'hydrogène. Il est crucial de souligner que lorsque nous travaillons dans des conditions de faible angle de détection, la diffusion des particules incidentes sur les atomes du matériau persiste et masque la détection des noyaux d'hydrogène de recul. L'extraction du signal des protons parmi les signaux de diffusion, est solutionnée en utilisant un filtre de Mylar de 13 μm d'épaisseur devant le

détecteur PIPS. Cette épaisseur est suffisante pour stopper les particules ^4He diffusées, tout en transmettant les noyaux d'hydrogène ou protons de recul [128].

Les fondamentaux des techniques RBS et ERDA sont semblables. En effet, le spectre ERDA représente comme pour RBS la distribution en nombre et en énergie des noyaux de recul vers l'avant. La technique ERDA se base aussi sur le processus de collision élastique entre deux corps mais la collision n'est pas purement coulombienne, car les forces nucléaires rentrent en jeu.

En se basant sur les équations de conservation d'énergie et de la quantité de mouvement, le coefficient cinématique de recul K' à un angle de recul φ est donné par l'expression suivante :

$$K' = \frac{E_2}{E_0} = \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] \cos^2\varphi \quad \text{Eq II.1.16}$$

Où E_2 représente l'énergie de recul

De ce fait, connaissant l'angle de détection φ et les masses de l'ion incident M_1 et de l'ion de recul M_2 , l'énergie de recul E_2 peut être calculée.

II.2.4.2 Sensibilité de détection

En ERDA la section efficace différentielle de Rutherford est donnée par la formule suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1Z_2 e^2}{2E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\cos^3\varphi} \cdot \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \quad \text{Eq II.1.17}$$

D'après cette expression

- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ présente une valeur minimale quand $\varphi = 0^\circ$
- La probabilité de recul augmente quand l'énergie de l'ion incident diminue
- Plus Z_1 est important, plus $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est importante

A l'énergie 2.8 MeV, la section efficace de la réaction $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$ n'est plus à l'image d'une collision purement coulombienne et nous avons opté pour une section efficace extraite de la littérature [129].

Pour la technique ERDA en particulier, nous allons introduire la notion de résolution en profondeur, car la mesure des profils d'hydrogène dans nos matériaux est très importante pour comprendre les mécanismes d'altération. Le terme résolution en profondeur fait référence à la profondeur minimale δx pour laquelle une différence d'énergie minimale δE (KeV) est détectable.

$$\delta x = (\delta E)/[\varepsilon] \quad \text{Eq II.1.18}$$

δE : différence d'énergie minimale détectable (keV)

$[\varepsilon]$: facteur de section efficace d'arrêt (keV / (10^{15} at/cm²))

Considérons deux couches successives L_{i+} et L_{i-} d'un film, ayant des épaisseurs égales δx_i , et qui ont la même concentration de l'élément sondé (ici on parle de l'hydrogène) et soit $S_{L_{i+}}(T)$ et $S_{L_{i-}}(T)$ les signaux des particules détectées produits à partir de la réaction nucléaire $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$ avec l'élément hydrogène dans les couches L_{i+} et L_{i-} . Nous définissons p_i , la probabilité que la position de l'élément analysé soit dans la plage $[x_i - \frac{\delta x_i}{2}, x_i + \frac{\delta x_i}{2}]$

$$p_i = 1 - \frac{S_{L_{i+}}(E) \cap S_{L_{i-}}(E)}{\text{average}(S_{L_{i+}}, S_{L_{i-}})} \quad \text{Eq II.1.19}$$

Avec

- $S_{L_{i+}}(E) \cap S_{L_{i-}}(E)$ est la surface commune entre les deux signaux $S_{L_{i+}}(E)$ and $S_{L_{i-}}(E)$
- $S_{L_{i+}}$ et $S_{L_{i-}}$ sont les integrales de $S_{L_{i+}}(E)$ et $S_{L_{i-}}(E)$

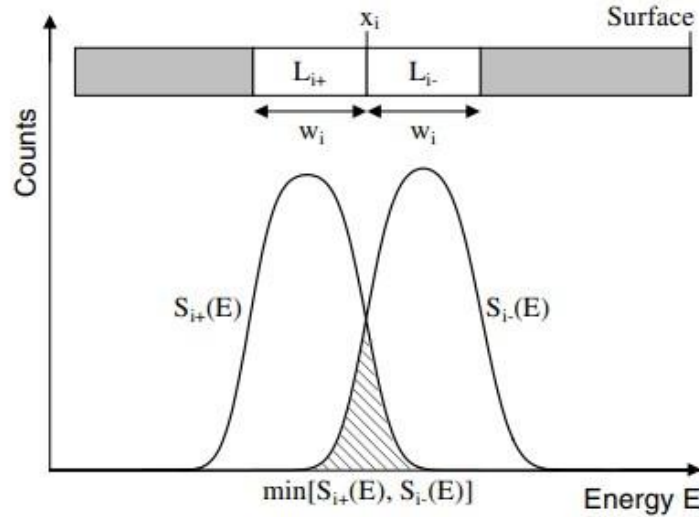


Figure II. 10 : Simulation de deux couches, selon la méthode proposée par Martin et al. [130]

Selon Martin et al., la résolution δx est déterminée pour $p_i = 68,3$ %. A partir de cette procédure, la résolution en profondeur sera calculée et permettra ainsi de considérer le film analysé comme une superposition de plusieurs sous couches d'épaisseur minimale δx , comme illustré sur la figure II.11.

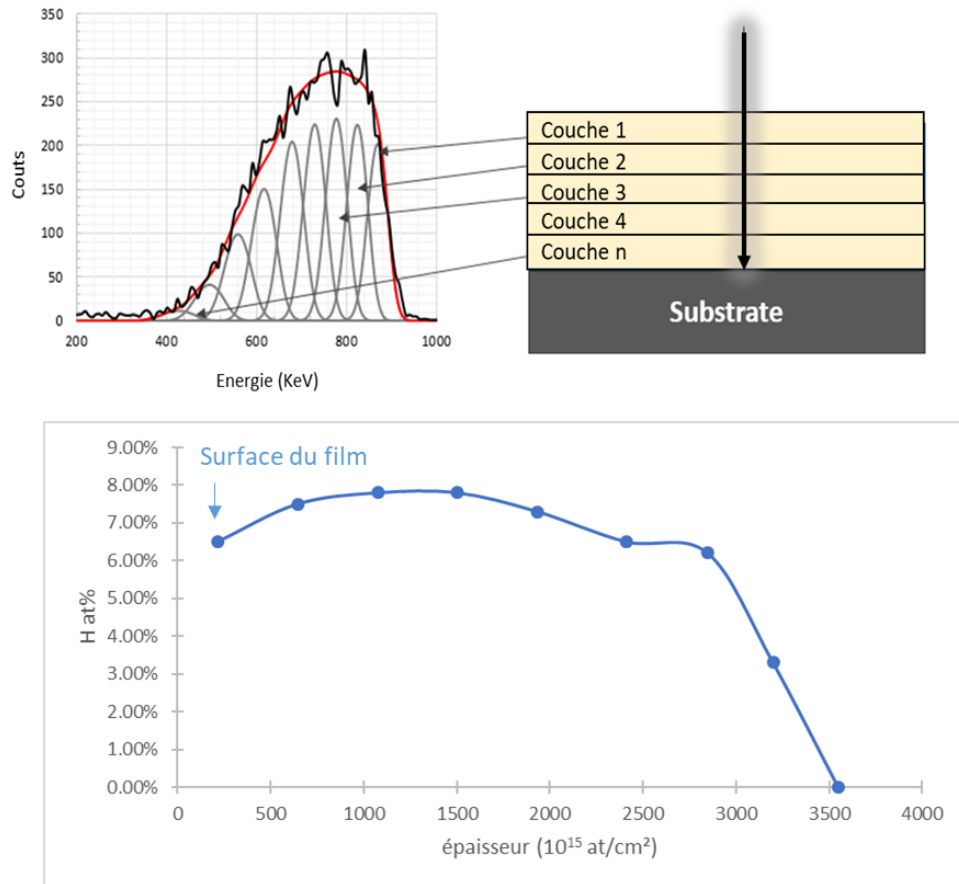


Figure II. 11 : Principe de détermination d'un gradient de concentration d'hydrogène en profondeur dans un film analysé par ERDA

La technique ERDA est utilisée dans ce travail pour suivre les variations de la concentration d'hydrogène dans toute la profondeur sondée, environ $1\mu\text{m}$, c'est-à-dire au sein du revêtement couche mince mais aussi à l'interface couche/substrat. La quantification de H est un indicateur primordial dans la compréhension des processus d'altération.

II.1.5 La technique NRA (Nuclear Reaction Analysis)

II.1.5.1 Principe

L'analyse par réaction nucléaire (NRA) est une technique de caractérisation basée sur les interactions entre un faisceau d'ions et le matériau cible à partir de réactions nucléaires directes nucléon-nucléon ou noyau composé. La NRA est particulièrement utile pour la détection et la quantification des éléments légers (par exemple C, N, O) dans une cible, souvent dans des couches minces. L'un des avantages de cette méthode est sa capacité à fournir des informations sur la composition élémentaire, même en profondeur, à partir de l'énergie des particules nucléaires légères émises lors de réactions nucléaires avec le faisceau d'ions incident.

Cette méthode repose sur la détection de particules émises par réactions nucléaires de transmutation entre un ion et un noyau cible. Elle est principalement employée à faible énergie afin de réduire le nombre de voies de réaction possibles, préservant ainsi la simplicité de l'analyse. Dans le cadre de cette thèse un faisceau de deuton de 0.9 MeV est utilisé. Cette approche (de faible énergie) ne permet de quantifier que les éléments légers ayant un $Z < 15$, en effet, avec des noyaux plus lourds, la répulsion électrostatique devient trop intense, empêchant l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau cible pour initier une réaction nucléaire. Contrairement à la RBS et l'ERDA, les mécanismes physiques lors d'une expérience NRA sont basés sur des chocs inélastiques, il n'y a donc pas de conservation de l'énergie cinétique avant et après choc.

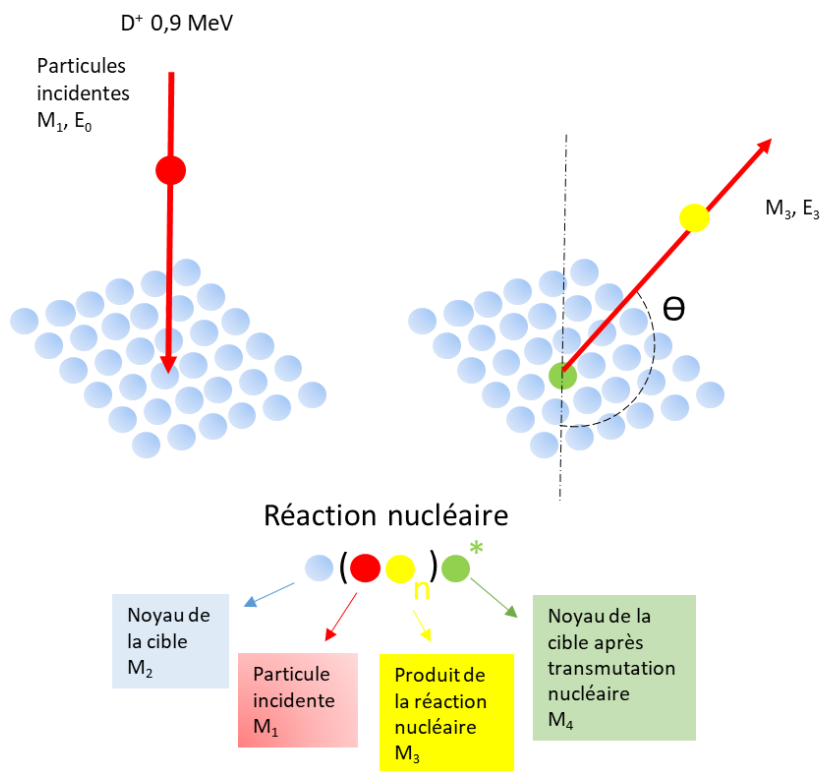
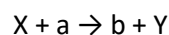


Figure II. 12 : Principe de la NRA

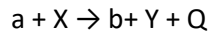
Une réaction nucléaire s'écrit sous la forme :



Une notation abrégée courante de cette réaction se présente aussi de la façon suivante $X(a,b_n)Y$, où a désigne la particule incidente de masse M_1 et d'énergie E_0 comme représentée sur la figure 3 (boule rouge), X le noyau de la cible (boule bleu) de masse M_2 , b de masse M_3 ayant une énergie E_3 et Y de masse M_4 les produits léger et lourd de la réaction (jaune et vert respectivement), et n l'état

d'excitation de Y. La particule légère b possède une énergie suffisante pour s'extraire de l'échantillon et être détectée. Quant au produit lourd Y de la réaction, il demeure au sein de la matrice.

Une réaction nucléaire obéit à la loi de conservation d'énergie. Ceci fait qu'une réaction nucléaire s'écrit idéalement de la manière suivante :



Q est le bilan énergétique. Si une énergie est libérée lors de la réaction, la valeur de Q sera positive, on parle de réaction nucléaire exoénergétique. Si Q est négative, de l'énergie doit être fournie et il y'aura un seuil d'énergie défini en dessous duquel cette réaction endoénergétique ne se produit pas. Q peut être aussi nul dans ce cas-là, la réaction est élastique.

La valeur de Q est définie comme la différence entre l'énergie de masse initiale et l'énergie de masse finale.

$$Q = (M_1 + M_2) - (M_4 + M_3) \quad \text{Eq II.1.20}$$

Avec M_1 la masse de l'élément A. Si la particule Y est émise à un état excité, alors $M^*_Y = M_Y + E^*_Y$

avec E^*_Y est l'énergie d'excitation de Y.

Dans le cadre de ce travail, nous avons travaillé avec des réactions exoénergétiques pour quantifier les éléments légers (O, C et N) : les réactions nucléaires $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$ ou $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$. L'avantage de ces réactions est que les particules nucléaires légères émises ont des énergies bien plus importantes que celles des ions incidents. De ce fait, les signaux collectés pour chaque élément se retrouvent totalement décorrélés de la partie rétrodiffusée facilitant ainsi la quantification et augmentant la sensibilité de détection.

Contrairement à la technique RBS, il est difficile pour la NRA de prédire la section efficace avec une expression analytique et ceci est lié à la complexité du potentiel d'interaction. Cependant il existe dans la littérature ou dans des bases de données des sections efficaces de réactions nucléaires mesurées expérimentalement. La disponibilité des sections efficaces mesurées dans des conditions expérimentales bien précises justifie les géométries et les paramètres fixés dans ce travail pour mener les analyses NRA.

S. Pellegrino [131], a fourni beaucoup de données expérimentales sur les sections efficaces de réactions nucléaires de deutons avec l'azote (^{14}N) dans une gamme d'énergie de l'ordre du MeV et particulièrement à un angle de détection de 150° . La véracité des sections efficaces a été vérifiée en mesurant l'azote dans des couches de Si_3N_4 , et les valeurs de section efficace fournies permettent de simuler parfaitement les pics $^{14}\text{N}(d,p_5)^{15}\text{N}$ et $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ du spectre NRA. Les sections efficaces de

Pellegrino ont donc été adoptées pour quantifier l'azote dans nos films. Pour le dosage du ^{12}C , la section efficace mesurée par Jose et al. [132] à un angle de détection de 165° a été utilisée et vérifiée avec la simulation d'un spectre NRA d'un substrat de carbone vitreux. La base de données de sections efficaces pour l'oxygène 16 est très vaste et couvre une large variété de géométries et de conditions opératoires. Pour la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)^{14}\text{N}$, nous avons opté pour la section efficace Sigmacalc à 166° et 150° . La véracité de la section efficace est vérifiée en analysant une couche SiO_2 de 213 nm d'épaisseur déposée sur substrat de silicium. En pratique, nous travaillons avec deux détecteurs PIPS, un placé à 166° pour les mesures de O et de C et un autre à 150° pour la mesure de N. La quantification des différents éléments légers O, C et N se fait avec la simulation des deux spectres avec une cible unique. La définition de solution unique de la cible simulée est discutée dans la prochaine section.

II.1.6 Simulation numérique des spectres IBA expérimentaux : la quantitativité des techniques IBA

Le logiciel SIMNRA [133] permet de calculer théoriquement des spectres RBS, ERDA et NRA, et ainsi de simuler des spectres expérimentaux. Il servira donc à fournir des données quantitatives sur l'épaisseur et la composition élémentaire de nos matériaux étudiés.

La première étape de l'analyse, après le chargement du spectre expérimental, consiste à définir les conditions adoptées lors de l'acquisition du spectre. Ainsi la nature de l'ion incident, son énergie et les angles d'incidence, de sortie et de détection sont implémentés dans le logiciel.

Deuxièmement, la cible qui définit notre échantillon analysé est découpée virtuellement en couches successives L_i d'épaisseurs égales à la résolution en profondeur comme définie précédemment. Les faibles épaisseurs de nos couches minces nous permettent de négliger la dégradation de la résolution en profondeur avec l'épaisseur croissante des films.

SIMNRA offre la possibilité d'utiliser différentes sources de données de pouvoirs d'arrêt ou perte d'énergie linéique. Le pouvoir d'arrêt de Ziegler-Biersack + KKK [125], [126] a été conventionnellement choisi car il offre les meilleures simulations sur nos échantillons standards. SIMNRA permet de calculer la section efficace de Rutherford et dispose aussi d'une base de données de sections efficaces issues de « *Ion Beam Analysis Nuclear Data Library* » (IBANDL). Cette base de données est régulièrement mise à jour. En RBS, la section efficace est celle de Rutherford avec une fonction d'écrantage. Pour ERDA et NRA, comme abordées en haut, des sections efficaces mesurées expérimentalement ont été sélectionnées pour chaque élément et permettent de calculer le spectre théorique.

Les concentrations $C_{i,j}$ des j éléments présents dans les i couches successives L_i sont modulées manuellement. Une première simulation est générée et comparée aux 4 spectres expérimentaux RBS- 166° , RBS- 150° , NRA- 150° et ERDA- 30° . Ensuite nous procédons de manière itérative à un affinement

des paramètres $C_{i,j}$ jusqu'à obtenir des écarts minimales entre spectres expérimentaux et simulés. Quand le meilleur ajustement du spectre expérimental est atteint, nous obtenons les concentrations des éléments Si, N, O, C et H en fonction de la profondeur, et ceci avec une résolution en profondeur de l'ordre de 20 nm dans SiO_2 .

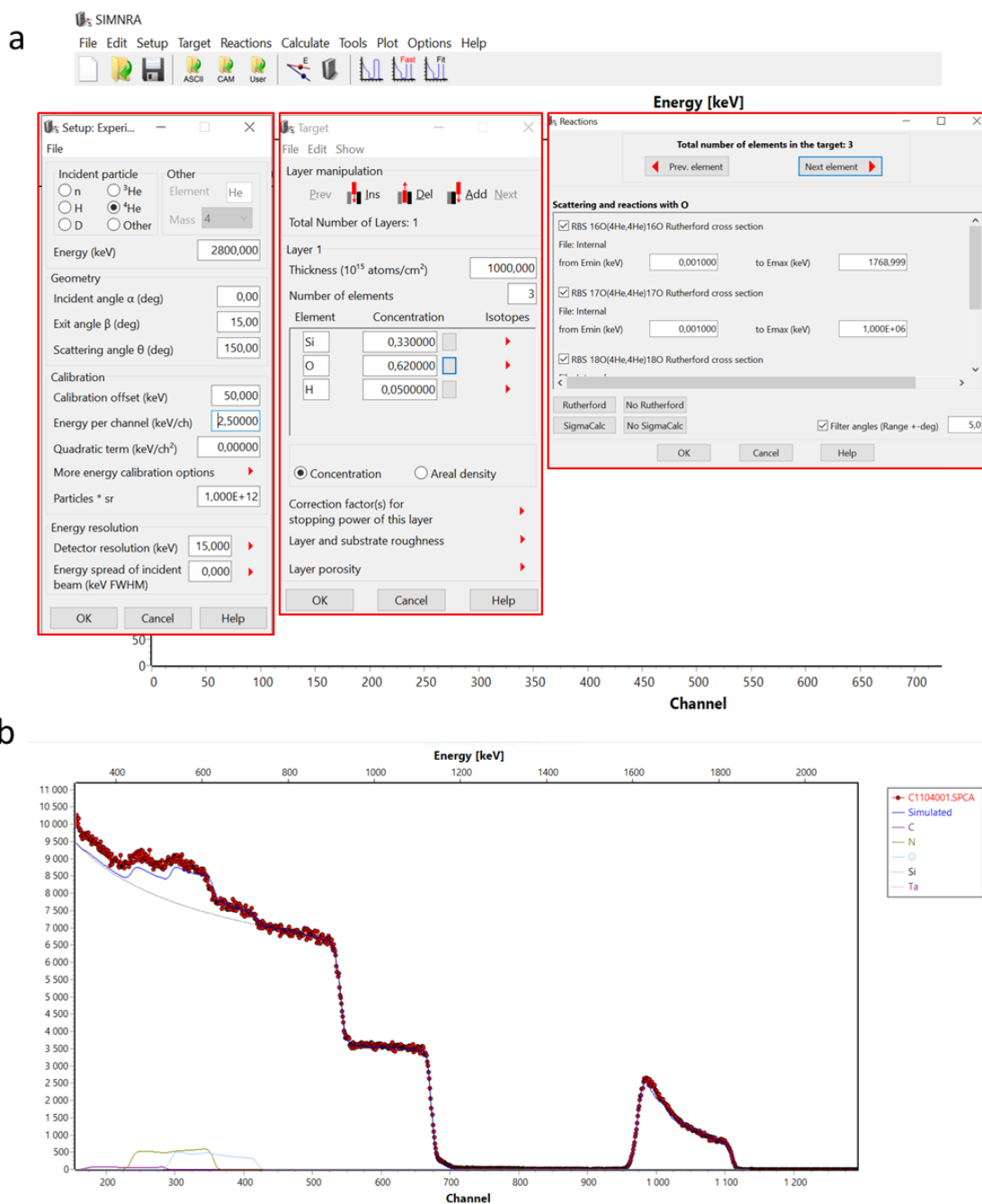


Figure II. 13 : (a) Les différentes étapes à réaliser sur SIMNRA : définir les paramètres expérimentaux, la composition et les sections efficaces. (b) comparaison d'un spectre RBS expérimental (rouge) et simulé (bleu) d'une couche SiOCN déposée sur substrat de silicium

Comme pour toutes mesures, nous déterminons des incertitudes sur les valeurs obtenues. Pour les estimer, nous adoptons la méthodologie développée au sein de l'équipe lors des précédentes études

menées sur des couches minces de getter ou encore des couches minces de SiO₂. Pour ce faire, nous estimons l'incertitude sur la charge, sur la section efficace et sur la statistique en se basant sur l'expression du nombre N_A d'atomes cibles A dans une couche A_mB_n d'épaisseur x, par unité de surface (at.cm⁻²).

$$N_A = N_A^{A_m B_n} \cdot x = \frac{\cos \alpha \cdot A_A}{Q \cdot \Omega \cdot \sigma_A} \quad \text{Eq II.1.21}$$

Nous rappelons que $N_A^{A_m B_n}(x) = c_A(x) \cdot N^{A_m B_n}(x)$

Une loi de propagation d'incertitude est alors établie afin d'estimer l'incertitude sur les valeurs de concentration $c_A(x)$ de l'élément A et plus généralement des i éléments $c_i(x)$. L'expression utilisée pour calculer l'incertitude sur les valeurs de concentration obtenues est alors donnée par :

$$\Delta_{c_A} = \sqrt{(\Delta_{Q \cdot \Omega})^2 + (\Delta_{\sigma_A})^2 + (\Delta_{A_A})^2} \quad \text{Eq II.1.22}$$

Avec

$\Delta_{Q \cdot \Omega}$ représente l'erreur sur la mesure de la charge d'analyse et l'angle solide de détection et elle est estimée à $\pm 3\%$

Δ_{σ} est l'erreur sur la section efficace, estimée à 0% pour Si(α, α), $\pm 2\%$ pour ¹⁶O(d, α_0)¹⁴N, $\pm 5\%$ pour ¹H(⁴He,¹H)⁴He et $\pm 6\%$ pour ¹⁴N(d,p₅)¹⁵N ou ¹⁴N(d, α_1)¹²C.

Δ_{A_A} est l'erreur statistique pour chaque élément donnée par $\frac{\sqrt{A_A}}{A_A}$ avec A_A le nombre de coups détectés pour l'élément A sur son pic de référence utilisé pour la quantification

II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR » est une technique de caractérisation non destructive, très simple de mise en œuvre, qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques dans un matériau. La technique consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon en fonction du nombre d'onde du signal incident.

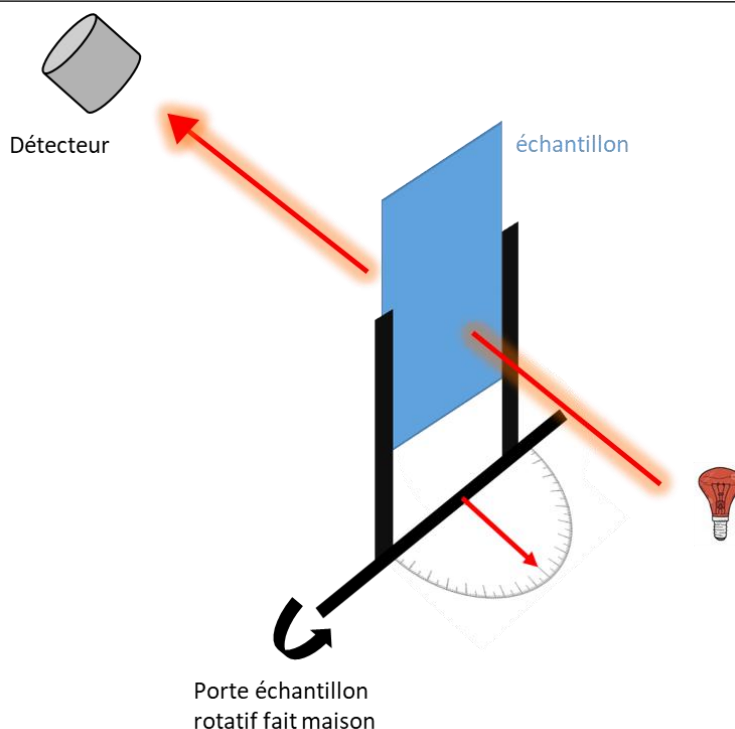


Figure II. 14 : Géométrie de la spectroscopie FTIR. Détails du porte échantillon 'fait maison' pour analyser des couches minces en incidence normale et en incidence rasante (principalement à 60°)

En traversant l'échantillon, le champ électrique infrarouge interagit avec le moment dipolaire d'un groupement moléculaire et provoque la vibration de certaines liaisons dites actives. La fréquence de vibration dépend de la force de la liaison et de la masse des atomes. D'un point de vue général, les différents modes sont classés en fonction de deux paramètres :

- Un mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons est dit d'étirement ou d'élongation, sinon, c'est une vibration de déformation angulaire dans le plan ou hors plan, pouvant avoir lieu en cisaillement ou en balancement.
- Un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique (indice s), il est asymétrique (notée as) s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule.

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Thermo Scientific « Nicolet is 10 », ayant une résolution de 4 cm⁻¹. La plage des fréquences couvre le domaine du moyen infrarouge s'étendant entre 400 et 4000 cm⁻¹. L'acquisition des spectres infrarouges est réalisée en mode transmittance. La transmittance T est le rapport des intensités incidente et transmise.

$$T = \frac{S}{S_0} \quad \text{Eq II.2.1}$$

Où S₀ et S représentent les intensités du faisceau IR incident et transmis respectivement.

Le signal obtenu au cours d'une acquisition présente la somme des signaux collectés de la couche déposée et du substrat de silicium. Une élimination de la contribution du substrat est donc essentielle. Pour cela, on se sert du spectre FTIR d'un substrat de silicium nu enregistré dans les mêmes conditions que l'échantillon à traiter, qui sera soustrait du signal total, comme le montre la figure II.15. D'autres étapes de traitement du signal s'ajoutent, à savoir la réduction du bruit, obtenue par la fonction FFT filter sur Origin, et pour finir par une correction de la ligne de base.

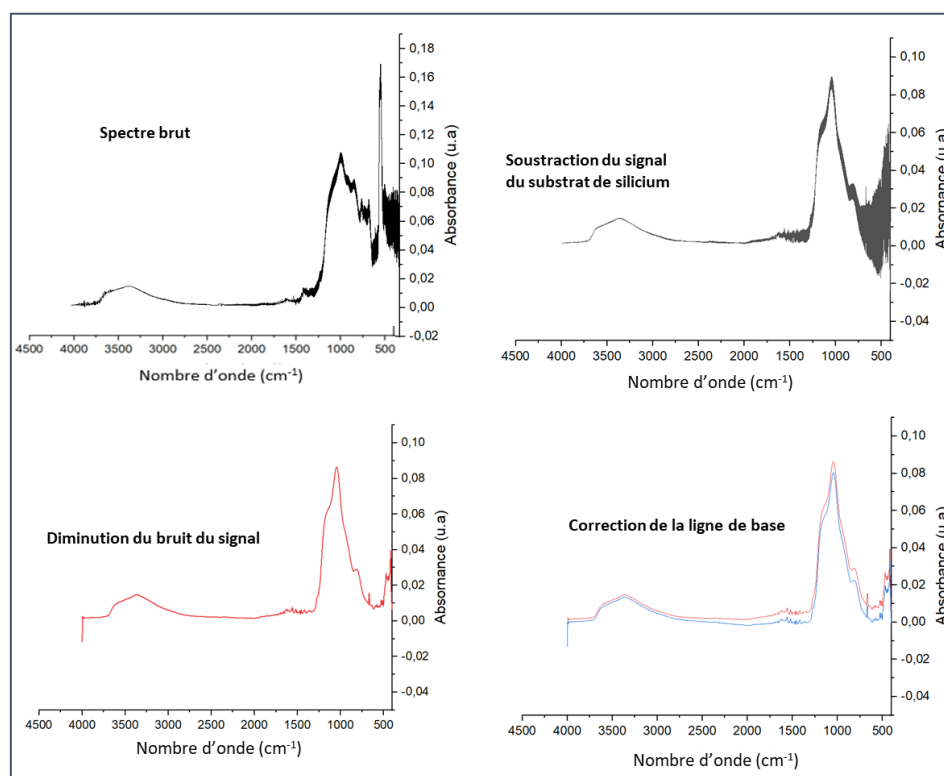


Figure II. 15 : Les différentes étapes de traitement du signal FTIR : soustraction du signal du substrat, application de la fonction FFT filter pour l'amélioration du rapport signal/bruit et correction de la ligne de base

Les couches minces de silice ont été amplement investiguée par FTIR donnant lieu à une littérature très riche. Ainsi le spectre infrarouge de la silice se caractérise par trois bandes d'absorption principales attribuées aux différents modes vibrationnels des liaisons Si–O–Si. On trouve donc [134], [135] :

- Le mode TO1 qui apparait à la fréquence la plus basse (460 cm^{-1}) et qui est associé aux mouvements de basculement optique transverse (TO), perpendiculaires au plan Si–O–Si, des oxygènes reliant deux atomes de Si adjacents.
- Le mode TO2 qui est une bande de faible intensité absorbant vers 800 cm^{-1} , qui est dû à l'élongation symétrique optique transverse de l'atome O le long d'une bissectrice de l'angle Si–O–Si avec un mouvement simultané des cations Si.
- Le mode TO3 ayant la fréquence la plus élevée (1080 cm^{-1}) implique un mouvement de va-et-vient de l'atome d'oxygène le long d'une ligne parallèle à l'axe Si–Si. Le mouvement entraîne

une distorsion opposée de deux liaisons Si – O voisines et est donc indiqué comme une élongation antisymétrique optique transverse. Cette bande est toujours accompagnée d'un épaulement à plus haute fréquence (1200 cm^{-1}) dont l'origine sera discutée après.

A côté des bandes caractéristiques de la liaison siloxane, des bandes correspondant au noyau hydroxyle (O-H) peuvent apparaître sur le spectre FTIR de la silice, où on trouve principalement une bande d'intensité moyenne vers $920\text{ à }960\text{ cm}^{-1}$ due aux mouvements d'élongation symétrique du silanol Si-OH souvent attribuée à un tétraèdre Q^3 c'est-à-dire à un atome de silicium lié à trois oxygènes pontants et un non pontant sous forme de Si-O-H. Cette bande est indicatrice du degré de polymérisation du réseau de silice et est proportionnelle au nombre d'oxygènes non-pontant présents dans la structure. Son absence atteste d'un réseau totalement densifié. L'eau moléculaire adsorbée montre une bande d'absorption intense entre $3300\text{ et }3500\text{ cm}^{-1}$ due à l'élongation O-H dans l'eau liée, impliquée dans des liaisons hydrogène. Enfin de $3600\text{ à }3650\text{ cm}^{-1}$ figure une bande de vibration des silanols terminaux. [134], [135], [136]

Les modes optiques longitudinaux (LO) ne peuvent pas être observés dans les spectres d'absorption FTIR enregistrés en incidence normale, car ils n'interagissent pas directement avec la lumière incidente. Cependant, pour les films minces, ils peuvent être détectés en incidence oblique, en raison de l'effet Berreman [137]. Dans les films minces, les phonons à grande longueur d'onde ont un vecteur d'onde, k , perpendiculaire à la surface du film et le rayonnement à incidence normale n'interagit qu'avec les vibrations optiques transverses, qui sont parallèles à la surface du film [138], [139]. La composante polarisée du rayonnement d'incidence oblique a des sous-composantes parallèles et perpendiculaires à la surface du film, qui peuvent exciter respectivement les phonons TO et LO comme le montre la figure II.16-a [139]. Les figures II.16-b et c présentent les spectres FTIR d'un même échantillon de silice amorphe en couche mince enregistrés à 0° et 60° respectivement. Cet exemple illustre bien le phénomène de « Splitting » discuté plus haut.

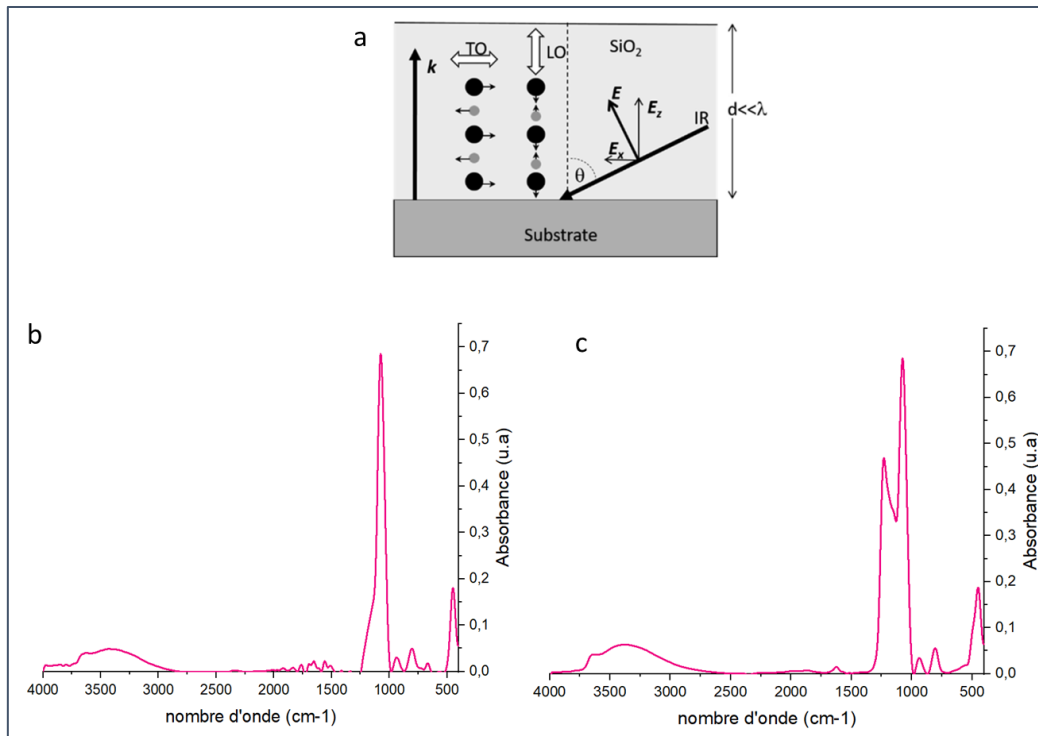


Figure II. 16 : (a) Représentation schématique des oscillations TO et LO et de la géométrie associée à la mesure d'un film mince supporté sur un substrat, avec le vecteur d'onde k pointant perpendiculairement à la surface. Spectres FTIR du même film de silice faiblement concentré en hydrogène analysé en incidence normale (b) et à 60° de la normale (c)

Selon Pliskin et al [140], Il existe quatre intérêts de la spectroscopie infrarouge pour l'évaluation des caractéristiques des oxydes de silicium :

- Les demi-largeurs et les positions des bandes d'élongation de Si-O-Si ; TO2 et TO3 qui sont fortement influencées par la nature de la liaison, la stœchiométrie, la densité et la porosité des films
- L'intensité des bandes d'absorption vers 3650 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹ dues aux groupes hydroxyle engagés dans des liaisons hydrogènes, et à l'eau adsorbée. Les bandes indiquent la quantité de groupes hydroxyle de surface et la porosité des oxydes
- Les impuretés autres que les groupes hydroxyle ou l'eau peuvent être détectées par leurs bandes d'absorption caractéristiques
- Les épaisseurs de film approximatives peuvent être déterminées par les franges d'interférence dans le spectre

L'explication de l'origine de l'épaulement vers 1200 cm⁻¹ qui accompagne la bande TO3 en incidence normale a lui aussi été source de controverse. Almeida et al [141] ont attribué cet épaulement à la composante longitudinale optique de la vibration LO3 correspondant à la paire transverse optique de TO3. Ils expliquent que les modes TO et LO purs ne peuvent peut-être pas exister dans les matériaux vitreux en raison des effets de désordre structural à longue portée sur le champ électrique

macroscopique produit par les interactions coulombiennes responsables des Splitting TO-LO. Donc selon eux la présence de cet épaulement est dû au caractère LO et TO imparfaitement défini dans les verres et les amorphes en général, ce qui conduit à l'apparition d'un mélange LO-TO avec dominance du mode TO même si on travaille en incidence normale. Almeida et al ajoutent que ce mode LO3 est encore renforcé en présence de porosités, expliquant ceci par le fait que les échantillons poreux vont disperser la lumière IR dans une certaine mesure et transmettre ainsi cette lumière dans toutes les directions. Par conséquent, une partie de la lumière absorbée sera en incidence oblique ce qui va rendre cet épaulement plus intense.

Dans une approche alternative, Gaskell et Johnson [142] Lucovsky et al [143], [144] et Kirk [145] ont proposé que le mouvement d'élongation asymétrique qu'ils notent AS donne lieu à un mode en phase noté AS1 et à un mode hors phase noté AS2. L'AS1 est optiquement actif, tandis que l'AS2 est inactif, mais devient activé par le couplage induit par le désordre avec le mode AS1 intense. Un résultat important du travail de Kirk est que la force globale de ces modes couplés est constante et que toute augmentation de l'intensité du mode de l'AS2 se fait au détriment du mode AS1. La paire de fréquences LO-TO pour le mode AS1 a été mesurée à $1256\text{-}1076\text{ cm}^{-1}$, tandis que la séparation LO-TO pour le mode AS2 a été trouvée inversée à $1160\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. A partir de ce point de vue, l'augmentation de l'intensité de cet épaulement traduit plutôt une intensification du degré de désordre interne dans le film.

La position du mode AS1, qui peut être assimilée à celle de TO3, peut donner des informations sur l'état du réseau du matériau en termes de densité. En effet, Le modèle de réseau à forces centrales développé par Sen et Thorpe [146] et Galeener [138] a été utilisé par Innocenzi [134] pour décrire la structure interne de SiO_2 . Le modèle suppose qu'il y a un ordre local de sorte que la structure interne de SiO_2 puisse être décrite en termes d'une unité de base formée de deux tétraèdres de silice voisins qui partagent un oxygène. En supposant que toutes les liaisons ont la même longueur et le même angle de liaison, il est possible d'exprimer la fréquence de vibration de l'élongation Si-O-Si (ω) en fonction de la force de liaison (k) et de l'angle de liaison (θ) :

$$\omega^2 = k (1 - \cos\theta) / m_O + 4k / 3m_{Si} \quad \text{Eq II.2.2}$$

Où m_O et m_{Si} sont les masses atomiques de l'oxygène et du silicium, respectivement.

Donc en supposant qu'il n'y a pas de changement dans la longueur de liaison Si-O, les modifications de la fréquence de vibration et donc de la position du signal peuvent être associés à des changements de l'angle de liaison θ : plus précisément, la diminution de la fréquence de vibration (et donc la position de TO3) est associée à une diminution de l'angle θ qui est signe de densification du réseau.

D'autre part, Martinet et Devine [147] ont plutôt utilisé une relation empirique entre la position de TO et la densité du film SiO₂ donnée par l'équation (Eq II.2.3)

$$d\omega / d\rho = - 93 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \quad \text{Eq II.2.3}$$

Dans les deux cas, un shift vers des nombres d'ondes inférieurs se traduit par une densification du réseau.

Selon Pliskin [140] c'est l'inverse qui est plutôt observé : les positions des bandes d'étirement Si-O-Si (TO2 et TO3) dans les spectres des films d'oxyde de silicium dépendent de la porosité et de la contrainte. Les films avec une plus grande porosité et une contrainte de liaison plus élevée montrent des déplacements importants des modes vers des nombres d'ondes inférieurs allant de 1092 cm⁻¹ pour un oxyde densifié pour arriver à 1085-1085 cm⁻¹ dans le cas du mode TO3, la fréquence continuant à diminuer avec la détérioration de l'état du réseau. Il évoque aussi la netteté de la bande TO3 exprimée par sa largeur à mi-hauteur qui s'affine avec la densité.

Topka et al [97] ayant travaillé sur les mêmes dépôts que les nôtres, ont trouvé des tendances plutôt inverses à celles de Pliskin, où la position de la bande TO3 diminue quand la température de dépôt augmente, paramètre qui améliore la densité du film. La largeur à mi-hauteur quant à elle augmente avec la température de dépôt Td. L'intensité de l'épaule vers 1200 cm⁻¹ (qu'elle note TO4) est cependant en accord avec les hypothèses qui la corrèle à la porosité du film.

L'incorporation d'autres éléments dans la structure de l'oxyde de silicium, à savoir l'azote et le carbone donne naissance à de nouvelles bandes vibrationnelles, dont les plus importantes sont : les liaisons nitrure Si-N et carbure Si-C principalement en mode d'élongation qui apparaissent respectivement vers 940 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹. Tout comme pour l'oxygène, ces deux atomes peuvent être non pontants, c'est à dire liés à de l'hydrogène par exemple, notamment sous forme de méthyle -CH₃, CH ou -CH₂- pour le carbone, ou sous forme de N-H ou NH₂ pour l'azote. Le tableau en annexe 3 résume l'ensemble des vibrations qu'il est possible d'obtenir dans un film d'oxyde de silicium ou d'oxycarbonitrure de silicium.

II.3. Spectrométrie de photoélectrons X

La spectrométrie de photoélectrons X ou spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons. Elle nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de la surface de nos films induites par l'altération.

Lors d'une expérience XPS, l'échantillon à analyser est bombardé par des photons X. Dans la plupart des cas, l'énergie des photons X utilisée est de 1253.6 eV correspondant à la raie K α d'une anode Mg et de 1486.6 eV pour celle de l'Al. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur (appelés aussi photoélectrons). Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique E_c . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison E_l ou de leur énergie cinétique E_c . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c \quad \text{Eq II.3.1}$$

Avec :

$h\nu$ représente l'énergie du photon incident (h : constante de Planck , ν : fréquence de la radiation)

E_l énergie de liaison de l'électron éjecté de l'atome

E_c énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté de la surface de la cible

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome émetteur. De ce fait, il est possible à partir d'un spectre XPS, d'identifier les éléments chimiques présents à la surface, de déterminer l'environnement chimique de ces éléments, puisque l'énergie de liaison d'un électron est modifiée selon son environnement. En effet, l'électron de cœur est soumis à une force d'interaction électrique (force Coulombienne) exercée par les charges des atomes du voisinage. Si ces derniers sont remplacés par d'autres atomes, la force coulombienne va changer en entraînant une redistribution spatiale des charges électroniques de valence et un nouveau potentiel du point de vue de l'électron considéré. Ainsi, son énergie de liaison sera modifiée. D'une façon pratique, un changement d'environnement chimique des électrons de cœur est traduit par un déplacement (shift) du pic dans le spectre enregistré. Enfin, il est aussi possible de quantifier les éléments détectés en surface vu que l'intensité du pic de photoélectrons enregistré, correspondant à un élément donné, est indirectement proportionnelle à la concentration de cet élément. Ainsi, à partir d'un spectre XPS, on peut tirer des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la nature chimique de la surface de

l'échantillon sur une profondeur de 10 nm à peu près. Cette technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, exceptés l'hydrogène et l'hélium.

D'un point de vue instrumentation, un appareil XPS Shimadzu Kratos Axis Nova a été utilisé. Le système dispose d'une source Al K α offrant une résolution en énergie de 0,47 eV pour l'énergie de passage la plus basse (10 eV). Les spectres ont été acquis en détection normale pour une profondeur d'analyse proche de 10 nm. Les qualifications élémentaires et chimiques ont été réalisées après un traitement des spectres par soustraction d'un bruit de fond linéaire et prise en compte du facteur de sensibilité relatif de chaque élément. L'échelle d'énergie a été calibrée sur la base de la liaison C-C/C=C/C-H fixée à 285,0 eV.

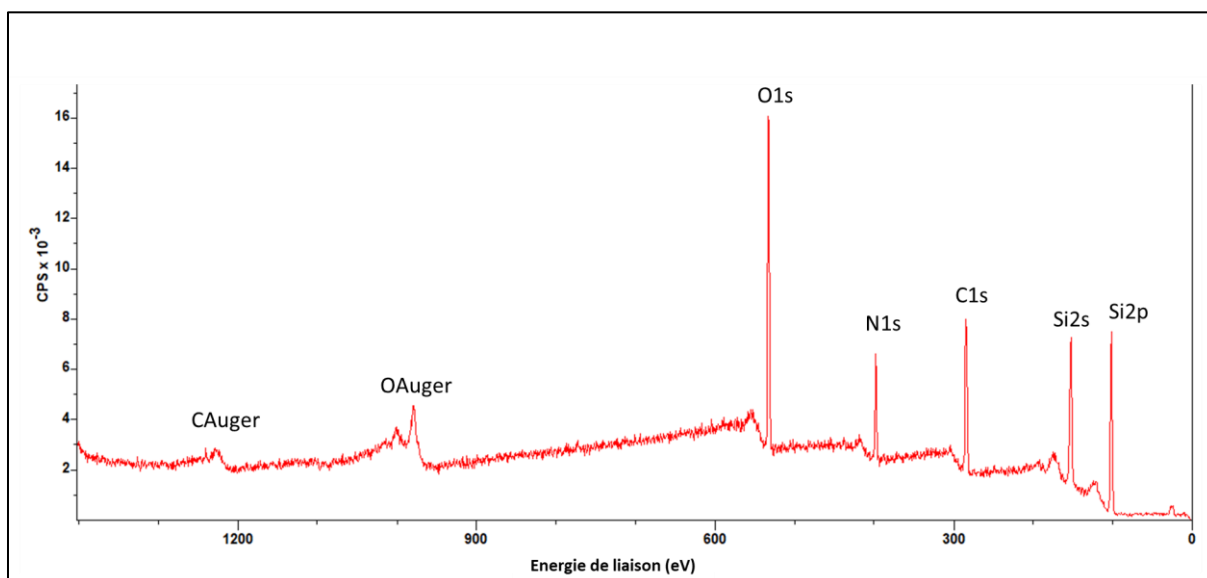


Figure II. 17 : exemple de spectre XPS d'un film SiOCN

La figure II.17 présente un spectre XPS typique d'une couche de SiOCN, mettant en évidence les pics des éléments constitutifs : silicium (Si 2p), oxygène (O 1s), azote (N 1s) et carbone (C 1s). Une attention particulière est portée sur le pic Si 2p, afin d'analyser en détail l'évolution de l'environnement chimique du silicium, qui joue un rôle central dans la compréhension de la structure du matériau et le suivi des changements induits par l'altération. En effet, l'incorporation d'azote et de carbone affecte directement le silicium, car ces éléments forment principalement des liaisons avec lui. De plus, l'évolution de l'environnement chimique du silicium au cours des processus d'altération nous permettra d'interpréter les modifications structurales subies par le matériau au fil du temps.

II.4 Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électrons pour acquérir des images des échantillons avec une résolution allant jusqu'à l'échelle nanométrique. Les électrons sont émis à partir d'un canon à effet de champ et permettent de constituer le faisceau d'électrons mis en forme à l'aide de diaphragmes et lentilles électromagnétiques. Le faisceau est ensuite focalisé sur la surface de l'échantillon par un ensemble de lentilles dans la colonne d'électrons. La résolution de l'appareil dépend du diamètre du faisceau envoyé vers la surface de l'échantillon. Suite à cette interaction entre le matériau et le faisceau électronique, plusieurs signaux peuvent être détectés, comme le montre la figure II.18, à savoir ; des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. Chacun de ces différents types de signaux apporte des informations utiles pour caractériser l'échantillon.

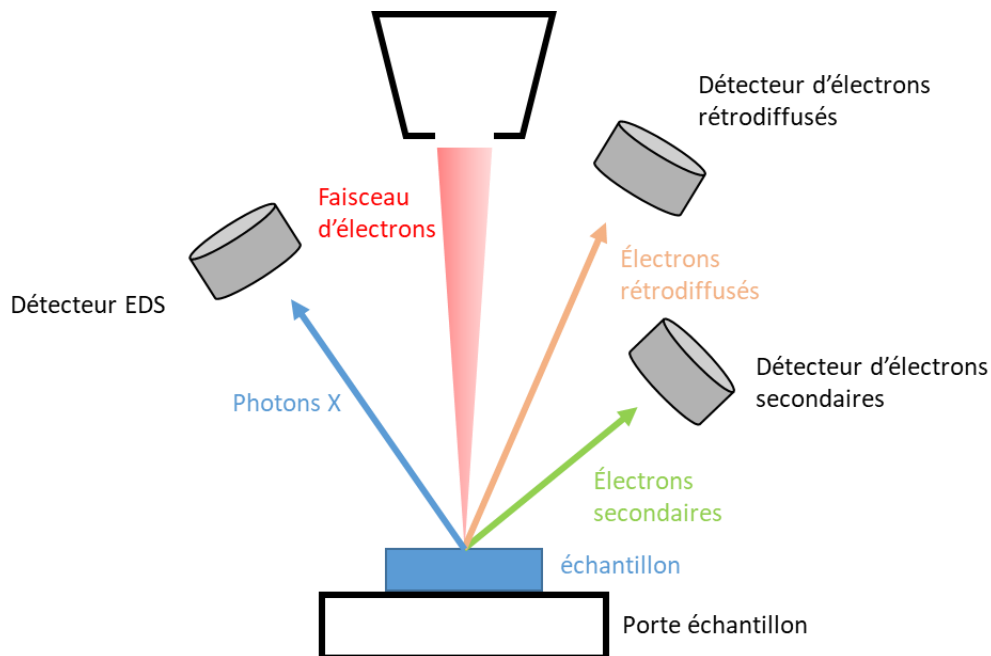


Figure II. 18 : Microscopie électronique à balayage (MEB) : signaux issus de l'interaction faisceau d'électrons-matière sur lesquels sont basés la fabrication des images et l'analyse chimique EDS

- Les électrons rétrodiffusés (BSE) : sont réfléchis après des interactions élastiques entre le faisceau et l'échantillon. Ce sont des électrons hautement énergétique, diffusés hors de l'échantillon et ne perdant qu'une petite quantité d'énergie. Ils peuvent provenir d'une zone assez étendue en profondeur de l'échantillon (jusqu'à quelques centaines de nanomètres sous la surface). Ils fournissent des informations sur la composition car l'interaction élastique est sensible au numéro atomique. Les images formées en mode BSE ont cependant une faible résolution (de l'ordre de 100 nm).

- Les électrons secondaires (SE) : ils proviennent des atomes de l'échantillon et sont le résultat d'interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Ils proviennent d'une région de quelques nanomètres de profondeur à la surface de l'échantillon (résolution spatiale de l'ordre de 10 nm), avec une énergie inférieure à celle des électrons rétrodiffusés. Ils sont très sensibles à la microstructure de la surface et fournissent des informations topographiques.
- Les rayons X : ils sont produits suite à l'émission d'un électron secondaire qui donne lieu à un réarrangement électronique au sein de l'atome accompagné de l'émission de photons X. Ils donnent des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon. Ces derniers sont retranscrits sous forme de spectre, appelé spectre de dispersion d'énergie (EDS) où apparaissent des pics d'intensité variable caractérisant les éléments présents (sauf les éléments légers). Il est aussi possible d'exploiter ce rayonnement pour construire des images de cartographie élémentaire.

La qualité de l'image obtenue dépend de l'optimisation par l'opérateur des paramètres utilisés durant l'analyse mais aussi de l'échantillon analysé. En effet, ce dernier doit être propre et suffisamment plat. Si l'échantillon est isolant ou semi-conducteur, les électrons envoyés par la source vont s'accumuler à la surface du matériau. L'image obtenue sera entièrement brillante et claire et ne représentera pas vraiment la surface du matériau analysé. Pour pouvoir évacuer ces électrons primaires, on procède préalablement à une métallisation de la surface du matériau, en appliquant une couche fine de carbone.

Le MEB utilisé durant cette thèse est un JEOL JSM-IT800 équipé d'un canon à effet de champ Schottky In-Lens et d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La tension utilisée lors des analyses a été adaptée à chaque échantillon (couches minces sur substrat de silicium ou verre revêtu) et à la nature de l'information qu'on souhaite obtenir.

Le MEB a aussi été employé pour mesurer l'épaisseur de nos couches. En prenant des images en coupe transversale, le contraste chimique permet de différencier la couche de son substrat, ainsi, une estimation de l'épaisseur du dépôt sera possible. Les bords du substrat de silicium étant mal revêtus (comme le montre l'image MEB sur la figure II.19-a), on procède donc à une découpe de notre échantillon au milieu, là où le dépôt est très homogène. Les images en coupe transversale sont donc prises sur les bords préalablement découpés (figure II.19-b).

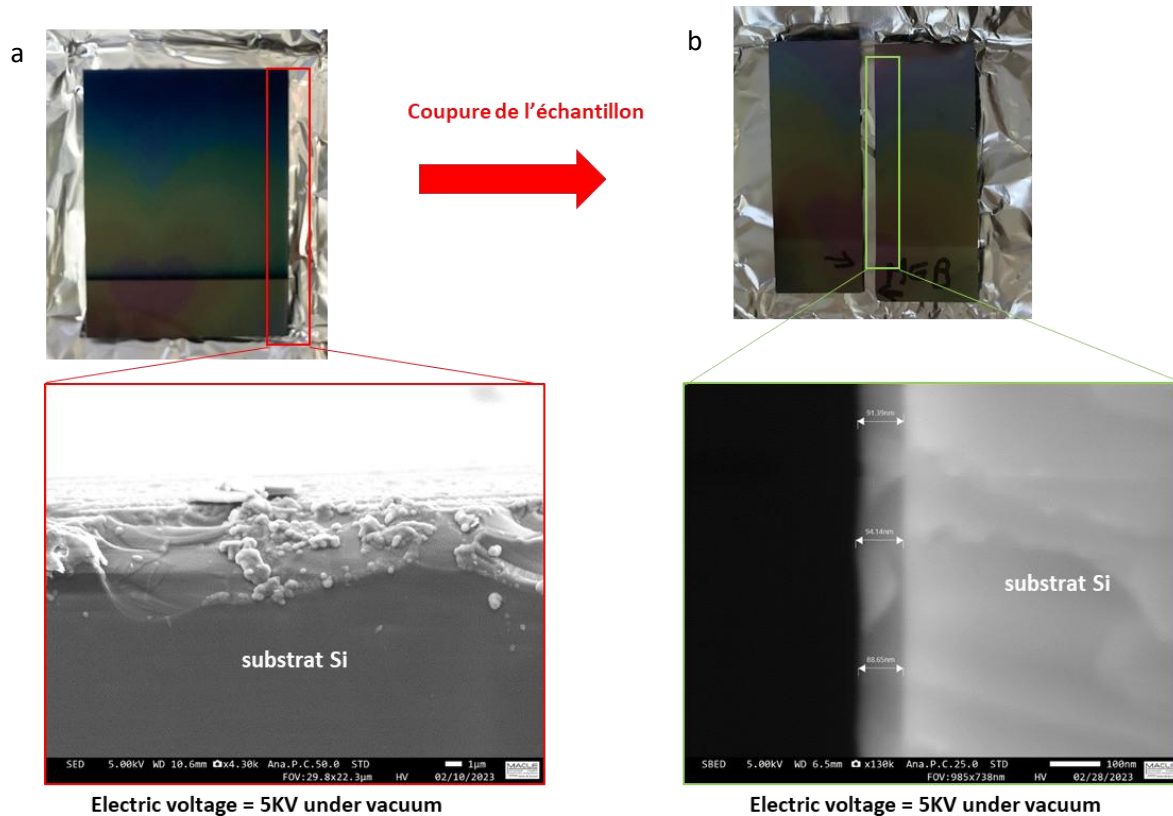


Figure II. 19 : Image MEB en coupe transversale avant (rouge) et après (vert) la découpe de l'échantillon : estimation de l'épaisseur de la couche

II.5 Microscopie à force atomique

La Microscopie à Force atomique (AFM) est une technique qui permet d'observer la morphologie d'une surface à l'échelle du nanomètre. Elle nous a ainsi permis d'observer les modifications morphologiques de surface induites par l'altération aqueuse.

L'AFM fournit une image tridimensionnelle d'une surface avec une résolution latérale comprise entre le nanomètre et la dizaine de nanomètres suivant le rayon de courbure de la pointe utilisée, et une résolution verticale de l'ordre de l'Angström [148]. Cette méthode repose sur la détection des forces interatomiques, telles que la tension de surface, les forces de Van der Waals et les forces de répulsion coulombiennes. Ces forces agissent entre les atomes d'une pointe extrêmement fine, attachée à un levier de raideur connue, et les atomes présents à la surface du matériau étudié. Un faisceau laser est dirigé vers le levier réfléchissant, qui le renvoie ensuite vers un capteur équipé de quatre photodiodes. L'interaction entre la pointe et la surface provoque une déflexion du levier, entraînant une déviation verticale du faisceau par rapport à sa position de référence au centre du cadran. Les photodiodes mesurent ce déplacement en détectant les différences de tension. Un système d'asservissement ajuste

ensuite la position de l'échantillon afin de ramener le faisceau laser à sa position de référence. Ce mouvement de correction est ensuite utilisé pour générer l'image.

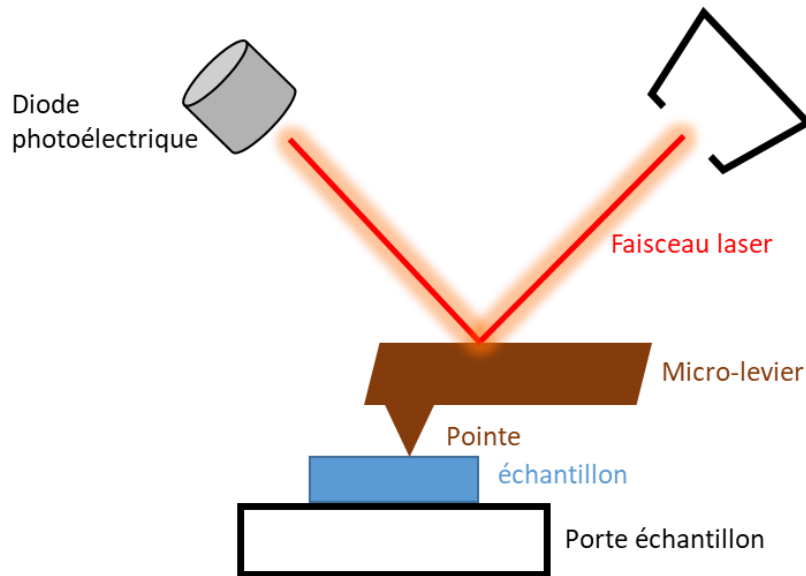


Figure II. 20 : Principe de l'AFM

Un microscope à force atomique peut être utilisé selon deux modes : le mode contact et le mode tapping. Comme les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse sont relativement fragiles, nous avons opté pour le mode tapping, car il réduit les risques de détérioration de la surface. Dans ce mode, le levier est soumis à une oscillation forcée à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. À chaque oscillation, la pointe tape légèrement et brièvement sur la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe s'approche de la surface, les caractéristiques de l'oscillation (telles que l'amplitude, la fréquence de résonance et la phase) varient en raison de l'interaction entre la pointe et l'échantillon. Pour maintenir une amplitude constante, la position verticale de l'échantillon est ajustée à l'aide d'un dispositif piézo-céramique. Le déplacement ainsi mesuré permet de créer une image de hauteur qui reflète la topographie de l'échantillon. Une image d'amplitude est également générée pour chaque position X, Y, indiquant la variation d'amplitude du microlevier entre deux cycles d'asservissement. Cette cartographie de la variation d'amplitude permet de mettre en relief les changements de pente de la surface.

Un microscope AFM Dimension Icon piloté par un Nanoscope V Bruker a été utilisé durant ce travail de thèse sur des zones de surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Nanoscope étant le logiciel de traitement des images, il permet de calculer les rugosités moyennes de surface notées S_a . Il s'agit de l'écart moyen de tous les points de la surface par rapport au plan centré. Le plan centré est un plan parallèle au plan de rugosité moyenne et pour lequel les volumes délimités de part et d'autres sont égaux. La rugosité moyenne est calculée par:

$$Sa = \frac{1}{LxLy} \int_{Lx} \int_{Ly} |Z(x,y)| dx dy \quad \text{Eq II.5.1}$$

Où Lx et Ly sont les dimensions de la surface analysée et $Z(x,y)$ est la valeur de la hauteur (par rapport au plan centré) au point de coordonnées (x,y) .

La rugosité moyenne quadratique noté RMS (*Root Mean Square*) exprime l'écart-type de la distribution des valeurs de $Z(x,y)$ sur la surface analysée par rapport au plan centré. Elle est calculée par :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{LxLy} \int_{Lx} \int_{Ly} Z^2(x,y) dx dy} \quad \text{Eq II.5.2}$$

La RMS donne plus de poids aux grandes variations de Z (pics/creux). En effet, à une Ra équivalente, une surface avec des grands pics/creux sur une base lisse, aura une RMS plus élevée. Ce sont les valeurs de RMS qui seront discutées dans cette thèse.

II.6. La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol

La technique de caractérisation des matériaux par spectrométrie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry) « SIMS » repose sur les informations apportées par les ions secondaires atomiques ou moléculaires éjectés de n'importe quelle surface sous un bombardement d'ions primaires. Avec la Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol « ToF-SIMS » (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) en particulier, il est possible d'obtenir un profil en profondeur avec une bonne résolution en profondeur (de l'ordre du nanomètre) couplée à la possibilité de détecter des traces de dopants et des impuretés avec une grande sensibilité (ppm voir ppb). De plus, cette technique présente un potentiel élevé pour obtenir des informations sur les constituants moléculaires, élémentaires et isotopiques des surfaces.

Un ion primaire (Ga^+ , Au^+ , Ar^+ , Cs^+ , He^+ , etc...) est accéléré vers la surface de l'échantillon et l'impact génère un grand nombre de particules éjectées. L'énergie des ions primaires est transférée aux atomes cibles par le biais de collisions atomiques, générant ainsi une cascade de collisions. Une partie de l'énergie est transportée vers la surface, permettant aux atomes de surface et aux composés moléculaires de surmonter le travail de sortie. L'interaction de la cascade de collisions avec les molécules de surface permet à des molécules, même grandes et non volatiles, de masse allant jusqu'à 12 000 u de s'échapper sans, ou avec peu, de fragmentation. Ces particules chargées de différentes tailles sont ensuite accélérées par un potentiel appliqué entre la surface de l'échantillon et l'analyseur. Ensuite, l'analyseur à temps de vol (TOF) collecte les ions et les sépare en fonction de leur temps de

vol dans le spectromètre. Étant donné que tous les ions possèdent la même énergie cinétique, leur vitesse et, par conséquent, leur temps de vol varie en fonction du rapport masse/charge. Ainsi les informations collectées sont une représentation de la chimie de surface de l'échantillon. Le TOF- SIMS est une technique de caractérisation de l'extrême surface des matériaux (<1nm), car les particules émises proviennent d'une ou des deux premières monocouches.

Pour sonder des épaisseurs plus profondes, le TOF-SIMS peut générer des profils en profondeur, en utilisant le mode double faisceaux (Dual Beam). Cela consiste à utiliser deux faisceaux : un faisceau de pulvérisation (ou d'abrasion) et un faisceau d'analyse, qui sont activés alternativement. Tandis que le premier faisceau pulvérise un cratère, le second faisceau analyse progressivement le fond du cratère. Ceci permet d'obtenir une série de spectres acquis à différentes profondeurs suivant des séquences alternées d'analyse et d'abrasion. Les pics de masse sont sélectionnés et leur intensité est tracée en fonction du temps de pulvérisation, formant ainsi le profil en profondeur.

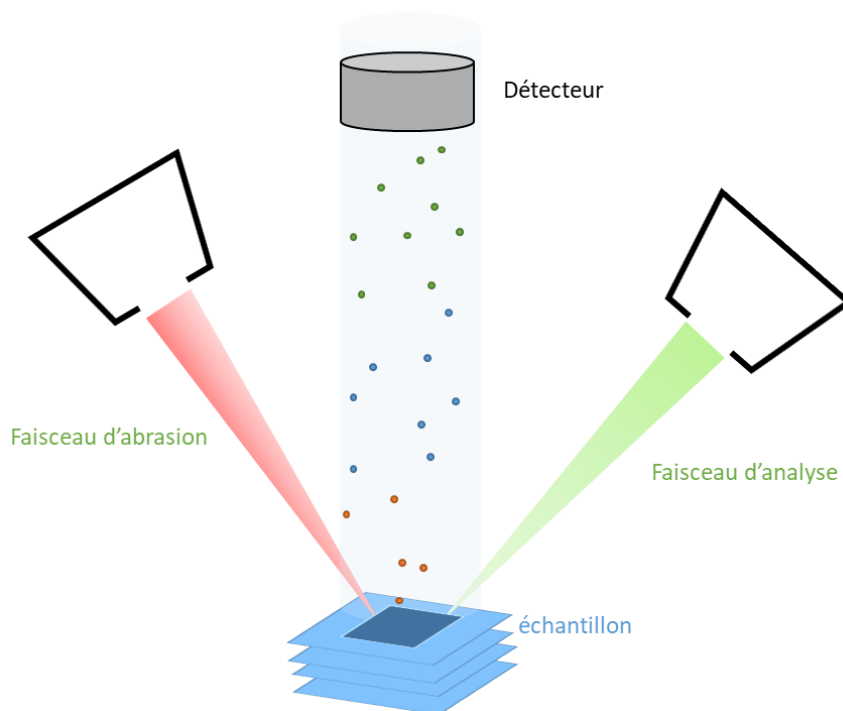


Figure II. 21 : Principe du TOF-SIMS en mode double faisceaux (Dual Beam)

Dans ce travail, deux types de configuration de TOF-SIMS ont été utilisés à partir du même instrument IONTOF TOF5 : des analyses à température ambiante qui seront présentées dans le chapitre III, et des analyses en mode cryogénie (chapitre IV). Un faisceau d'ions Ar^+ de 20 keV et 12 nA a été utilisé pour l'abrasion de surface ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$). L'analyse a ensuite été effectuée par un faisceau de pulvérisation d'ions Bi^{3+} (25 keV, 0,2 pA pour une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) suivi d'une investigation TOF des ions secondaires extraits des échantillons. En raison de la nature isolante des échantillons, une neutralisation de la surface à l'aide d'un flux pulsé d'électrons de faible énergie (< 20 eV) a été réalisée

pendant les analyses. La profondeur du cratère final a été mesurée à l'aide d'un profilomètre 1D, permettant l'étalonnage en profondeur des profils élémentaires. Les profils des espèces suivantes ont été sélectionnés pour les analyses des couches minces de silice qui seront présentées dans le chapitre III : Si^+ , SiO^+ , SiHO^+ , H^+ et K^+ . Pour l'analyse des surfaces internes du verre (revêtu ou non) (chapitre IV), les analyses ont été réalisées sous ultra vide entre 10^{-9} mbar et 5×10^{-9} mbar pour un fonctionnement optimal du tube à temps de vol. Les ions secondaires positifs ont été analysés de 0 à 400 m/z ($z=1$) avec un temps de cycle de 70 μs . L'EDR (Extended Dynamic Range) a été utilisé pour éviter la saturation de l'ion Si^+ . Les analyses ont été réalisées à basse température ($\sim -130^\circ\text{C}$) afin d'éviter la migration des éléments les plus mobiles du verre. Pour ce faire, les échantillons sont mis sous vide à 10^{-7} mbar dans la chambre d'introduction, puis un doigt froid rempli d'azote liquide est mis en contact avec le porte échantillon pour le refroidir à -140°C . Les analyses sont ensuite effectuées dans la chambre d'analyse entre -140 et -120°C . Ici l'abrasion est réalisée à partir d'ions O_2^+ de 1 keV sur une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ et l'analyse est réalisée sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à partir des ions Bi_3^+ de 25 keV, pour un courant de 0,6 pA pour 128 points d'analyse frame.

Les profils ont ensuite été normalisés par rapport à celui de Si^+ pour éviter les effets de matrice, en tenant compte de la faible mobilité et de l'abondance du silicium. La formule suivante a été utilisée à cet effet :

$$Jn_i^a = J_i^a / J_i^{\text{Si}^+} \quad \text{Eq II.6.1}$$

Avec Jn_i^a est l'intensité normalisée d'un élément a, et J_i^a et $J_i^{\text{Si}^+}$ sont les intensités mesurées au point i du profil respectivement pour les éléments a et Si^+ .

II.7. La nanoindentation

La nanoindentation (appelée aussi indentation instrumentée) est une technique dédiée à la caractérisation mécanique fine et locale des matériaux, à une échelle nanométrique. Le test consiste à appliquer une force P (dite charge) sur une pointe dure et rigide de géométrie connue, et à mesurer en continu la profondeur de pénétration h de cette pointe dans l'échantillon (Figure II.22-a). On peut ainsi obtenir des courbes d'évolution force-pénétration de la charge en fonction de la profondeur lors de la pénétration de la pointe dans l'échantillon, appelées "courbe de charge", ou lors du retrait de la pointe, appelées "courbe de décharge" (figure II.22-b). Une autre grandeur est couramment mesurée en nanoindentation, c'est la raideur de contact S, qui correspond à la dérivée de la courbe $P = f(h)$ au début de la phase de décharge comme le montre la figure II.22-c. cette raideur n'est autre que la pente initiale de la courbe de décharge. [149]

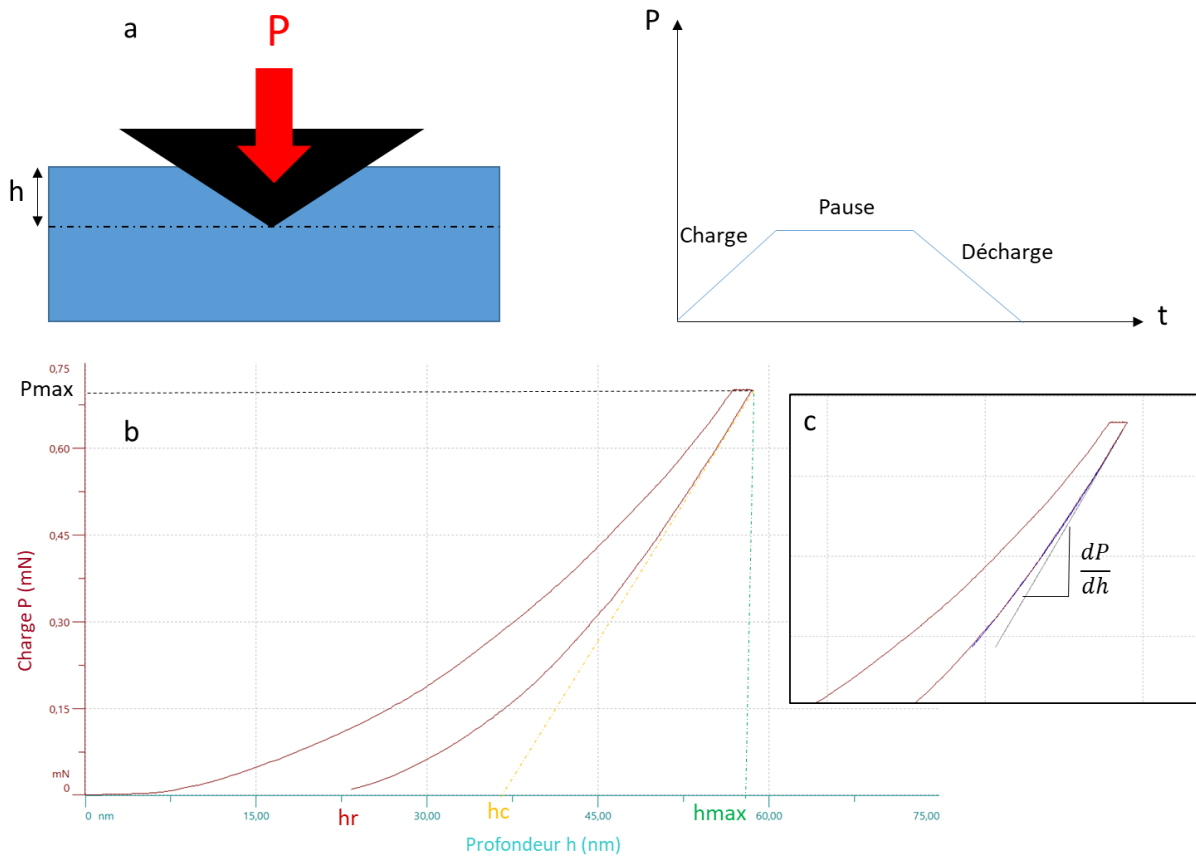


Figure II. 22 : Principe de la mesure par nanoindentation, a : schéma de l'application de la force P par l'indenteur et des 3 phases de l'expérience charge – pause et décharge, b : illustration des courbes de charge et de décharge, avec h_r la profondeur résiduelle après décharge et h_c la profondeur de contact réelle, c : raideur de contact.

La dureté H du matériau analysé est définie par l'équation (Eq II.7.1) où A représente l'aire de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface de l'échantillon ; A peut alors être calculée à partir de la courbe force-pénétration et de la fonction d'aire, supposée connue, de l'indenteur [150] .

$$H = \frac{P_{max}}{A} \text{ avec } A = \frac{\pi}{4} D^2 \quad \text{Eq II.7.1}$$

Avec D est le diamètre de l'empreinte résiduelle.

La réalisation d'un cycle complet de charge et de décharge permet également d'extraire des courbes force-pénétration les propriétés élastiques de l'échantillon et d'affiner l'estimation de l'aire A . La courbe de décharge est supposée purement élastique et sa pente initiale, qui représente sa raideur de

contact S comme mentionné plus haut, peut être reliée au module d'Young E de l'échantillon à partir de la formule de Sneddon [151] :

$$S = 2a \frac{E}{1 - \nu^2} \quad \text{Eq II.7.2}$$

Avec ν le coefficient de Poisson du matériau indenté. C'est une constante élastique adimensionnelle caractérisant la déformation d'un matériau solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Le paramètre 'a' désigne le rayon de contact entre l'indenteur et le matériau, calculé à $P = P_{\max}$ c'est dire $a = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$

L'élément fondamental de l'analyse mécanique permettant de mesurer la dureté H et le module d'Young E repose sur l'aire de contact A entre l'indenteur et le matériau. L'indenteur de type Berkovich (indenteur pyramidal à base triangulaire) est le plus couramment employé en nanoindentation. Ce type d'indenteur, à trois faces, présente l'avantage d'une précision de fabrication supérieure à celles des autres indenteurs. L'aire projetée d'un indenteur Berkovich parfait, c'est-à-dire la surface à une distance d de la pointe, est décrite par la formule suivante :

$$A(d) = 24,56d^2 \quad \text{Eq II.7.3}$$

Modèle de Oliver & Pharr :

Le modèle d'Oliver et Pharr (O&P), élaboré en 1992 [152] puis affiné en 2004 [153], constitue la base de l'interprétation moderne des essais de nanoindentation. Il améliore l'analyse des courbes force-pénétration en prenant mieux en compte les paramètres géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau. Les données obtenues directement de l'essai de nanoindentation sont le déplacement de l'indenteur h en fonction de la force appliquée P et la profondeur résiduelle après décharge h_r (figure II.22-b). Initialement, pour calculer l'aire de contact, on utilisait $P_{\max}$ et h_r , mais selon Oliver et Pharr ces valeurs ne reflètent pas toujours la hauteur de contact réelle qu'on va noter h_c . En raison de la déformation élastique de certains matériaux, h_c est généralement inférieure à h et peut être exprimée comme: $h_c = h - h_s$

où h_s représente le déplacement élastique de la surface. La difficulté réside alors dans le calcul de h_s [154]. Oliver et Pharr ont proposé une relation permettant de calculer cette grandeur à partir de $P_{\max}$ et de la raideur de contact, la relation est la suivante :

$$h_s = \varepsilon \frac{P}{S} \quad \text{Eq II.7.4}$$

où $\mathcal{E}$ est un facteur correctif qui donne les meilleures approximations pour une valeur de 0,75.

Pour tenir compte de tout cela, la dureté conserve son expression en considérant la profondeur de contact réelle h_c dans l'expression précédente (Eq II.7.1) :

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad \text{Eq II.7.5}$$

Le calcul du module élastique doit prendre en considération la déformation, même légère, de la pointe en diamant lors de l'indentation. Ainsi, on définit un module apparent E_r , de la manière suivante :

$$E_r = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq II.7.6}$$

Cette expression intègre le module d'Young E_i et le coefficient de Poisson ν_i de l'indenteur, tandis que E et ν se rapportent aux valeurs du matériau testé. Le module E_r est calculé à l'aide de la relation de Sneddon.

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A(h_c)}} \quad \text{Eq II.7.7}$$

Où β est un facteur de correction proposé par O&P et estimé à 1,034 pour un indenteur Berkovich.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés dans le cadre de cette thèse au CIRIMAT-UPS de Toulouse sous la supervision de madame Viviane Turq et monsieur Raphael Laloo. Un appareil UltraNanoIndenter de CSM Instrument (Anton Paar), équipé d'un indenteur en diamant Berkovich, est utilisé dans ce travail. Avant tout essai, l'échantillon doit être bien fixé sur une table élévatrice à l'aide de lamelles en aluminium afin de le maintenir en position. La difficulté ici réside dans la taille parfois limitée de nos films qui peut rendre leur fixation extrêmement délicate (figure II.22).

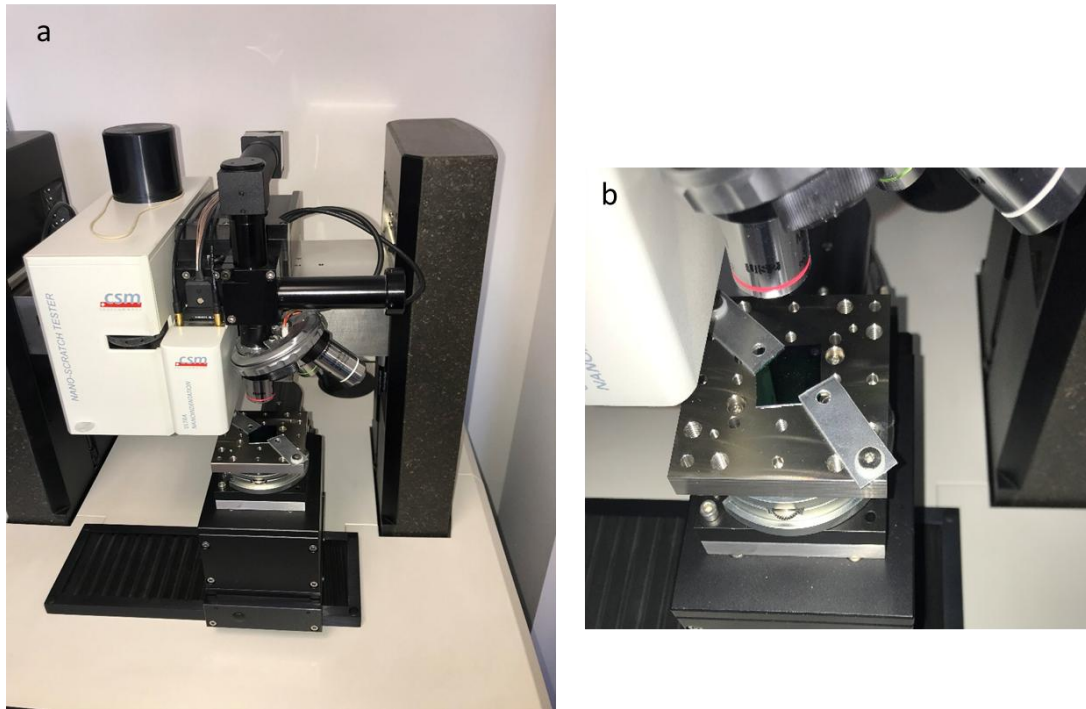


Figure II. 23 : (a) nanoindenteur CSM instrument, (b) fixation de l'échantillon pour les essais de nanoindentation

Une fois que l'échantillon est bien maintenu, la charge est appliquée et augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette valeur est de 0,5 mN pour les essais du chapitre III et de 0,7 mN pour les résultats présentés dans les chapitres IV et V de cette thèse. La charge maximale sera maintenue pendant 30 secondes. La vitesse de charge et de décharge est fixée à 1 mN/min pour les essais du chapitre III et à 1,4 mN/min pour les deux autres chapitres. Chaque échantillon est analysé à quatre emplacements différents espacés de 20 μm . Les valeurs moyennes du module élastique et de la dureté sont calculées à partir des courbes force-pénétration selon la méthode de Oliver et Pharr décrite plus haut.

II.8 la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ICP-AES

L'ICP-AES de *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry* en anglais, est une technique analytique permettant de quantifier tous les éléments chimiques. La technique repose sur l'utilisation d'un plasma à couplage inductif pour ioniser des atomes et des ions présents dans une solution liquide. Suite à cette excitation, des rayonnements électromagnétiques seront émis dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément émetteur. Il s'agit d'une technique d'analyse quantitative très sensible avec une limite de détection pouvant atteindre des dizaines de ppb ($\mu\text{g/L}$). Cette technique nous a permis de doser les concentrations de silicium dans les solutions d'altération de nos couches minces

ainsi que les espèces chimiques issues du verre, libérées dans des lixiviats contenus dans des flacons en verre pharmaceutique avec et sans revêtement interne.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé les principales techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail. La technique IBA avec ses analyses couplées RBS, NRA et ERDA, mise en œuvre à l'accélérateur Pelletron du CEMHTI a été développée en détail. Elle s'avère indispensable au suivi de l'altération des films en permettant leur analyse chimique et l'exploration de profils. Elle nous permettra notamment de mesurer des pertes d'épaisseur par dissolution. La technique IRTF est également une mesure importante pour cette étude car elle n'entraîne aucun dommage à l'échantillon et permet le suivi structural des phases présentes. Elle permet par ailleurs de quantifier les espèces hydratées. L'acquisition est réalisée en transmission et à un angle de 60° pour bénéficier du splitting LO-TO. Les modèles de la littérature proposent des interprétations des signaux, relatifs à la densification et à la porosité des couches que nous discuterons dans les chapitres suivants. L'annexe 3 rassemble les principales bandes de vibration identifiées dans la littérature pour la caractérisation IR de la silice oxycarbonitrurée. La technique XPS mise en œuvre également dans ce travail, sera essentielle pour compléter l'analyse IR concernant la nature des liaisons chimiques formées ou éliminées, dans les films analysés avant et après leur altération. Côté imagerie, l'AFM est mise en œuvre pour caractériser la rugosité des films, et le MEB-EDS pour identifier des inhomogénéités chimiques et faire des mesures d'épaisseur de dépôt. Nous avons réalisé des acquisitions par ToF-SIMS afin de mesurer des profils chimiques d'altération pour des couches déposées sur substrat silicium et flacon de verre. Ces mesures seront confrontées à la fois aux mesures IBA et ICP-AES concernant les lixiviats. Une information plus macroscopique est obtenue à partir des mesures de modules élastiques par nanoindentation qui permettent de corréler les performances chimiques et mécaniques de nos films au cours de l'altération.

Chapitre III : Étude de la durabilité chimique et mécanique des couches minces de silice amorphe

Introduction

Ce chapitre rassemble les premiers travaux effectués au cours de cette thèse, où nous avons pris la décision de débiter par l'étude des systèmes les plus simples que sont les couches de silice, parmi les films disponibles d'oxycarbonitrure de silicium étudiés dans le cadre de cette thèse. En adoptant une méthodologie d'altération peu agressive mais s'étendant sur une durée prolongée, nous visons à étudier l'altération de ces dépôts de manière approfondie à travers un suivi dans le temps de leur dégradation supposée lente. Cette approche nous permet non seulement de comprendre les mécanismes d'altération dans des conditions d'attaque chimique modérée, mais également de pallier l'absence (ou quasi absence) d'informations préalables sur la durabilité des films. Ces premiers tests sont cruciaux pour établir une base de données fiable et orienter les recherches futures de cette thèse. Ce travail donne lieu à la soumission d'un manuscrit pour la revue « Materials Degradation ».

Les objectifs de ce premier chapitre sont, dans un premier temps, d'évaluer les performances chimiques et mécaniques à court et moyen termes de trois films produits par CVD via la voie chimique TEOS/O₂/O₃, considérée à trois températures de dépôt différentes (450, 500 et 550°C). Il s'agira aussi de fournir des données quantitatives sur les évolutions de composition chimique et d'épaisseur puis de discuter des performances au regard des données concernant la qualité initiale du réseau structural et chimique. Cette méthodologie permet d'approfondir les propriétés de ces revêtements lorsqu'ils sont soumis à des cycles d'altération dans une solution aqueuse faiblement acide (pH=4) à haute température (90°C). À l'aide des techniques d'analyses par faisceau d'ions (IBA) mises en œuvre au cours de l'altération, nous examinons méticuleusement l'étendue de l'altération en relevant les changements de nature chimique. Ces techniques sont utilisées avant, pendant et après le processus d'altération pour suivre avec précision les variations de la composition élémentaire, y compris celle de l'hydrogène, ainsi que l'épaisseur du film. Des informations supplémentaires sur la composition sont fournies par TOF-SIMS. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour détecter les changements structuraux, offrant un aperçu direct des structures moléculaires, ainsi que des données précieuses sur la nature des espèces hydratées présentes dans les films [144], [155], [156], [157], [158]. En complément, la RMN ¹H (détaillée en annexe 4) aide à distinguer les différentes formes d'espèces d'hydratation et à fournir une information sur leurs proportions relatives. Les surfaces des films sont scrutées par AFM et MEB. Enfin, des tests de nanoindentation sont menés pour identifier l'évolution éventuelle des propriétés mécaniques et établir des corrélations avec l'état du réseau, renforçant ainsi le caractère exhaustif de notre étude.

III.1 Echantillons de l'étude

Les films de silice ont été produits dans le réacteur CVD horizontal tubulaire à paroi chaude détaillé dans le chapitre I : état de l'art. Les expériences ont été réalisées à trois températures de dépôt différentes, à savoir 450°C (échantillon A), 500°C (échantillon B) et 550°C (échantillon C), correspondant à la température mesurée dans la seconde moitié du réacteur (côté sortie des gaz) où le régime isotherme est établi. Les valeurs des débits de TEOS et d'O₂/O₃ étaient respectivement de 2 centimètres cubes standard par minute (sccm) et 1960 sccm, pour une concentration d'O₃ de 60 mg/L. Des wafers de silicium monocristallin de 280 µm d'épaisseur, découpés en rectangles de 32 x 24 mm², ont été utilisés comme substrats. Ils ont été placés verticalement dans un support adapté, positionné dans la région isotherme. Une durée de dépôt de quelques heures (3 à 4 heures) a suffi pour produire des films d'une épaisseur variant entre 377 à 750 nm selon la température de dépôt (Td), sachant que les vitesses de dépôt varient entre 1,5 et 2 nm/min dans la région isotherme du réacteur.

Tableau III. 1 : Température de dépôt des trois films étudiés.

Nom du Film	A	B	C
Temperature de dépôt Td (°C)	450	500	550

III.2 Processus d'altération

Une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration massique égale à 0,055 g/L a été utilisée pour les expériences d'altération. Le pH a été ajusté à 4 en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. Comme illustré dans la figure III.1, le système solide-liquide a été placé dans une boîte en Téflon fermée et introduit dans l'étuve du laboratoire réglée à 90°C pour accélérer le processus. Le rapport surface du film sur le volume de la solution S/V était égal à 2 m⁻¹.

Au total, trois cycles d'altération successifs ont été réalisés. Tout d'abord, un test exploratoire de 11 jours a été effectué pour inspecter la réponse des films à ces conditions chimiques, suivi de deux autres séquences plus longues qui ont duré respectivement 118 et 150 jours. La dernière expérience d'altération a eu lieu dans une solution renouvelée pour accélérer de nouveau le processus d'altération.

Après chaque séquence d'altération, l'échantillon a été rincé à l'eau ultra pure puis laissé à l'air libre jusqu'à séchage complet.

Dans ce qui suit, la notation t0 sera utilisée pour désigner les analyses sur les films vierges, tandis que t1, t2, et t3 représenteront les analyses après 11, 129 et 279 jours d'exposition à la solution aqueuse.

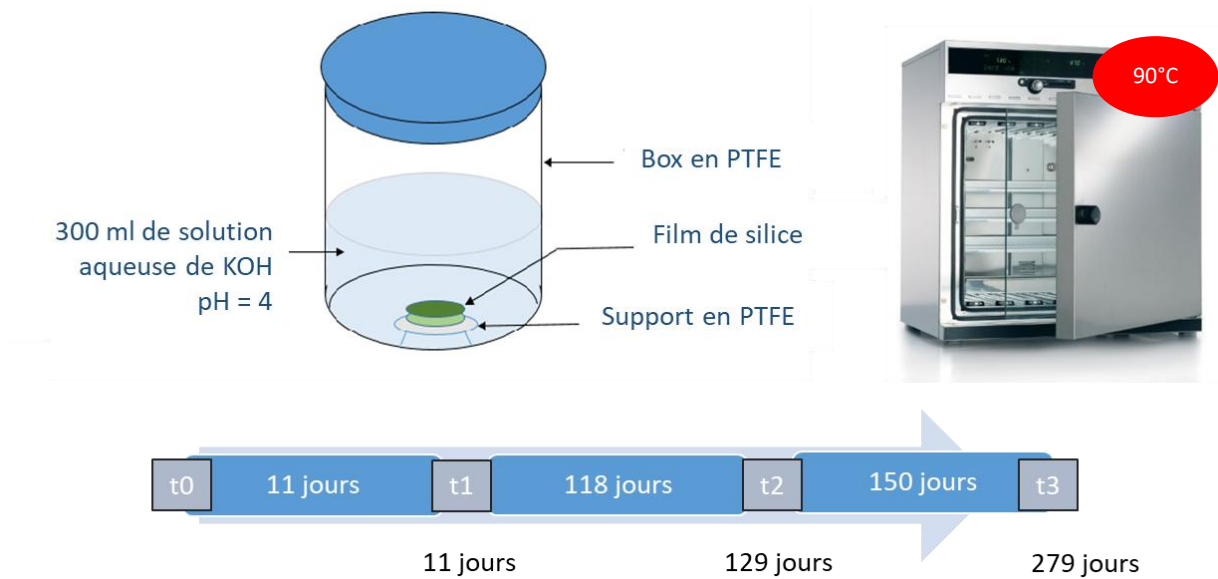


Figure III. 1 : Processus d'altération soumis aux films A, B, C : mise en réacteur et cycle d'altération

III.3 Résultats

III.3.1 Composition chimique et structure

La figure III.2 présente une superposition des spectres RBS pour l'échantillon A (déposé à 450°C) enregistrés au cours de l'altération (temps : t0, t1, t2 et t3). On observe une évolution notable des spectres, marquée par la réduction de la largeur des deux plateaux correspondant aux signaux des éléments du film : Si (zone grise) et O (zone verte), au fil de l'altération. Ces phénomènes conjoints indiquent une perte progressive de l'épaisseur du film de silice. Cette évolution est constatée pour tous les films, à des intensités distinctes. La perte d'épaisseur a été quantifiée par des simulations réalisées avec le logiciel SIMNRA, révélant une perte totale plus marquée pour les films déposés à basse température : 157 ± 2 nm pour le film A, contre 151 ± 2 nm pour l'échantillon B et 141 ± 2 nm pour l'échantillon C (tableau III.2). Il est important de noter que lors de la simulation des spectres RBS, même une variation minime de la largeur du plateau du signal silicium, de l'ordre de $\pm 10,10^{15}$ at/cm², peut affecter la qualité de la simulation, pouvant entraîner une sous-estimation ou une surestimation de l'épaisseur du film. Ainsi, une marge d'erreur de $10,10^{15}$ at/cm², correspondant à environ 2 nm pour la silice, a été adoptée dans cette étude. Les erreurs sur les mesures d'épaisseur par RBS sont donc estimées à environ 2 nm près.

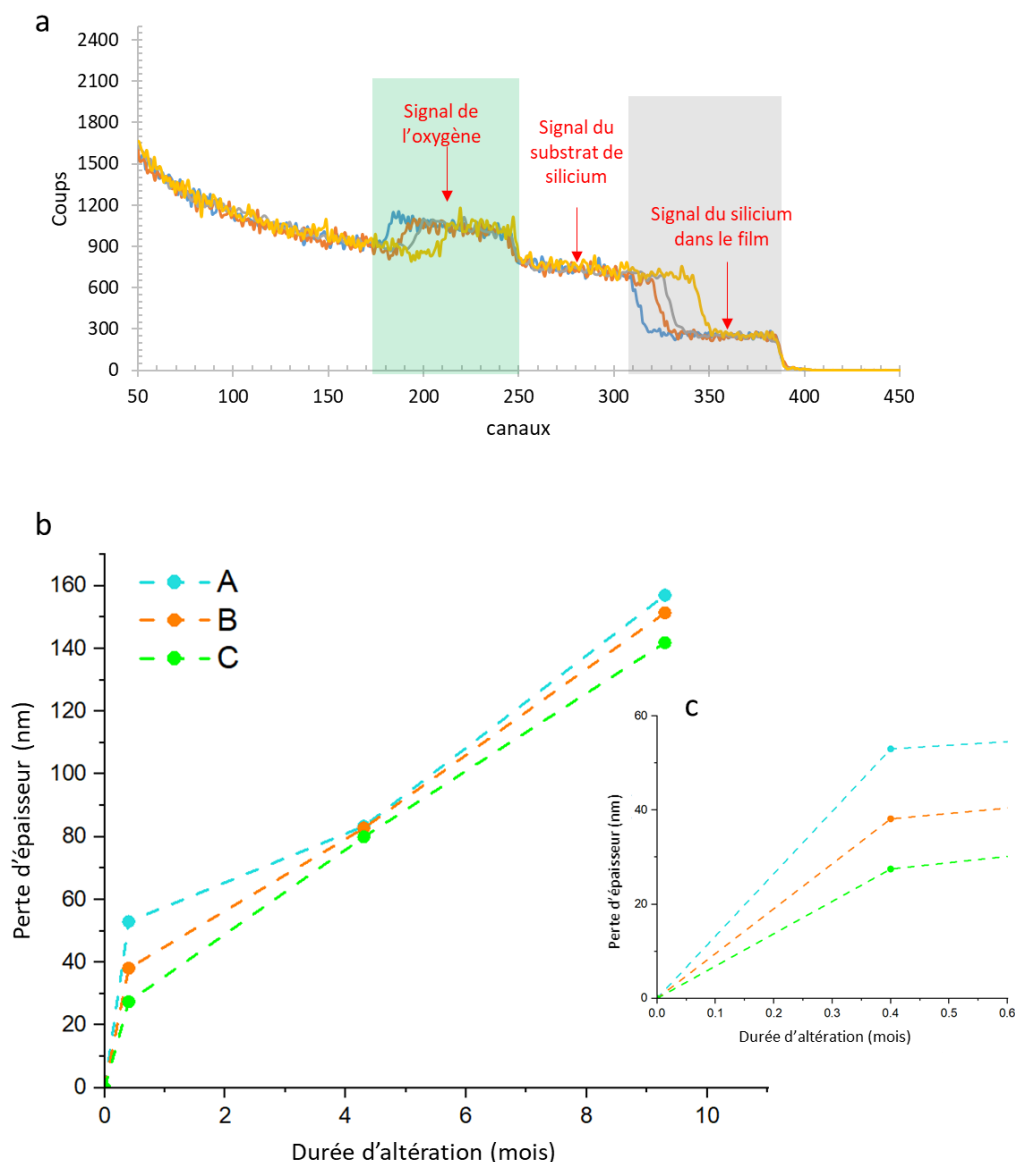


Figure III. 2 : (a) Spectres RBS du film A enregistrés avant altération (courbe bleue t0), après le premier cycle d'altération (courbe orange t1), après le deuxième cycle d'altération (courbe grise t2) et à la fin de l'expérience (courbe jaune t3). (b) Evolution de la perte d'épaisseur en fonction de la durée d'altération pour les échantillons A (courbe bleue), B (courbe orange) et C (courbe verte). Les lignes ne sont qu'un guide indicatif pour l'observation. (c) Zoom de la perte d'épaisseur sur les temps courts.

La figure III.2-b montre les courbes de vitesse de perte d'épaisseur pour tous les films analysés. Pour les trois échantillons, deux régimes principaux sont identifiés : un régime initial rapide, se déroulant lors des premiers jours d'exposition, caractérisé par une vitesse élevée allant de 4,8 nm/jour pour A à 2,5 nm/jour pour C, suivi, entre t1 et t3, d'une baisse significative de la vitesse, qui se stabilise pour le reste de l'expérience à 0,5 nm/jour pour A et B, et 0,4 nm/jour pour C.

Les données obtenues par analyse ERDA pour chaque film entre t0 et t3 sont présentées dans la figure III.3, qui montre l'évolution du profil de concentration de l'hydrogène (en at.%) en profondeur. Le

graphique confirme la perte d'épaisseur déjà observée par RBS pour tous les échantillons, à partir du net décalage des courbes avec le temps, côté 'substrat'. On constate aussi la dépendance des profils avec la température de dépôt. Concernant la teneur en hydrogène, la figure III.3 révèle que pour les films vierges (courbes bleues), plus la température de dépôt est élevée, plus la teneur en hydrogène est faible, avec des valeurs moyennes de $7,2\% \pm 0,2\%$; $5,8\% \pm 0,2\%$ et $4,3\% \pm 0,1\%$ respectivement pour A, B et C (tableau III.2). Les profils pour B et C sont assez similaires, montrant une concentration maximale de H près de la surface, qui diminue progressivement en profondeur. Cependant, pour A, la concentration maximale se situe à mi-épaisseur du revêtement, avec un profil en forme de cloche à travers la couche.

Lors du premier cycle d'altération, les trois films manifestent un comportement similaire en accumulant davantage d'atomes d'hydrogène entre t_0 et t_1 (courbes orange). Le sommet de la courbe se déplace légèrement vers une plus grande profondeur pour A et B, tandis que pour C, il n'y a pas de décalage notable. Dans le cas de C, le profil H se distingue par une diminution significative de la concentration atomique en H à travers sa profondeur, soulignant une diffusion limitée des protons. À t_2 et t_3 , la perte d'épaisseur est accompagnée d'une diminution des niveaux d'hydrogène dans A, tandis que pour B, il n'y a pas de changement significatif à noter, sauf à l'extrême surface. Pour l'échantillon C, cependant, la concentration en hydrogène reste stable entre t_1 et t_2 , puis recommence à augmenter entre t_2 et t_3 . Malgré le contact prolongé avec la solution aqueuse, les films conservent une concentration en hydrogène relativement faible, avec des valeurs moyennes le long du profil de $7,1 \pm 0,2\%$, $8,2 \pm 0,3\%$ et $6,7 \pm 0,2\%$ pour les échantillons A, B et C à t_3 , respectivement. Les profils d'hydrogène indiquent également que seules de faibles quantités d'hydrogène (moins de 5 at.%) diffusent dans le substrat même avant altération.

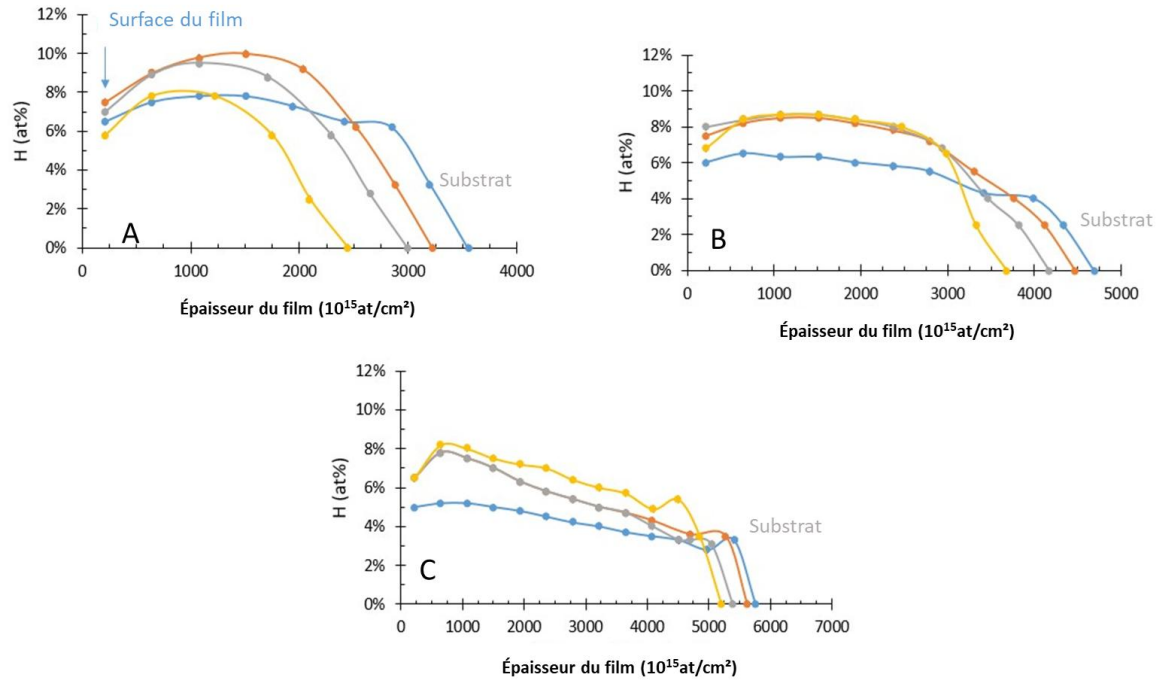


Figure III. 3 : Profils en profondeur des pourcentages atomiques en H avant altération (t_0 , courbes bleues), après le premier cycle d'altération (t_1 , courbes oranges), après le deuxième cycle d'altération (t_2 , courbes grises) et à la fin de l'expérience (t_3 , courbes jaunes), A : échantillon A, B : échantillon B, C : échantillon C – superposition partielle des signaux t_1 (en orange) et t_2 (en gris) côté surface.

Tableau III. 2 : évolution des épaisseurs et des compositions des films tout au long de l'altération calculées à partir des analyses RBS et ERDA.

Film A (450°C)					
Temps d'analyse	Epaisseur (10 ¹⁵ atm/cm ²)	Epaisseur (nm)	%Si	%O	%H
t0	2675	377	31,1 ± 1,0	61,7 ± 1,9	7,2 ± 0,2
t1	2350	324	30,1 ± 0,9	60,8 ± 1,9	9,1 ± 0,3
t2	2120	294	30,0 ± 0,9	61,5 ± 1,9	8,6 ± 0,3
t3	1570	220	30,0 ± 1,0	62,9 ± 2,1	7,1 ± 0,2
Film B (500°C)					
Analysis time	Thickness (10 ¹⁵ atm/cm ²)	Thickness (nm)	%Si	%O	%H
t0	3810	543	31,3 ± 1,0	62,9 ± 1,9	5,8 ± 0,2
t1	3590	504,85	31,3 ± 1,0	61,1 ± 1,9	7,7 ± 0,2
t2	3290	460,20	31,0 ± 1,0	60,9 ± 1,9	8,1 ± 0,3
t3	2800	391,56	31,0 ± 1,0	60,8 ± 1,9	8,2 ± 0,3
Film C (550°C)					
Analysis time	Thickness (10 ¹⁵ atm/cm ²)	Thickness (nm)	%Si	%O	%H
t0	5230	750	30,1 ± 0,9	65,7 ± 2,0	4,3 ± 0,1
t1	5100	722,59	30,1 ± 0,9	64,1 ± 2,0	5,8 ± 0,2
t2	4730	670,10	30,0 ± 0,9	64,3 ± 2,0	5,8 ± 0,2
t3	4330	608,19	29,9 ± 0,9	63,6 ± 2,0	6,7 ± 0,2

Les profils en profondeur obtenus par TOF-SIMS des films analysés à t3, sont présentés sur la figure III.4. IL est important de préciser qu'on a relevé les moyennes sur la partie la plus régulière du plateau de chaque signal sur une zone de l'ordre de 100 nm. Ainsi, les profils démontrent la persistance d'une bonne qualité des films de silice, avec des signaux homogènes de Si⁺ et SiO⁺ dans l'épaisseur des revêtements après altération, indépendamment de la Td. La pente des signaux observée sur les figures III.4-b et III.4-c est attribuée à un artefact lié à l'acquisition, en raison de l'inclinaison du signal Si. Le tableau III.3 montre une diminution, en fonction de Td, du rapport d'intensité moyenné sur la couche SiOH⁺/SiO⁺, passant de 0,61 pour l'échantillon A à 0,49 pour l'échantillon C, comme attendu. Une pénétration de potassium en provenance de la solution dans le réseau de silice, a également été

détectée. Alors que les échantillons B et C présentent des profils avec des concentrations en K^+ relativement élevées en surface, suivies d'une forte diminution jusqu'à un niveau moyen d'intensité d'environ 0,004 pour l'échantillon B et 0,0005 pour l'échantillon C, l'échantillon A montre une légère accumulation de K^+ en surface, avec un maximum autour de 20 nm atteignant environ 0,01 en intensité, suivi d'une stabilisation à environ 0,009 tout au long de la profondeur. Comme révélé par ERDA, le TOF-SIMS montre des quantités d'hydrogène très similaires pour les échantillons A, B et C. Une corrélation entre les profils de K^+ et H^+ semble présente pour tous les échantillons, avec une diminution de H^+ coïncidant avec une augmentation de la concentration de K^+ à la surface (observée surtout dans l'échantillon A) et dans les zones les plus profondes de la couche, près de l'interface film-substrat (observée pour tous les échantillons), soutenant l'hypothèse d'un échange ionique entre ces deux cations intervenant au cours du processus d'altération. L'échantillon A présente le rapport moyen d'intensité K^+/H^+ le plus élevé (2,7), suivi de l'échantillon B (0,9), tandis que l'échantillon C a le rapport le plus bas (0,3). Il est important de noter qu'un signal de potassium très faible a été détecté sur le spectre RBS du film A à t_3 , comme illustré par la figure III.4-d, mais la quantification n'a pas été possible à ce niveau de sensibilité. De même la présence de potassium n'a pas pu être mise en évidence par MEB-EDX, confirmant sa présence à un taux extrêmement bas (inférieur à 0,5 at.%).

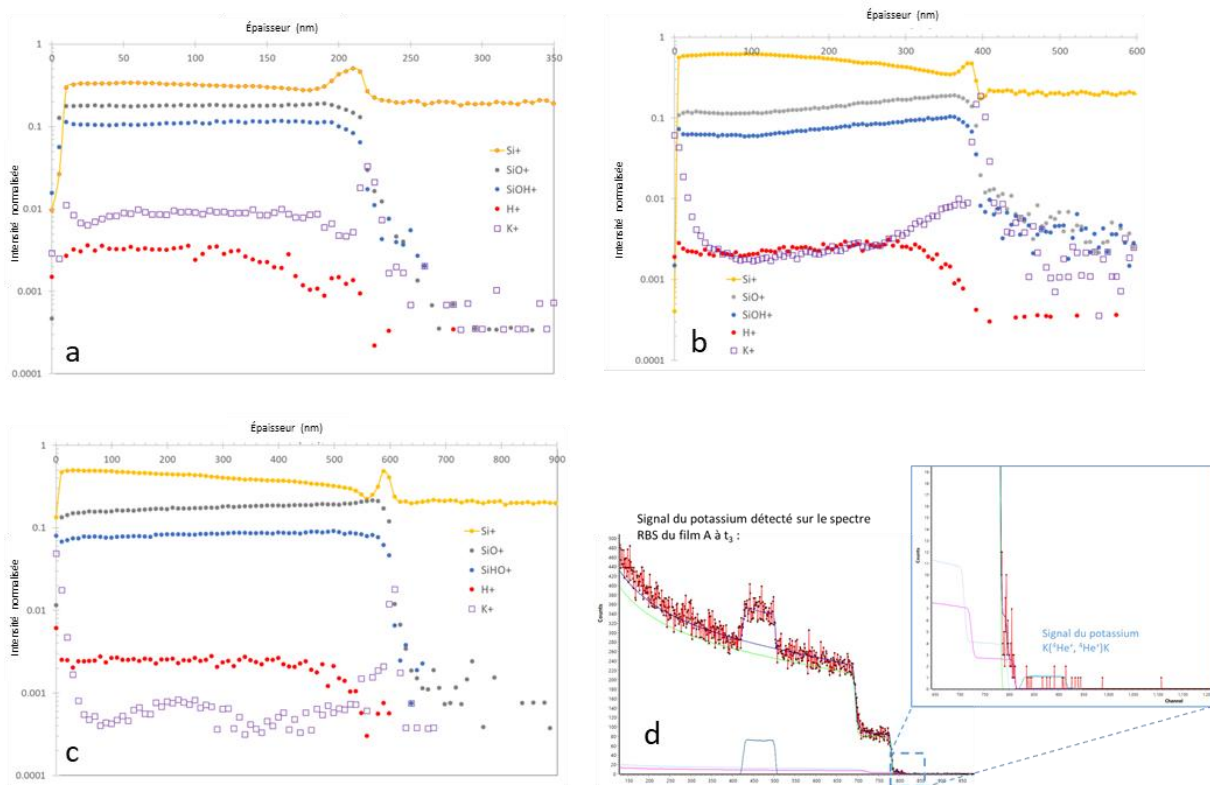


Figure III. 4 : Profils de profondeur TOF-SIMS des échantillons A (a), B (b) et C (c), tous enregistrés à t_3 . (d) spectre RBS du film A à t_3 avec un zoom sur le signal du potassium (charge = 5 μC)

Tableau III. 3 : Principaux rapports d'intensités moyennes calculés pour les films à t₃

	Film A	Film B	Film C
SiOH⁺/SiO⁺	0,61	0,55	0,49
H⁺/SiOH⁺	0,030	0,034	0,030
K⁺/H⁺	2,7	0,9	0.3

Les spectres FTIR (figure III.5) ont été enregistrés avant et après l'expérience d'altération (t₀ et t₃), et ont été analysés en se concentrant sur deux zones principales. La première zone, située entre 800 et 1300 cm⁻¹, est dominée par les modes de vibration associés à la liaison chimique Si-O-Si : le mode d'élongation asymétrique TO3 à 1080 cm⁻¹ et son mode de vibration optique longitudinal correspondant LO3, visible autour de 1240 cm⁻¹ (lorsque le signal est mesuré à 60°). Le mode TO3 est plus intense pour l'échantillon C, car ce film est plus épais, et il est également supposé avoir un réseau initial plus polymérisé en raison de la température de dépôt plus élevée. Le mode d'élongation optique transverse TO2 apparaît entre 800 et 820 cm⁻¹, tandis que la vibration de la bande Si-OH est observée à 935 cm⁻¹. La seconde zone, située entre 2800 et 3700 cm⁻¹, comprend des bandes d'absorption des espèces d'hydratation, notamment le silanol, apparaissant à 3650 cm⁻¹, et une large bande correspondant à l'eau moléculaire adsorbée (H₂O), avec un maximum autour de 3400 cm⁻¹. Les spectres FTIR montrent que, pour un même film, le réseau évolue tout au long de l'expérience d'altération, comme le prouvent les variations des positions et des intensités des bandes entre l'échantillon vierge et l'échantillon altéré [134], [159]. En effet, la figure III.5-a révèle que pour l'échantillon A, les intensités des bandes TO3 et TO2 diminuent de manière significative après l'altération, tout comme les vibrations Si-OH et celles de l'eau. Pour le film C, comme le montre la figure III.5-c, une diminution des intensités des bandes TO2 et TO3 est également observée, mais dans une moindre mesure par rapport à l'échantillon A. Le spectre de l'échantillon C après altération se distingue également par l'apparition de la vibration Si-OH à 935 cm⁻¹ et par l'apparition du signal LO3, qui n'était initialement présent qu'en tant qu'épaulement à t₀ (figure III.5-d). L'intensité de la bande correspondant à l'eau moléculaire a également augmenté au cours de l'altération tout en restant faible par rapport à l'échantillon A. Le graphique 5e compare les spectres des trois échantillons altérés (à t₃), tandis que la figure III.5-f,g,h présente, pour t₃, les intensités des bandes TO2 et Si-OH, ainsi que le rapport de l'intensité totale de la bande de l'eau (3400 cm⁻¹) par rapport à la bande Si-O-Si (TO3) en fonction de la température de dépôt (T_d). Le film C présente l'intensité de bande TO2 la plus élevée, suivi par B et A, tandis que l'intensité de Si-OH suit l'ordre inverse, avec la plus forte intensité observée

pour l'échantillon A. Enfin, le rapport des intensités des bandes de l'eau par rapport à Si-O-Si (TO3) tend à diminuer quand la température de dépôt augmente.

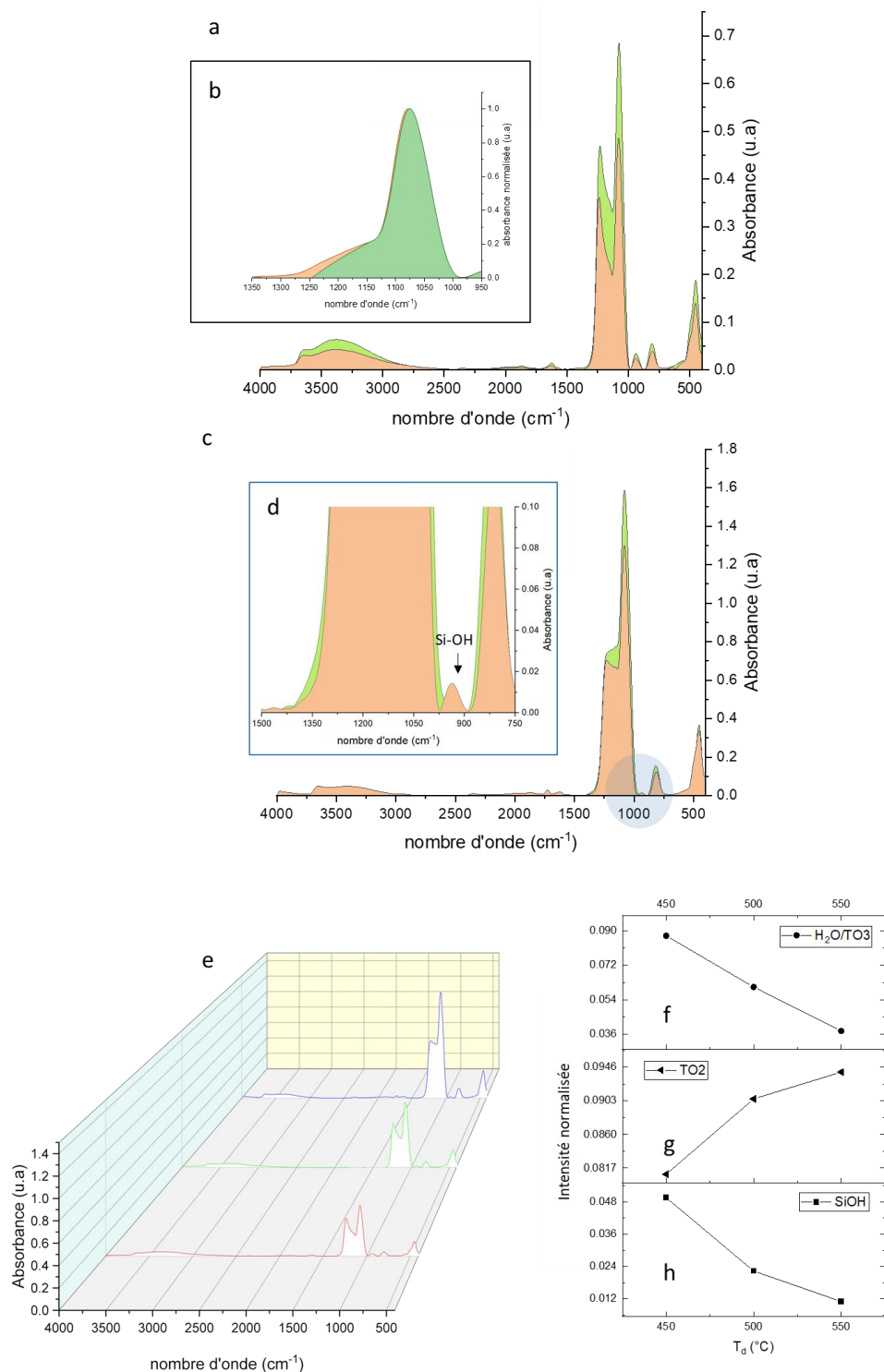


Figure III. 5 : Spectres FTIR du film A enregistrés sous un angle de 60° (a) et 0° (b) aux temps d'altération t0 (vert) et t3 (orange). (c) Spectres FTIR du film C enregistrés sous un angle de 60° à t0 et t3 avec un zoom sur la bande Si-OH (d). (e) comparaison des spectres FTIR pour les échantillons A (rouge), B (vert) et C (bleu) à t3, (f) évolution du rapport d'intensité bande de l'eau - bande TO3, (g) évolution pour TO2 et (h) pour l'intensité de la bande associée aux silanols en fonction de la température de dépôt des films après altération (t3).

Le spectre RMN ^1H de l'échantillon A, analysé à t3 et illustré à la figure III.6, révèle un ensemble de pics superposés dans la plage de déplacements chimiques allant de 0 à 7 ppm. Cette région du spectre est particulièrement intéressante car elle correspond à deux environnements distincts du proton, révélant ainsi des informations cruciales sur la structure et les interactions présentes au sein du matériau.

La première partie du spectre, située entre 0 et 2 ppm, est caractérisée par les pics les plus intenses. Ces pics sont attribués aux silanols isolés, c'est-à-dire aux groupes Si-OH qui ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogènes avec d'autres espèces hydratées [160]. L'intensité élevée des pics dans cette région suggère une abondance de silanols isolés dans l'échantillon A après l'altération, ce qui pourrait indiquer une rupture des liaisons Si-O-Si dans le réseau de silice, favorisant ainsi la formation de ces groupes hydroxyles.

La deuxième partie du spectre, située entre 3 et 7 ppm, est marquée par la présence de deux larges pics, moins intenses que ceux observés dans la première région. Ces pics sont susceptibles d'être attribués aux protons présents dans les silanols associés à des molécules d'eau ou aux molécules d'eau fortement liées au réseau silicaté. Les déplacements chimiques dans cette région indiquent des interactions plus complexes et souvent plus fortes entre les protons et leur environnement, ce qui suggère que ces groupes hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogène, soit avec d'autres silanols, soit avec des molécules d'eau adsorbées sur la surface ou piégées dans le réseau de silice [161].

Un élément notable dans ce spectre est la faible intensité du signal à 5 ppm, qui est généralement attribué aux molécules d'eau dans les verres altérés [162]. Dans de nombreux verres, ce signal est prédominant, ce qui reflète une forte présence d'eau, liée à la dépolymérisation du réseau. Cependant, dans notre échantillon A, l'intensité réduite de ce signal suggère que, malgré l'altération, la quantité d'eau dans le réseau reste relativement faible, en accord avec les analyses IBA.

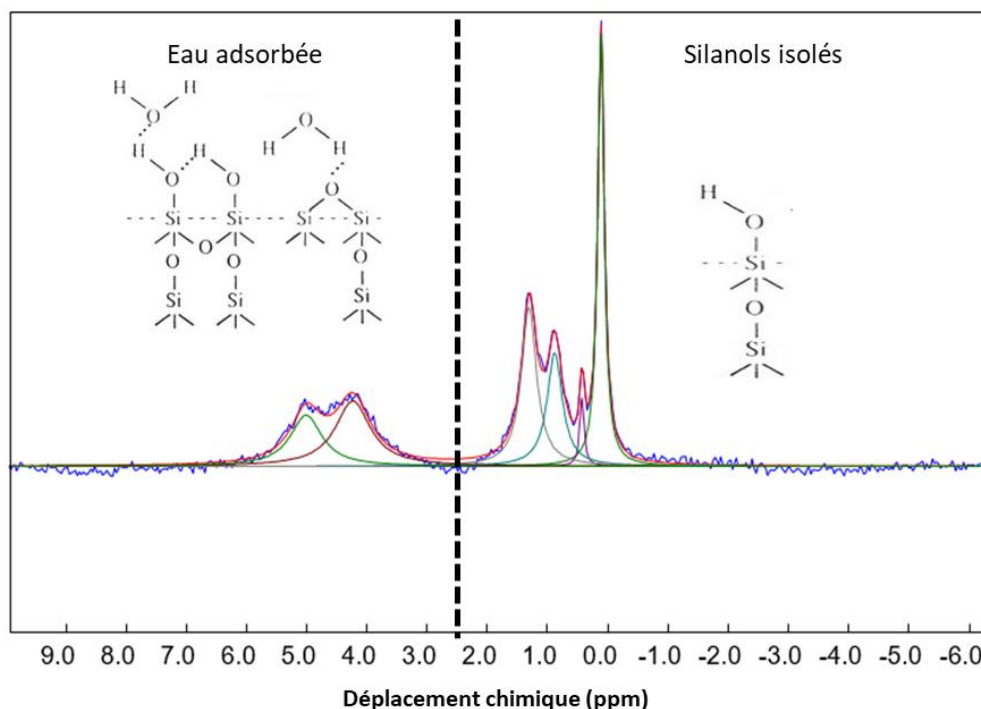


Figure III. 6 : Signal RMN MAS ^1H du film A altéré à t_3 à 750 MHz.

Tableau III. 4 : Position, largeur et intensité des pics simulés du signal RMN MAS ^1H du film A à t_3 , enregistré à 750 MHz.

Déplacement chimique (ppm)	0.12 ± 0.1	0.43 ± 0.1	0.88 ± 0.1	1.31 ± 0.1	4.23 ± 0.1	5.01 ± 0.1
largeur (ppm)	0.13	0.09	0.31	0.31	0.71	0.64
Intensité (%)	26	3	15	22	20	14

III.3.2 État de surface

Les images AFM obtenues à t_3 , présentées sur la figure III.7, mettent en évidence des différences entre les surfaces des trois films étudiés. Le film C, illustré à la figure III.7-c, présente une surface plutôt lisse et homogène, caractérisée par une rugosité RMS de $0,6 \pm 0,1$ nm. Cette faible rugosité reflète l'état très peu altéré de sa surface, probablement dû à une structure initiale plus stable et plus résistante au processus d'altération. En revanche, l'échantillon A, représenté à la figure III.7-a, affiche une surface nettement plus rugueuse avec de nombreuses porosités. Cette rugosité, mesurée à $2,0 \pm 0,1$ nm, indique une surface beaucoup plus altérée, avec des irrégularités significatives qui pourraient être le

résultat de processus d'altération plus agressifs. Le film B, montré à la figure III.7-b, présente une rugosité intermédiaire de $1,7 \pm 0,3$ nm. Cette valeur prouve que le film B a subi une altération plus modérée comparée à A, mais bien plus prononcée que C.

Une analyse microstructurale du film A à t_3 a été effectuée par MEB, fournissant des détails supplémentaires sur les caractéristiques de sa surface. L'image par électrons rétrodiffusés (BSE), illustrée à la figure III.7-d, révèle la présence de petites zones de contraste clair de taille nanométrique réparties sur toute la surface du film. Ces zones suggèrent des variations locales dans la composition du matériau ou des accumulations de certains éléments. Les cartographies élémentaires du silicium et de l'oxygène, présentées sur les figures III.7-e et III.7-f, montrent une corrélation marquée entre ces points clairs et un enrichissement en oxygène ce qui peut indiquer des régions d'accumulation de silanols ou d'eau moléculaire. Cette hétérogénéité chimique à la surface du film A peut être un facteur déterminant en lien avec sa plus grande rugosité.

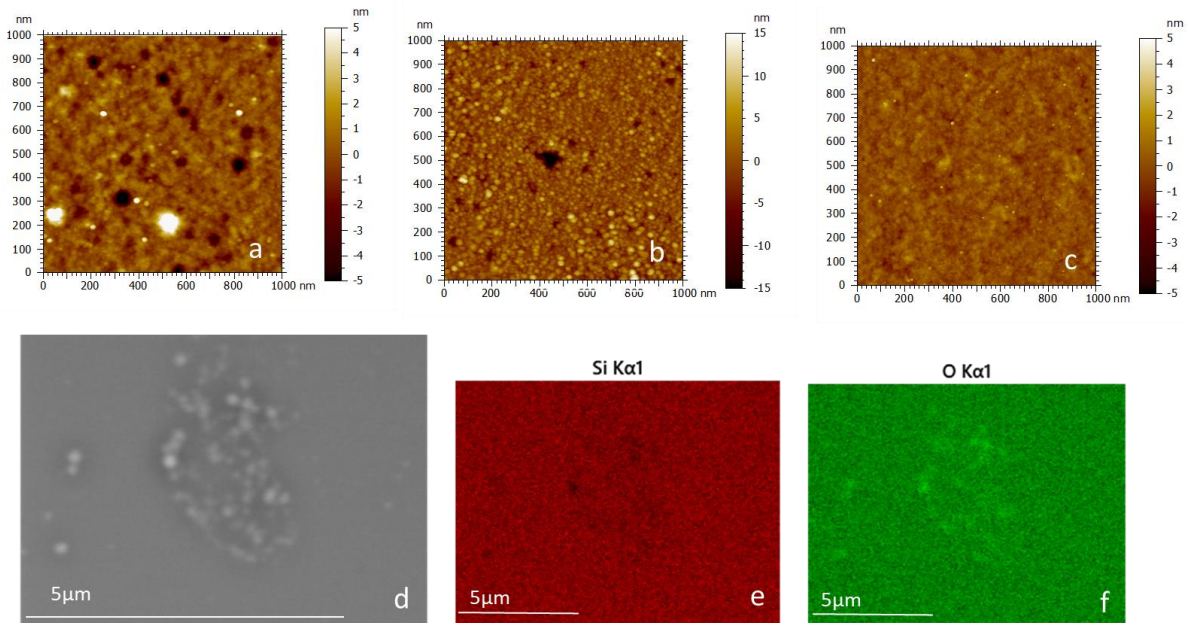


Figure III. 7 : Images AFM des films A (a), B (b) et C (c) à t_3 , image MEB-BSE du film A à t_3 (d) et cartographies EDX correspondantes du silicium (e) et de l'oxygène (f)

III.3.3 Propriétés mécaniques

Après le dernier cycle d'altération au temps t_3 , les tests de nano-indentation ont conduit à des résultats non différenciables de module d'Young et de dureté, compte-tenu des valeurs des incertitudes sur ces mesures. Le même comportement a été observé avec les films vierges. A t_3 , les valeurs moyennes calculées sont de $55,7 \pm 0,9$ GPa et $4,5 \pm 0,1$ GPa respectivement pour le module d'Young et la dureté, soit des valeurs inférieures à celles obtenues sur les films sains, comme le montre la figure III.8. Ainsi,

les films altérés ont enregistré une forte baisse de la dureté moyenne d'environ 38%, tandis que l'élasticité n'a diminué que de 13% après altération.

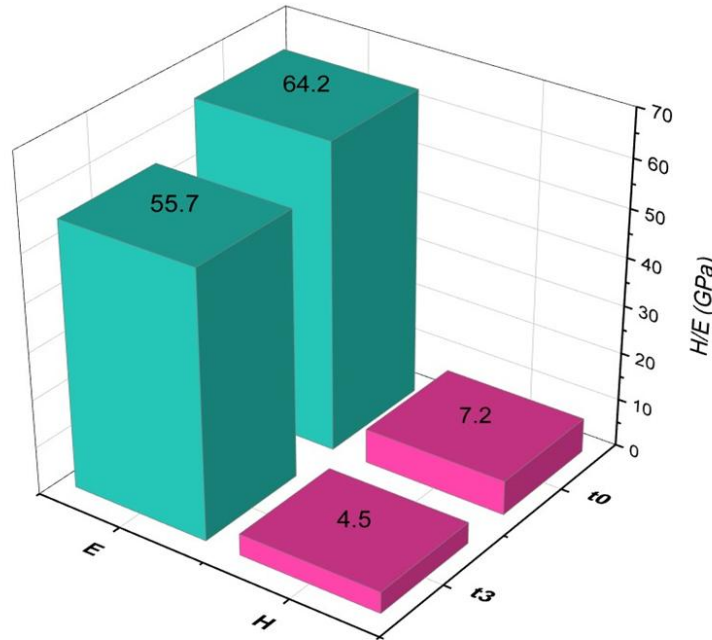


Figure III. 8 : Valeurs moyennes du module d'Young (E) et de la dureté (H) déduites des mesures par nanoindentation, des trois films avant (t0) et après (t3) altération.

III.4 Discussion

D'après les résultats de recherches antérieures [102], [103], les films de silice déposés par CVD en utilisant la chimie TEOS/O₂/O₃, dans une plage de température de 400 à 550°C, sont censés présenter des caractéristiques d'état amorphe, d'homogénéité, et une faible rugosité de surface, généralement comprise entre 0,4 et 0,5 nm. Ces films sont réputés pour leur excellente intégrité structurale. Conformément à ces observations, des caractérisations détaillées menées dans ces travaux antérieurs à l'aide des techniques IBA et FTIR sur des revêtements synthétisés à 450°C, 500°C et 550°C ont montré une amélioration de la qualité des films avec l'augmentation de la température de dépôt (Td), notamment en termes de degré de polymérisation du réseau et de réduction des défauts sous forme d'espèces hydratées, illustrés par la figure I.22 du premier chapitre.

Les rapports O/Si mesurés ici à t0 varient entre $1,98 \pm 0,01$ pour Td= 450°C et $2,18 \pm 0,01$ pour 550°C, ce qui est très proche des valeurs de $1,93 \pm 0,01$ à 400°C et $2,24 \pm 0,01$ à 550°C rapportées dans la littérature pour des matériaux similaires [103]. De plus, la teneur en hydrogène a été déterminée à $7,2 \pm 0,2$ % pour le film A (450°C) ; $5,8 \pm 0,2$ % pour le film B (500°C) et $4,3 \pm 0,1$ % pour le film C (550°C), valeurs également très comparables à celles trouvées dans les études précédentes, qui indiquaient 7,8

at.% à 400°C et 4,5 at.% à 550°C [103]. Cette réduction du taux de H avec la température de dépôt est toujours accompagnée par une intensification de la bande TO2 du spectre infrarouge, suggérant un degré croissant de polymérisation du réseau de silice favorisé par cette température.

Malgré les différences chimiques et structurelles détectées entre les films A, B, C, il est important de souligner que tous possèdent initialement un réseau de haute qualité. Ainsi, comparer leur comportement lors de l'altération chimique est crucial pour établir des liens entre ces légères différences structurelles et chimiques et leurs performances chimiques et mécaniques.

Au cours des cycles d'altérations successives qui ont duré au total 279 jours dans une solution aqueuse de KOH à pH ajusté à 4, les échantillons ont été caractérisés à l'aide de nombreux outils permettant d'obtenir des informations précises sur les changements macroscopiques et microscopiques pouvant survenir. L'exploitation des données IBA a permis un suivi minutieux de la perte d'épaisseur des films au cours de l'altération et confirme leur forte durabilité chimique malgré des différences de comportement entre les trois films, qui font l'intérêt de cette étude. La caractérisation par AFM à t_3 a révélé une augmentation de la rugosité de surface pour les trois films par rapport à la rugosité initiale à t_0 , qui est égale à environ 0,32 nm pour chacun des échantillons. Comme le montrent les figures III.7-a, b et c, l'altération a davantage affecté la surface du film A et surtout a généré des pores bien visibles sur les images, ayant un diamètre moyen d'environ 50 nm et une profondeur de quelques nanomètres. La rugosité RMS de 2,0 nm retenue lors de la mesure AFM, reflète la distribution de ces irrégularités. On peut en déduire que le film A a subi une attaque chimique par la solution qui a entraîné une dissolution locale laissant visibles ces porosités dans la microstructure de surface. La surface du film B a été affectée dans une moindre mesure, présentant ainsi une porosité moins dense et de taille inférieure, avec un diamètre moyen d'environ 10 à 20 nm pour une valeur de la RMS de 1,7 nm, inférieure à celle du film A. Cependant, la surface de l'échantillon C reste très lisse et homogène avec des pores nanoscopiques extrêmement petits qui ne peuvent pas être résolus par l'AFM. La valeur RMS retenue est de 0,6 nm, ce qui souligne la résistance chimique plus élevée du film C. Une exploration plus approfondie de la surface de l'échantillon A à t_3 par SEM-EDX révèle la présence de zones de quelques microns de contraste clair réparties sur toute la surface du film et correspondant à une composition enrichie en oxygène par rapport aux régions de contraste plus sombre associées à la silice (figure III.7-d, e, f). La formation de ces régions sur-stœchiométriques en oxygène peut s'expliquer par un mécanisme d'adsorption d'eau moléculaire (hydratation) et la génération de zones dépolymérisées par formation de groupements silanol par hydrolyse du réseau silicaté.

Selon les caractérisations IBA, tous les films ont subi une perte d'épaisseur notable. Cependant, le film A enregistre la perte la plus importante de 157 ± 2 nm comparé à B et C qui ont perdu respectivement

151 ± 2 nm et 141 ± 2 nm à t₃. Ces pertes d'épaisseur sont le résultat de la dissolution de la silice dans la solution. L'hydrolyse des liaisons Si-O-Si est l'étape principale contrôlant la dissolution du réseau de silice [163]. En effet, les molécules d'eau présentes à la surface du film commencent à réagir avec les liaisons Si-O-Si adjacentes en les brisant [164], conduisant à la formation de groupes Si-OH selon la réaction III.1 :



Cette réaction se répète jusqu'à ce que toutes les liaisons Si-O-Si d'un même atome de silicium soient rompues, ce qui entraîne la libération de H₄SiO₄ dans la solution. Cependant, la probabilité que cette réaction d'hydrolyse se produise, dépend fortement de la barrière énergétique correspondante, qui est directement liée à la connectivité de l'atome de silicium au réseau solide. En effet, A. Pelmenschikov [165] a estimé les énergies de dissociation des espèces Si liées par deux, trois et quatre liaisons Si-O-Si à respectivement 23, 33 et 49 kcal/mol. Ainsi, plus le nombre de liaisons Si-O-Si autour d'un atome de silicium est élevé, plus la résistance du film à l'hydrolyse est importante. Cette hypothèse peut expliquer la variation des pertes d'épaisseur des films, en tenant compte de l'amélioration de la polymérisation du réseau avec la température de dépôt démontrée par ailleurs [103]. Par conséquent, les films déposés à des températures plus élevées sont plus compacts et composés principalement de tétraèdres Q⁴ (film C), ce qui les rend plus résistants à la dissolution [166]. Cette même hypothèse peut également expliquer les différences observées sur les vitesses initiales de perte d'épaisseur entre les trois films, comme l'illustre la figure III.2-b, avec des vitesses allant de 2,5 nm/jour pour le film C à 4,8 nm/jour pour le film A. Cet écart peut être attribué à la plus grande résistance des films déposés à des températures plus élevées, retardant ainsi le mécanisme de dissociation [16]. Il convient de noter que l'élimination des unités H₄SiO₄ semble se produire uniformément sur toute la surface, comme l'indique la très faible dispersion des mesures d'épaisseur par IBA obtenues à partir de différentes positions sondées sur les films altérés, en particulier pour le film C. Cette uniformité suggère que tous les sites de la surface des revêtements présentent une réactivité similaire, favorisant une élimination homogène des unités H₄SiO₄. Les images AFM confirment cette observation, suggérant que la rugosité reste uniformément faible après altération avec un maximum de 2,0 nm. Il est à noter que, les vitesses initiales de perte d'épaisseur dans nos films sont relativement faibles par rapport aux rares valeurs rapportées dans la littérature pour des films de silice, qui varient généralement de 0,1 à 50 nm/h, selon la température et le pH appliqués [167].

La composition chimique des films mesurée aux temps t₀, t₁, t₂ et t₃ à l'aide des analyses IBA (Tableau III.2) révèle une dépendance de l'évolution des espèces hydratées avec la Td. La concentration en

hydrogène augmente en effet au cours des premiers jours d'altération pour tous les films, mais reste relativement faible; le niveau le plus élevé est observé dans le film A à t1, atteignant $9,1 \pm 0,3$ %. Après t1, comme mentionné dans la section résultats, différents comportements sont observés. Le film A en particulier, montre une diminution de la teneur en hydrogène pour atteindre $7,1 \pm 0,2$ % à t3, tandis que pour les films B et C, la concentration en hydrogène augmente ou reste stable avec le temps d'altération. Il est intéressant de remarquer que la concentration mesurée dans le film C à t3 est encore inférieure à la concentration initiale (t0) dans l'échantillon A.

Il est probable qu'un processus cyclique entraîne d'abord une hydratation progressive de l'extrême surface, suivie de la dissolution de cette couche externe fortement hydrolysée, réinitialisant ainsi le processus de diffusion. Comme le montrent les profils ERDA de l'échantillon C, le degré de polymérisation initial de la silice est un paramètre clé pour établir une barrière efficace à la diffusion de l'eau et à l'hydrolyse. Au-delà de nos espérances, compte tenu de la durée d'altération, les valeurs du rapport O/Si à t3 demeurent assez stables au cours de l'altération et sont comparables à celles de la silice pure, soit 2,10 : 1,96 : 2,13 respectivement pour les échantillons A, B et C. Cette observation corrèle la mesure RMN ^1H réalisée sur le film A après altération, qui met en évidence un réseau, au final, très peu hydraté. La diffusion des espèces hydratées dans le film reste donc extrêmement limitée.

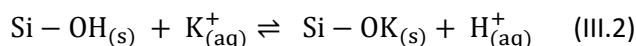
La spectroscopie FTIR a été utilisée pour mettre en évidence l'évolution du réseau silicaté tout au long de l'altération et cette analyse est particulièrement riche pour décrire ces systèmes. Avant de discuter des résultats FTIR, nous devons commenter la forme de la paire LO3-TO3 afin de préciser les paramètres influents. Dans le cas du film vierge C, la bande LO3 apparaît comme un épaulement plutôt que comme une bande complète malgré le fait que le spectre soit réalisé à 60° par rapport à la normale. D'après la littérature, l'épaisseur de l'échantillon affecte les intensités des bandes TO3 et LO3. J.A. Moreno et al [168], en travaillant avec un angle d'incidence de 45° ont montré que l'intensité de la bande TO3 évolue linéairement avec l'épaisseur du film, alors que l'intensité de la bande LO3 suit une évolution de type exponentielle (LO3 suivant $1 - \exp(-\text{épaisseur})$) ce qui signifie que pour des épaisseurs au-delà de 500 nm, comme le montre la figure III.9-b, l'écart entre les deux intensités devient important et affecte la forme du spectre dans la zone concernée. Pour adapter cette observation aux échantillons analysés, 3 films supplémentaires ont été consacrés à l'étude de ce paramètre d'épaisseur. Ces films ont été déposés exactement dans les mêmes conditions que le film C ($T_d = 550^\circ\text{C}$) à l'exception du temps de dépôt qui a conduit à des réseaux de silice similaires avec des épaisseurs différentes comprises entre 80 et 750 nm. Comme le montre la figure III.9-a, le rapport des intensités des bandes LO3 et TO3 diminue significativement avec l'épaisseur du film. Ce rapport est de 0,5 pour le film le plus épais (750 nm), il passe à 0,8 pour une épaisseur de 126 nm et continue à augmenter jusqu'à 0,9 pour une épaisseur de 0,9 nm. Le rapport LO3/TO3 dépend également de l'angle

d'incidence comme le montre la figure III.9-c. Nos valeurs semblent très proches de celles obtenues par Moreno, et nous avons vérifié que le faible écart d'intensités des bandes est dû à la différence des angles d'incidence utilisés (45° pour Moreno contre 60° pour nos mesures).

Pour le film A, la diminution de l'intensité de la bande TO3 observée entre t_0 et t_3 peut être attribuée à une dépolymérisation du réseau de silice, qui se produit par hydrolyse et conversion des liaisons siloxane (Si-O-Si) en groupes silanol (Si-OH). De même, la baisse de l'intensité de la bande TO2 pour un même film suggère une diminution du nombre de liaisons chimiques entre les tétraèdres SiO_4 , ce qui indique également une dépolymérisation du réseau [169]. Ici cependant, cette réduction d'intensité est principalement due à la dissolution du réseau, car le signal infrarouge est fortement influencé par le nombre d'oscillateurs présents et, par conséquent, par l'épaisseur du revêtement. Des résultats similaires ont été observés pour le film C, bien que la diminution des intensités des bandes TO3 et TO2 soit moins marquée. En outre, une nouvelle bande à 950 cm^{-1} , correspondant aux groupes Si-OH, est apparue, une contribution absente dans le spectre du film vierge. Cette apparition indique une dépolymérisation mineure du réseau, conduisant à la formation de tétraèdres Q^3 ou peut-être même à un mélange de Q^3 et de Q^2 [162], [166]. Contrairement à A, l'échantillon C a enregistré une augmentation de la teneur en eau, manifestée par l'intensification de la bande autour de 3400 cm^{-1} , en accord avec les résultats de l'analyse IBA, rappelant cependant que C atteint alors une concentration en H qui est toujours inférieure à celle de A à t_3 . De plus, la bande LO3 vers 1230 cm^{-1} devient plus distincte après l'altération, probablement en raison de l'effet de diminution d'épaisseur mentionné précédemment.

Pour le film A, la réduction inattendue des intensités des bandes Si-OH et de l'eau après altération peut être expliquée par deux facteurs principaux. Premièrement, une dissolution du réseau plus rapide et plus prononcée que celle des autres échantillons, entraînant une diminution automatique de la teneur en eau et en silanol due à la lixiviation de H_4SiO_4 . Deuxièmement, les résultats obtenus par ToF-SIMS ont révélé la présence de potassium dans les trois échantillons, introduit par diffusion de ce cation provenant de la solution via un échange ionique avec les ions H^+ du réseau, comme décrit dans l'équation (III.2) [170]. Les profils en profondeur obtenus par TOF-SIMS (figure III.4) confirment cette observation en montrant que le potassium pénètre dans le film A. Des quantités moindres de potassium ont également été détectées dans les films B et C, avec un ratio des intensités TOF-SIMS K^+/H^+ de 2,7 pour le film A contre seulement 0,3 pour le film C ce qui reflète un échange cationique plus limité. Rappelons que ce rapport nous permet de comparer les échantillons entre eux, sans qu'il n'ait de sens cependant pour quantifier le rapport de concentrations réel des ions K^+ et H^+ . Cette variation est directement liée d'une part à une prédisposition initiale avec l'existence préalable d'ions H^+ sous forme de groupements hydroxyles échangeables avec les ions K^+ présents, et d'autre part à

l'existence de pores de taille suffisamment grande (comme confirmé par les images AFM) permettant une pénétration plus importante de ce cation volumineux qu'est le K^+ . En accord avec Almeida et al., cet accroissement de la porosité est confirmée sur le spectre FTIR à 0° du film A par l'augmentation de l'épaulement apparaissant à 1200 cm^{-1} après altération, signe direct de la présence de porosités (figure III.5-b) [141]. Les exploitations des spectres FTIR à 0° associés à l'évaluation de la porosité, pourraient être plus approfondies en les corrélant avec des mesures de porosimétrie ou des observations MET, qui n'ont pas pu être mises en œuvre dans le cadre de cette thèse.



Dans le prolongement de ce mécanisme, la diminution des liaisons Si-OH due à l'échange d'ions conduit proportionnellement à une diminution de la quantité d'eau adsorbée par les espèces Si-OH via des liaisons hydrogène, ce qui explique également la baisse de l'intensité de la bande de l'eau du spectre du film A altéré. Ce phénomène d'échange ionique se produit dans une moindre mesure pour les films B et C car ils sont moins affectés par la corrosion aqueuse ce qui peut en partie justifier leur comportement dissemblable par rapport à A. Malgré ceci, et comme illustré par la figure III.5-h, le film A à t_3 continue à présenter la bande Si-OH la plus intense et la bande TO2 (figure III.5-g) la plus faible par rapport aux autres échantillons. Il affiche également le rapport d'intensité le plus élevé entre la bande de l'eau et le TO3 (figure III.5-f), tandis que le film C montre le rapport le plus faible. Toutes ces constatations prouvent que la quantité d'espèces d'hydratation dans les films est gouvernée par une compétition entre l'hydrolyse (équation III.1), le mécanisme majeur ici et l'échange ionique (équation III.4) dans une moindre mesure.

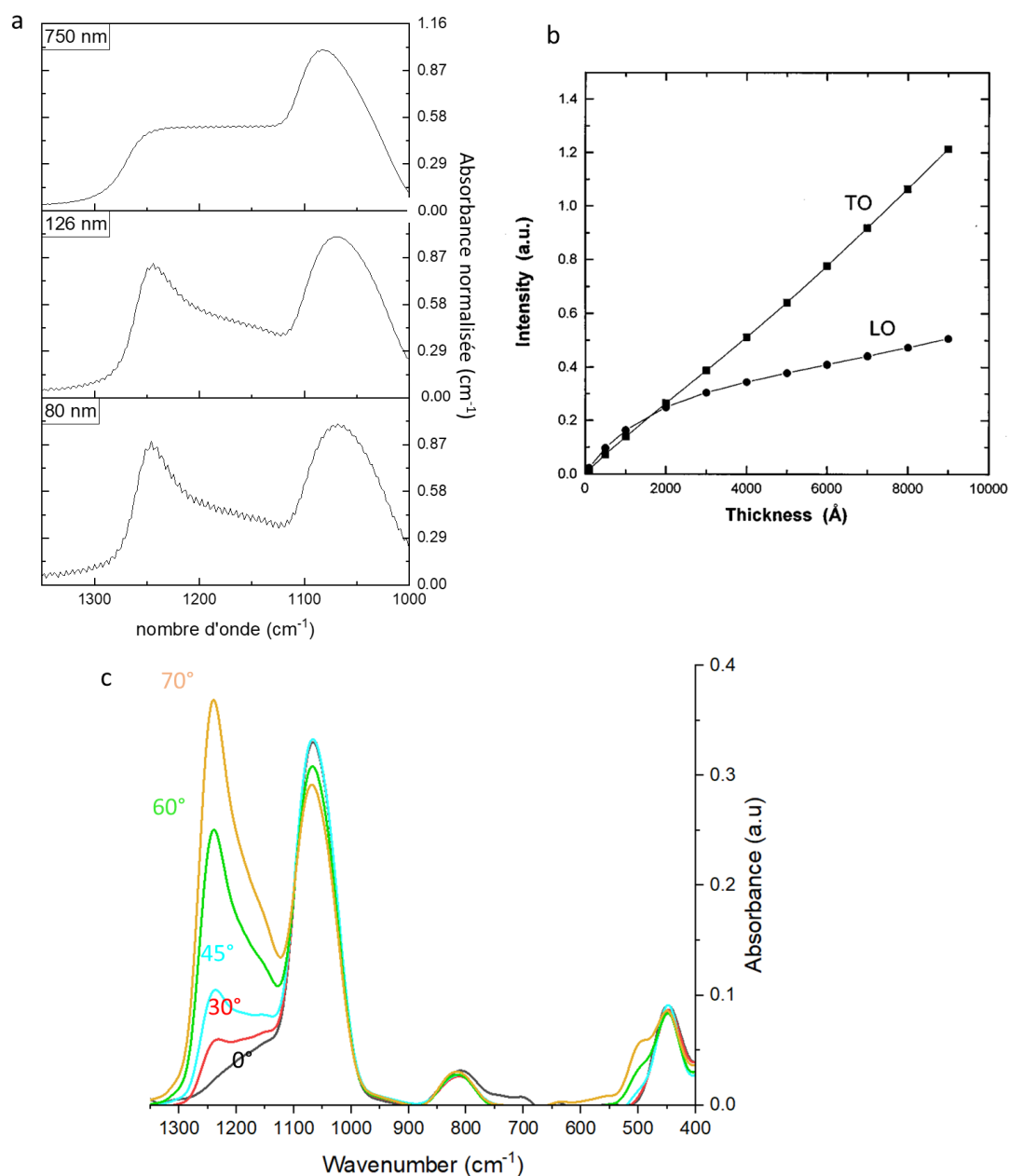


Figure III. 9 : (a) Intensités des bandes TO3 et LO3 enregistrées à 60° pour des revêtements de silice d'épaisseurs différentes, (b) évolution des intensités LO3-TO3 à 45° de la normale en fonction de l'épaisseur du film, données issues de Moreno et al [168], et (c) évolution du spectre FTIR avec l'angle d'incident pour le film d'épaisseur 126 nm.

Concernant les propriétés mécaniques, les valeurs moyennes mesurées pour les trois films ont diminué au cours du processus d'altération. Cependant, malgré leurs différences chimiques et structurales, les films altérés présentent des valeurs de dureté et de module élastique similaires. La baisse d'environ 13 % du module d'Young suggère que les films n'ont pas développé de défauts significatifs en profondeur tels que des pores, des fractures ou des fissures par rapport à leur extrême surface [171], [172]. Ce résultat concorde avec la faible teneur en espèces d'hydratation et la dépolymérisation

limitée du réseau observée lors des expériences d'altération. Dans le cas du film A, la présence d'ions K^+ contribue probablement à renforcer le revêtement par trempe chimique, compensant la qualité moindre du réseau par rapport au film C. Cependant, la baisse significative de 38 % de la dureté indique que l'extrême surface a été fortement modifiée. Ces mesures mettent en évidence le fort contraste entre le cœur et l'extrême surface de ces films altérés, justifiant une progression très limitée du front d'altération dans le matériau. Ainsi en extrême surface, La force des liaisons intermoléculaires au sein du réseau est affaiblie par la création d'oxygènes non pontants, ce qui affecte la résistance à la déformation du réseau. La dureté est connue pour être très sensible au degré de réticulation dans le matériau, expliquant la chute observée de cette propriété mécanique [173], [174].

III.5 Conclusion

Dans cette étude, nous avons suivi l'évolution progressive de trois films de silice amorphe soumis à une altération en milieu aqueux, chacun caractérisé par une qualité de réseau initiale distincte, en tenant compte de leurs propriétés structurales et chimiques. Grâce à l'utilisation combinée des profils de profondeur ERDA établis au cours du processus d'altération et des analyses FTIR, nous avons pu observer avec précision la dynamique d'hydratation et d'hydrolyse au sein des films. De plus, nous avons quantifié les épaisseurs dissoutes de chaque film et déduit les vitesses de dissolution initiales et résiduelles, en analysant et en simulant les spectres RBS. Les vitesses de dissolution initiales se situent entre 2,8 et 4,5 nm/jour, et se stabilisent après 11 jours autour de 0,4-0,5 nm/jour. Un mécanisme cyclique d'hydratation suivi par l'hydrolyse et finalement la dissolution de l'extrême surface du film rend bien compte des analyses et observations réalisées au cours du processus d'altération. Le degré de polymérisation initial des films, étroitement lié à leur compacité, et exploré ici à travers ces 3 films réalisés à des températures de dépôt différentes, apparait comme le paramètre déterminant de la durabilité des couches de silice. Ainsi, à l'exception des propriétés mécaniques, tous les phénomènes observés à l'issue de l'expérience d'altération ont pu être directement reliés à ce paramètre : pertes d'épaisseur, rugosité de surface, composition chimique, espèces hydratées, vitesse d'altération. Une diffusion du potassium via un échange ionique avec les protons a été identifiée et son intensité est également remarquablement corrélée à la qualité initiale du réseau. La quantité des espèces hydratée présentes dans le film dépend alors à la fois de l'hydrolyse et du taux d'échange ionique, bien que ce dernier phénomène soit beaucoup plus faible que le premier. De plus, nous avons approfondi d'autres aspects pertinents de l'étude, tels que l'impact des modifications structurales sur les performances mécaniques. La mesure de dureté par exemple, fortement affectée par l'altération chimique, a montré son lien étroit avec la connectivité du réseau de l'extrême surface. En revanche, le module d'Young a montré une diminution assez légère, révélatrice de la stabilité relative du réseau et de la création modérée de défauts, en accord avec le rapport O/Si toujours proche de 2 à l'issue de l'altération.

Ces résultats représentent le premier ensemble de données disponibles dans la littérature sur les vitesses de dissolution des films de silice déposés par CVD à pression atmosphérique.

III.6 étude comparative sur des réseaux de silice densifiés

III.6.1 Contexte

Dans le cadre de l'étude de la durabilité des couches minces de silice, il est essentiel de comprendre comment la densification du réseau de silice influence sa résistance à la corrosion en milieu aqueux. En effet, comme il a été démontré dans le présent chapitre, la polymérisation accrue du réseau de silice, obtenue à des températures de dépôt plus élevées, est souvent perçue comme ayant le même effet qu'une densification de la structure. Cette densification se traduit par une augmentation du nombre de liaisons Si-O-Si par unité de volume, créant ainsi un réseau plus compact et donc probablement moins perméable à la diffusion des molécules d'eau et par conséquent moins sensible à l'hydrolyse. Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que des silices plus densifiées, présenteront une meilleure résistance à l'hydrolyse et à la dissolution lorsqu'elles sont exposées à des milieux aqueux. Vérifier cette hypothèse est crucial afin de mieux comprendre les mécanismes de l'altération et de fournir des preuves expérimentales sur l'effet bénéfique de la densification sur la durabilité du matériau.

Dans cette dernière partie du chapitre III, nous allons tenter de corréler l'impact de la polymérisation avancée des couches minces de silice lorsqu'elles sont déposées à des températures élevées de l'ordre (550°C) et l'impact de la densification du réseau silicaté, en analysant le comportement de silices ayant des niveaux de densification variables. Nous tenterons de vérifier que les deux processus ont un effet similaire sur la résistance à la corrosion.

III.6.2 échantillons de l'étude

Trois échantillons cylindriques de silice sont utilisés pour cette étude (tableau III.5) : une silice non densifiée (échantillon 1), une silice densifiée à 5 GPa et 450°C (échantillon 2), et une autre densifiée à 5 GPa et 800°C (échantillon 3). La densification a été réalisée en utilisant la presse Belt de l'Institut Lumière et matière de Lyon. La presse Belt ainsi que la procédure de densification sont détaillées dans l'annexe 5.

Tableau III. 5 : les paramètres de densification des échantillons de cette étude

Echantillons	Pression (GPa)	Température (°C)	Puissance (W)	Temps de maintien (min)
1	-	-	-	-
2	5	450	350	10

3	5	800	620	10
---	---	-----	-----	----

III.6.3 Caractérisation des échantillons de silice par Raman et RMN

La spectroscopie Raman (annexe 6) a longtemps été utilisée pour étudier la structure de la silice et le spectre de la silice amorphe est très bien décrit dans la littérature. Pour une silice non densifiée (Figure III.10, spectre vert de l'échantillon 1), le spectre est constitué de la bande principale qui apparaît à 440 cm^{-1} et qui résulte du mode d'élongation symétrique des oxygènes pontant entre deux atomes de silicium Si-O-Si [175]. Les deux bandes dites bandes de défauts D1 et D2, situées respectivement à 490 et 602 cm^{-1} , sont attribuées aux modes de vibration de respiration des anneaux à quatre et trois membres [176].

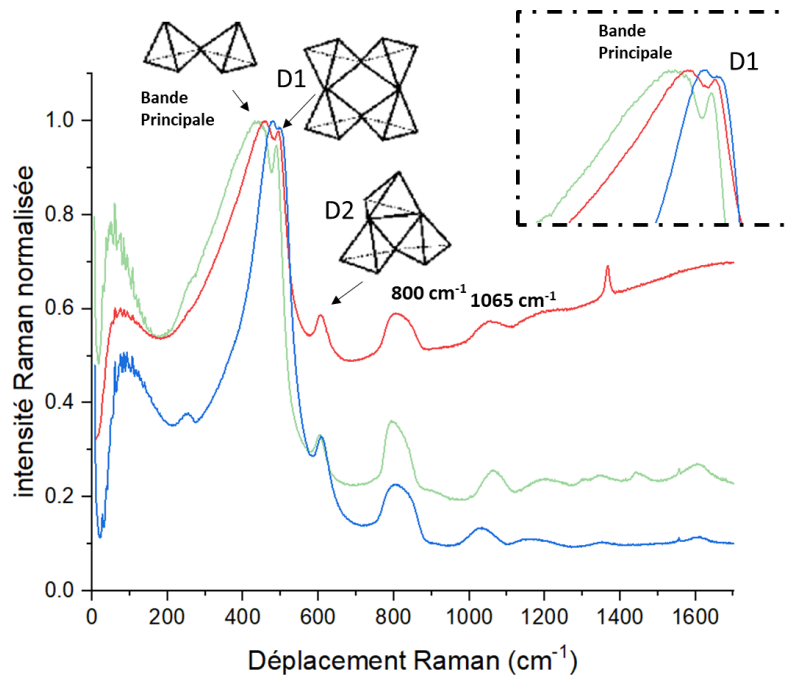


Figure III. 10 : spectres Raman des trois échantillons : échantillon 1 de silice non densifiée (spectre vert), échantillon 2 de silice densifiée à 5 GPa et 450°C (spectre rouge) et échantillon 3 de silice densifiée à 5 GPa et 800°C (spectre bleu). Zoom sur la bande principale mettant en évidence le shift vers les hautes fréquences avec la densification

Pour notre échantillon de silice, la bande principale se situe à 441 cm^{-1} , la D1 et la D2 sont respectivement à 487 et 602 cm^{-1} . Pour les deux autres échantillons densifiés, la bande principale est affectée par le processus de densification, entraînant une diminution des angles inter-tétraédriques Si-O-Si [177] [178]. Cette bande s'est décalée à 456 cm^{-1} pour l'échantillon 2 (spectre rouge) et 481 cm^{-1} pour l'échantillon 3 (spectre bleu).

D'après Martinet et al. [179], il existe une corrélation linéaire entre l'évolution de la position de la bande principale de silices densifiées par Belt et leur densité (figure III.11). En appliquant cette relation, pour une bande principale apparaissant à 456 cm^{-1} pour l'échantillon 2, on s'attend à une masse volumique macroscopique de $2,34\text{ g/cm}^3$ environ, c'est-à-dire à un pourcentage de densification d'environ 7% par rapport à la silice non densifiée ($2,2\text{ g/cm}^3$). Pour l'échantillon 3 avec une position de sa bande principale à 481 cm^{-1} la densité attendue est de l'ordre de $2,54$ ce qui revient à une densification autour de 15 à 16 % par rapport à une silice non densifiée.

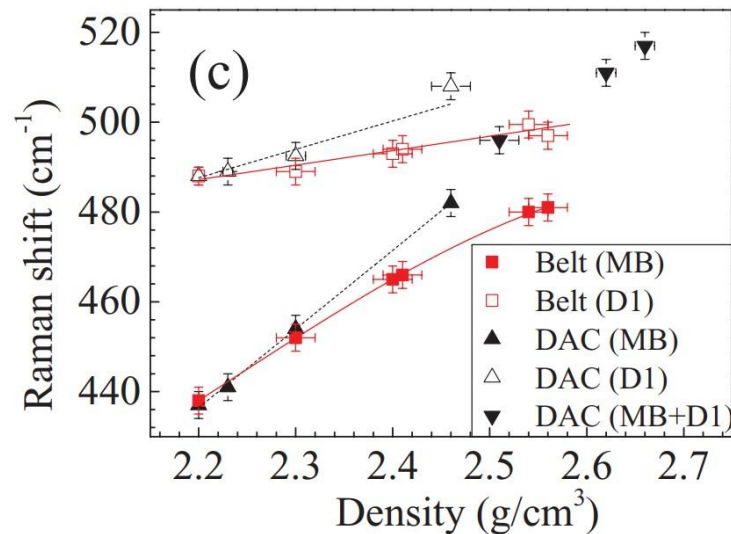


Figure III. 11 : Positions de la bande principale (MB) et de D1 en fonction de la densité, pour des échantillons densifiés par une presse Belt (carrés rouges) et des échantillons densifiés en cellule à enclumes de diamant DAC (triangles noirs) [179].

La densification a aussi affecté la largeur de la bande principale qui devient nettement plus étroite. Ces deux phénomènes traduisent à la fois une diminution des angles Si-O-Si et un affinement de leur distribution. Un léger déplacement des bandes D1 et D2 vers des nombres d'ondes plus élevés est également observé avec la densification. Pour la première densification (échantillon 2) les D1 et D2 apparaissent respectivement à 491 cm^{-1} et 604 cm^{-1} , alors que pour la deuxième densification (échantillon 3), les positions évoluent à 503 cm^{-1} et 606 cm^{-1} respectivement. Ceci peut s'expliquer par le fait que leurs modes de vibration sont contraints par la réduction du volume libre généré par la densification [175].

Les spectres CPMG ^{29}Si (annexe 4) des trois échantillons présentent une forme approximativement gaussienne (Figure III.12), comme cela a généralement été rapporté pour les verres de silice. Pour l'échantillon 1, le barycentre du pic RMN ^{29}Si se situe à environ -111 ppm avec une largeur à mi-hauteur d'environ $12,5\text{ ppm}$. La première densification (échantillon 2) a provoqué un shift d'environ 4 ppm par rapport à la silice non densifiée, avec un pic centré à -107 ppm . De même, on relève un élargissement

de la raie avec une largeur à mi-hauteur qui atteint 14 ppm. Étonnamment, les spectres des deux échantillons 2 et 3 sont parfaitement superposables et aucune différence n'a été repérée ni sur le déplacement chimique ni sur la forme ou la largeur du pic.

Un certain nombre de corrélations empiriques entre l'angle moyen Si–O–Si et le déplacement chimique du ^{29}Si dans la silice ont été rapportées dans la littérature. Ces corrélations prédisent généralement une variation d'environ $1,6^\circ$ par ppm de déplacement chimique, ce qui correspond à une réduction de l'angle moyen Si–O–Si d'environ $6,5^\circ$ pour les deux échantillons 2 et 3 par rapport à la silice non densifiée (échantillon 1). De plus, l'augmentation de la largeur du pic à mi-hauteur suggère un élargissement concomitant de la distribution des angles de liaison selon Trease et al. [180] .

Le fait que la différence de densification entre les deux silices densifiées soit visible sur les spectres Raman mais pas par RMN peut suggérer que le mécanisme de densification entre 7 et 15% n'implique pas de modification supplémentaire de la distribution angulaire. Dans ce cas, le mécanisme responsable de la densification peut être lié à des facteurs tels que la densité d'énergie de liaison, l'organisation structurale à plus grande échelle, ou des changements locaux dans le réseau de silice qui n'affectent pas directement l'angle ou la longueur des liaisons Si-O-Si, mais qui influencent néanmoins la réponse Raman. Il s'avère par ailleurs que la densification par l'expérience à 5 GPa et 450°C n'est pas homogène et aboutit à la formation de plusieurs disques de degrés de densification variables, ce qui peut être un autre facteur très important à mentionner. Malgré le fait qu'on a effectué des différents disques obtenus selon la position de leur bande principale sur leur spectre Raman, une inhomogénéité au sein d'un même disque, peut être à l'origine de cette similitude de spectres RMN pour les deux échantillons 2 et 3.

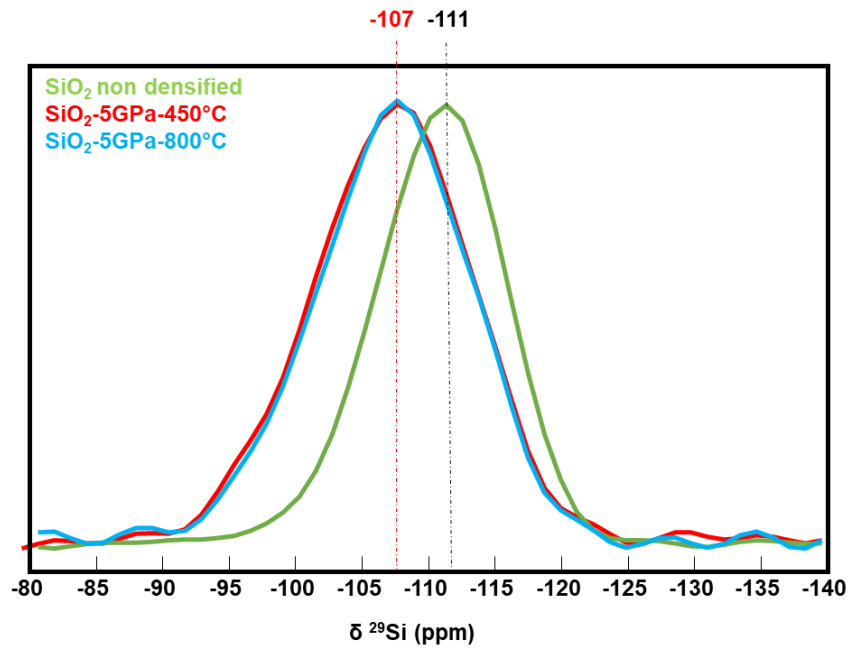


Figure III. 12 : spectres ^{29}Si CPMG des trois échantillons de silice enregistrée à 400 MHz

III.6.4 Suivi de l'altération en milieu aqueux des trois cylindres de silice

Pour étudier l'influence de la densification sur le comportement du réseau de silice face à l'altération aqueuse, les trois échantillons ont été soumis aux mêmes conditions d'altération que les trois films de silice examinés dans la première partie de ce chapitre. L'évolution de leur structure au cours de l'altération a ensuite été suivie par spectroscopie Raman. Cette approche permet de comparer directement les effets de la densification sur la résistance et la réactivité des réseaux de silice lorsqu'ils sont exposés à un environnement aqueux, en observant les changements structuraux au niveau moléculaire révélés par les spectres Raman. L'objectif est de mieux comprendre comment la densification modifie la réponse du réseau de silice à l'altération chimique et d'identifier les mécanismes sous-jacents influencés par le degré de densification.

Au total, 50 jours d'altération ont été appliqués pour étudier l'évolution de ces trois échantillons de silice. Des analyses ont été réalisées aux 3^{ème} (t1), 10^{ème} (t2) et 50^{ème} jour (t3), comme le montre le schéma de la figure III.13, t0 étant l'état de départ.



Figure III. 13 : Schéma du cycle d'altération des échantillons de silice 1, 2 et 3 (non densifiée et densifiée à 5 GPa, $T = 450^{\circ}\text{C}$ et $T=800^{\circ}\text{C}$ respectivement)

Commençant par l'échantillon 1 (la silice non densifiée), la figure III.14, montre l'évolution de son spectre Raman au cours de l'altération. Entre t_0 et t_1 , aucun shift n'a été repéré, cependant un affinement de la largeur de la bande principale s'est produit. Entre t_1 et t_2 c'est-à-dire au bout de 10 jour dans la solution aqueuse, un shift de -27 cm^{-1} de la bande principale est observé, avec un positionnement à 414 cm^{-1} à t_2 . La bande continue à s'affiner également. Les D1 et D2 suivent la même évolution et passent à 463 cm^{-1} (-24 cm^{-1} par rapport à t_0 et t_1) et 575 cm^{-1} (-27 cm^{-1} par rapport à t_0 et t_1). Au bout de 10 jours le réseau de la silice non densifiée commence à se dégrader. A t_3 , des signaux Raman typiques du quartz avec une bande très fine et très intense apparaissant à 445 cm^{-1} (figure III.14- t_3 -a) ont été enregistrés sur plusieurs zones de l'échantillon accompagné d'une bande moins fine et moins intense à 233 cm^{-1} . Une troisième bande très intense également apparaît à 606 cm^{-1} dont l'origine reste inconnue. La silice amorphe est également toujours présente (figure III.14- t_3 -b) avec cette fois-ci une bande principale très large centrée à 439 cm^{-1} , les D1 et D2 sont à 487 et 602 cm^{-1} respectivement.

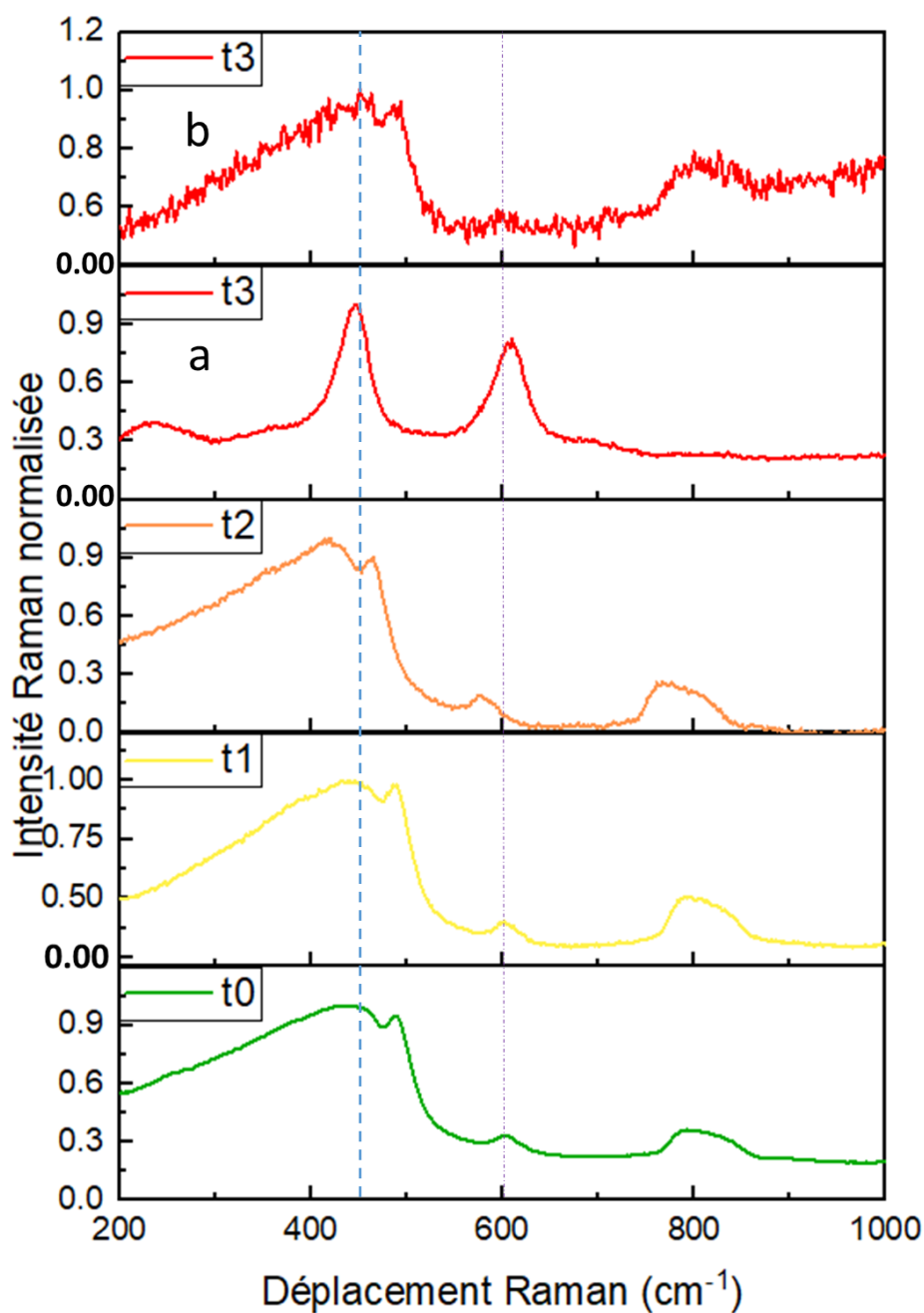


Figure III. 14 : évolution du spectre Raman de la silice non densifiée avec l'altération

L'évolution du spectre Raman de l'échantillon 3 de la silice densifiée à 5GPa et à 800°C et exposé à la solution aqueuse, est visualisée sur la figure III.15. Entre t0 et t2 le seul changement repéré est l'affinement de la bande principale entre t0 et t1, sans cependant enregistrer aucune variation de position. Ce n'est qu'à t3 qu'un shift de -13 cm^{-1} a été détecté sur la position de la bande principale qui apparaît à 467 cm^{-1} . Si on applique les résultats de la courbe de la figure III.11, on retrouve une densité de $2,4 \text{ g/cm}^3$ environ, ce qui montre que malgré les premiers signes de dégradation engendrés par

l'altération, l'échantillon reste très dense, avec encore un degré de densification supplémentaire de 9% par rapport à une silice non densifiée ($2,2 \text{ g/cm}^3$).

Les bandes D1 et D2 ont subi un déplacement de -6 et -4 cm^{-1} par rapport à l'état initial (497 et 602 cm^{-1} respectivement). Du point de vue de la largeur de pic, tout comme pour la silice non densifiée, le spectre à t_3 est marqué par l'élargissement de la bande principale, qui reste néanmoins très faible par rapport à l'élargissement observé sur la silice non densifiée.

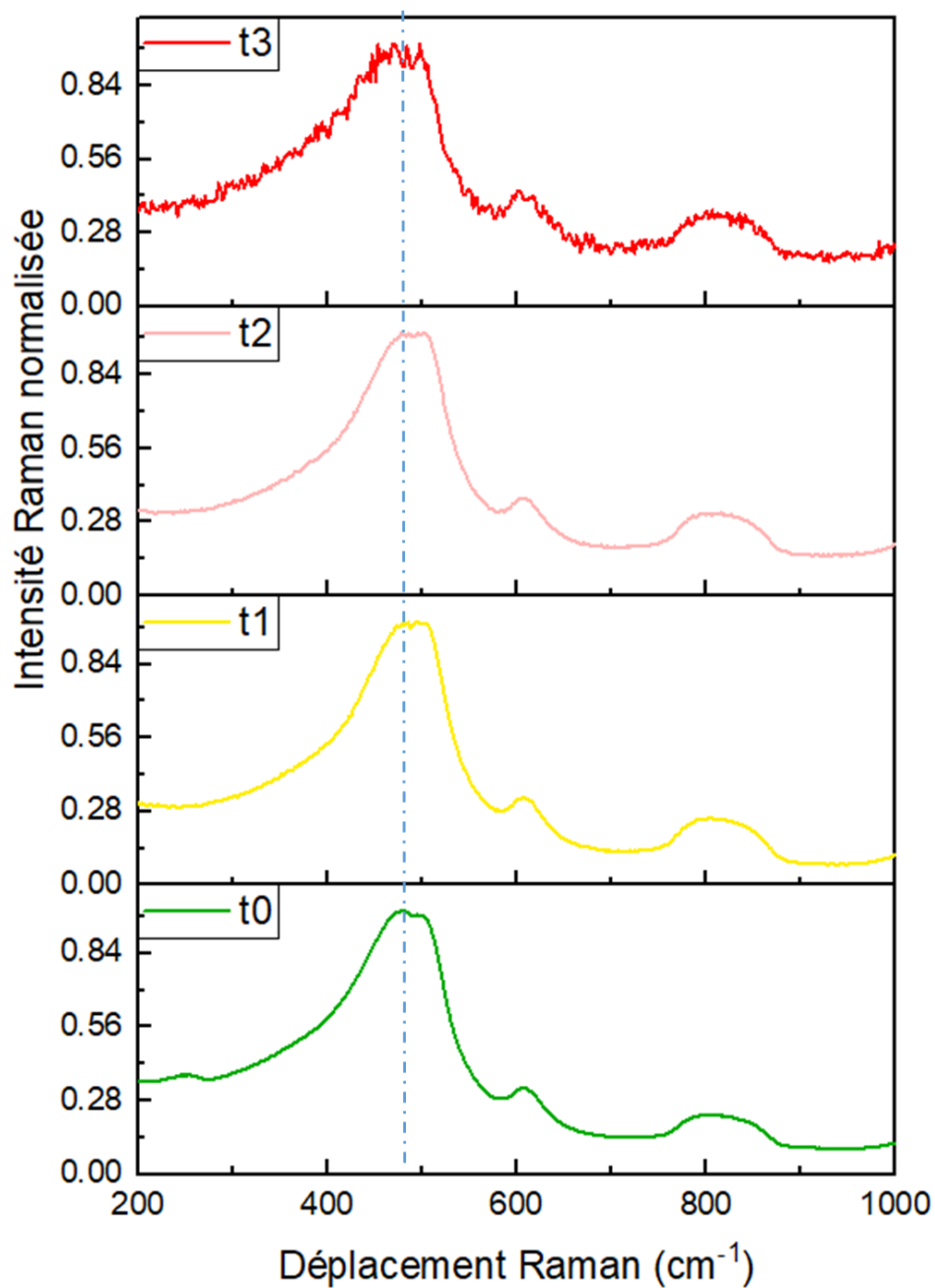


Figure III. 15 : évolution du spectre Raman de la silice densifiée à 5 GPa et 800°C avec l'altération

Pour la silice densifiée à 5GPa et 450°C, échantillon 2, l'évolution du spectre n'était pas forcément très cohérente. En effet entre t_0 et t_1 un shift de $+ 7 \text{ cm}^{-1}$ vers des déplacements Raman plus élevés de la bande principale est observé, la position de la bande à t_1 étant à 463 cm^{-1} . Cette tendance se poursuit avec un déplacement renouvelé jusqu'à 465 cm^{-1} à t_2 . Les positions de D1 et D2 ont également évoluées vers des déplacements plus grands par rapport à t_0 et t_1 , les positions relevées à t_2 étant 497 et 609 cm^{-1} respectivement. A t_3 cependant, on observe un recul de la bande principale qui apparait vers 455 cm^{-1} et de la D1 vers 491 cm^{-1} , tandis que la D2 garde la même position entre t_2 et t_3 . Du point de vue de la largeur de la bande principale, un comportement identique à celui de la silice non densifiée est observé, avec un affinement entre t_0 et t_1 et entre t_1 et t_2 puis un élargissement à t_3 .

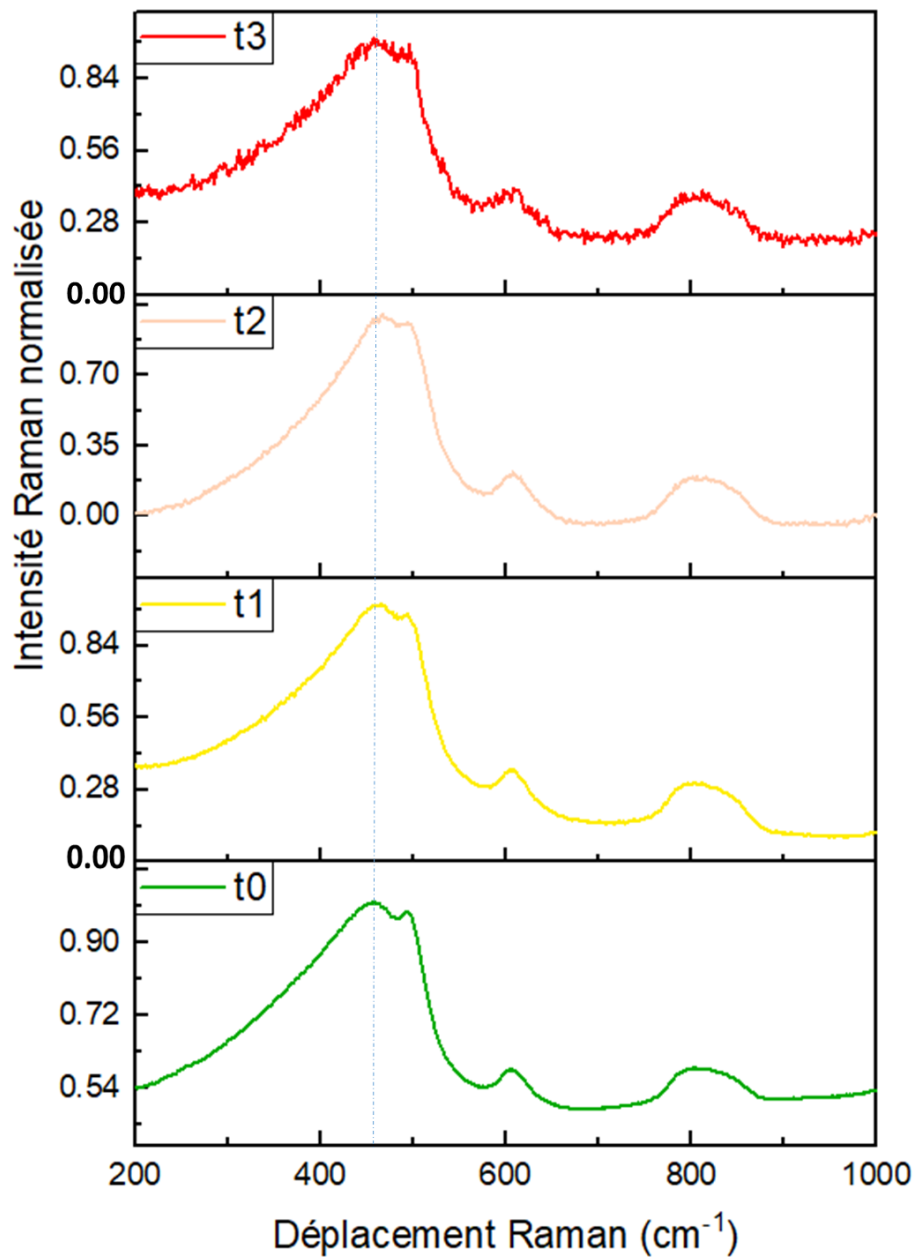


Figure III. 16 : évolution du spectre Raman de la silice densifiée à 5 GPa et 800°C avec l'altération

La comparaison des résultats obtenus après exposition à la solution aqueuse de nos échantillons 1 et 3 de silice non densifiée, et de silice ayant subi une densification de 15 à 16 % (à 5 GPa et 800°C) respectivement, met clairement en évidence l'influence de la structure sur la résistance à l'altération. Dans le cas de la silice non densifiée, une période de seulement 10 jours a suffi pour provoquer des modifications structurales significatives, dont une réorganisation qu'on assimilera à la dépolymérisation, qui se manifeste par un décalage négatif de -27 cm^{-1} de la bande principale. Après 50 jours, on constate déjà une cristallisation, probablement due à une dissolution partielle du réseau de silice suivie d'une précipitation de cristaux sous forme de quartz. En revanche, pour la silice

densifiée, les premiers signes d'altération n'apparaissent qu'au bout de 50 jours. Un léger décalage de la bande principale (-13 cm^{-1}) indique une dépolymérisation beaucoup plus limitée. On peut en déduire que la réduction de la taille des espaces libres dans le réseau de silice densifiée joue un rôle clé dans l'amélioration de la résistance à l'altération. En effet, cette réduction freine considérablement la pénétration des molécules d'eau dans la structure, et l'encombrement stérique peut également inhiber les réactions d'hydrolyse. Cette combinaison de paramètres ralentit fortement les processus d'altération, ce qui se traduit par une résistance chimique bien plus élevée. Ainsi, la densification modifie profondément la microstructure de la silice, la rendant moins perméable aux attaques chimiques, en particulier celles liées à l'hydrolyse, et contribuant à sa stabilité dans des environnements agressifs.

Pour l'échantillon de silice densifiée à 5GPa à 450°C en particulier, l'interprétation des résultats est très difficile et leur corrélation avec les résultats obtenus avec les deux autres échantillons est encore plus compliquée. L'échantillon 2 ayant initialement une structure de densité intermédiaire, on s'attendait aussi à un comportement intermédiaire vis-à-vis de l'altération. Cependant ce n'est pas le cas. Il est très important de rappeler le caractère inhomogène de la densification observée ici avec l'obtention de disques ayant des degrés de densification variables entre 5 à 6 % et 15 à 16% environ. Nous pensons qu'une inhomogénéité au sein d'un même disque pourrait être à l'origine de ces évolutions difficiles à décrire durant l'altération. La superposition des spectres RMN des deux échantillons densifiés va également dans ce sens, sachant que lors d'une analyse par RMN, l'échantillon est broyé, et donc le spectre obtenu prend en compte l'ensemble des distributions structurales incluses dans le disque, contrairement au Raman qui est une analyse locale. En résumé, l'inhomogénéité de densification, tant entre les disques qu'au sein d'un même disque à 450°C, semble être un facteur déterminant qui vient complexifier l'analyse des résultats pour cet échantillon particulier. Cela suggère que la variabilité structurale peut être à l'origine d'évolutions inhabituelles observées pendant l'altération, et qu'une analyse plus fine, prenant en compte cette hétérogénéité, est nécessaire pour mieux comprendre son comportement.

Conclusion

Dans cette deuxième partie du chapitre III, nous nous sommes intéressés à la question de l'influence de la densité de la structure de la silice sur le comportement à l'altération. Des cylindres densifiés de silice ont ainsi été préparés en collaboration avec l'Institut Lumière et Matière de Lyon. Trois échantillons de densité 2,2 – 2,34 et 2,54 ont ainsi été soumis à un test d'altération similaire au test subi par les films de silice traités dans la première partie de ce chapitre. Les spectroscopies Raman et RMN s'avèrent très adaptées pour décrire l'évolution de la structure. La densification du réseau engendre notamment en spectroscopie Raman, un shift de la bande principale et une réduction de sa largeur qui sont interprétés par la diminution de la valeur de l'angle moyen Si-O-Si et une réduction de sa distribution. La RMN ^{29}Si permet de mettre en évidence un shift conséquent de 4 ppm du signal, qui s'interprète là encore par une réduction de l'angle Si-O-Si de l'ordre de $6,5^\circ$ dans l'échantillon le plus dense. L'échantillon intermédiaire a cependant un comportement particulier qu'on attribue à son inhomogénéité en densité. Nous avons mis en évidence une réorganisation du réseau silicaté faible et largement retardée dans la silice la plus dense soumise à l'altération, comparée à la silice non densifiée. Ces mesures constituent un travail préliminaire qui méritera d'être développé mais les premiers résultats sont extrêmement intéressants et permettent d'apporter un regard complémentaire aux résultats présentés en première partie de ce chapitre. On peut en effet faire des analogies entre les notions de densification et de taux de polymérisation, ou encore de réticulation du réseau, et à réseau chimique identique, la taille des espaces libres apparaît comme un paramètre majeur vis-à-vis de la résistance face à l'altération.

Chapitre IV : Étude de l'effet d'incorporation de N et C dans un réseau initial de dioxyde de silicium sur les performances chimiques et mécaniques des couches minces CVD

Introduction

Les systèmes d'oxycarbonitrure de silicium (SiOxNyCz) en couches minces suscitent une attention croissante en raison de leur capacité à combiner les caractéristiques de trois systèmes largement étudiés : le dioxyde de silicium (SiO₂), le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si₃N₄) [181], [182], [183], comme discuté dans le chapitre I. Ces composés jouent déjà un rôle crucial dans de nombreuses applications technologiques de l'automobile à l'électronique en passant par le biomédical, et leur intégration dans un seul matériau peut offrir des perspectives innovantes et prometteuses. Bien que les films SiOxNyCz soient bien étudiés par rapport à leurs propriétés optiques et électroniques, il existe un manque important de données sur leurs performances chimiques et mécaniques, ainsi que sur leur résistance à diverses formes de dégradation surtout en milieu aqueux. Ce manque de connaissances freine l'exploration complète de leur potentiel pour des applications telles que les barrières anticorrosion ou même dans les utilisations tribologiques. Une compréhension plus approfondie de leurs capacités dans ces domaines pourrait ouvrir de nouvelles voies pour leur utilisation dans des environnements exigeants, où la résistance chimique et mécanique est essentielle.

Dans ce chapitre, nous proposons une étude approfondie des propriétés physicochimiques et des performances de différents films minces d'oxycarbonitrure de silicium amorphe, déposés par CVD à pression atmosphérique et à basses températures (550 – 650°C). Leurs propriétés et leur durabilité ont été examinées en détail après altération aqueuse dans des conditions de pH et de température élevées grâce à un ensemble de techniques d'analyses complémentaires. Des caractérisations exhaustives de la structure, de l'état de liaison, de la composition et des propriétés mécaniques avant et après exposition ont été réalisées, qui seront discutées en fonction du taux de substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone. La discussion vise à examiner les changements de comportement observés, en tentant de les expliquer en prenant en compte l'état structurel et compositionnel initial de chaque type d'échantillon.

Ce travail fait l'objet d'une soumission de manuscrit auprès du journal « Surface and Coating Technology », une revue internationale consacrée à la science et à l'application des traitements de surface avancés pour l'amélioration des propriétés des matériaux.

Enfin, nous aborderons le dépôt de couches minces de SiOxNyCz sur les surfaces internes de flacons en verre, en étudiant de manière plus concrète leur capacité à protéger ces surfaces lorsqu'elles sont exposées à une solution aqueuse simulant un environnement médicamenteux. Les performances de ces dépôts seront comparées à celles d'un verre non traité, afin de pouvoir évaluer leur efficacité en tant que barrière anticorrosion dans l'application ciblée.

IV.1 Echantillons étudiés

Des films d'oxycarbonitrure de silicium ont été produits dans le réacteur CVD tubulaire horizontal à parois chaudes décrit dans le chapitre état de l'art (cf figure I.15). Différentes voies chimiques ont été mises en œuvre pour obtenir des films avec différents taux de substitution de l'oxygène par l'azote et/ou le carbone. L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) sous atmosphère oxydante O_2/O_3 a été utilisé pour produire un film de silice amorphe qui sert de référence. Ce film qui sera noté ici 23pl, est issu exactement de la même expérience de dépôt CVD que le film C déjà étudié dans le chapitre III. Cet échantillon a été particulièrement bien étudié afin de faire le lien entre les deux études complémentaires sur la silice (chap. III) et la silice substituée (chap IV) et de mettre l'accent sur la différence de comportement dans les deux milieux d'altération de chaque étude (KOH, pH = 4 pour le chapitre III et Acide citrique, pH = 8 dans le présent chapitre). Les deux précurseurs à base de silylamine déjà évoqués dans le chapitre état de l'art ont été utilisés pour produire SiO_xNyC_z : H à savoir la Tris (diméthylsilyl) amine communément appelée TDMSA et le nouveau précurseur fourni par les laboratoires Air Liquide, présenté sous la désignation BMDSD (N,N-bis(1-méthyléthyl)-N',N'-disilyl-silanediamine) [184]. Les films produits à partir de TDMSA seront appelés TD, tandis que pour le BMDSD, ils seront étiquetés AR. Des wafers de silicium monocristallin d'une épaisseur de 280 μm ont été utilisés comme substrat. Le tableau IV.1 présente la nomenclature de tous les films utilisés pour cette étude, les paramètres de dépôt correspondants ainsi que leur épaisseur mesurée par ellipsométrie [102]. Les films AR1-a, AR1-b et AR1-c ont été déposés au cours du même cycle avec exactement les mêmes paramètres de dépôt ; seule la position dans le réacteur a changé, ce qui a donné lieu à des films avec des compositions légèrement différentes.

Tableau IV. 1 : Nomenclature des films, paramètres de dépôt et épaisseurs. (Scm fait référence aux débits en centimètres cubes standard par minute)

Code	Précurseur	Débit de précurseur (scm)	Débit d' O_2 (scm)	Température de dépôt ($^{\circ}C$)	Temps de dépôt (min)	épaisseur (nm)
AR1-a	BMDSD	2	0.6	650	25	62
AR1-b	BMDSD	2	0.6	650	25	107
AR1-c	BMDSD	2	0.6	650	25	141
AR2	BMDSD	2	0.6	550	50	150
AR5	BMDSD	2	0.3	550	67	194
TD11	TDMSA	2	0.3	650	225	72
TD14	TDMSA	2	0.6	650	300	118

23pl	TEOS	2	1960, [O ₃] = 60mg/L	550	255	616
------	------	---	-------------------------------------	-----	-----	-----

IV.2 Processus d'altération

Une solution aqueuse d'acide citrique (C₆H₈O₇) à 3,0 % avec un pH réajusté à 8 à l'aide de quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisée comme solution d'altération durant cette étude. Chaque film a été immergé dans 100 mL de cette solution à l'intérieur d'un pot fermé en Téflon® puis a été maintenu à 80°C pendant 1 mois. Le rapport surface du film sur volume de la solution S/V a été fixé à 3 m⁻¹. Après avoir retiré les films de la solution d'altération, une fois la durée d'un mois écoulée, la concentration de Si dans chaque solution a été mesurée par ICP-AES.

IV.3 Résultats

IV.3.1 Caractérisation des films sains

Tous les films vierges ont été caractérisés pour sonder la composition atomique initiale, la structure et l'état de liaison qui ont servi ensuite de référence pour tenter de corrélérer les comportements d'altération aux caractéristiques physico-chimiques des films. Les résultats combinés des analyses RBS, ERDA et NRA (figure IV.1 : exemples de spectres simulés) sont présentés dans le tableau IV.2. Celui-ci montre la large gamme de compositions que nous avons pu obtenir par CVD allant de la silice (23pl) à des films fortement enrichis en N et C et même majoritairement substitués comme l'échantillon TD11 pour lequel la teneur atomique N+C dépasse largement celle de l'oxygène. Entre les deux, on trouve des compositions intermédiaires allant de SiO_xNyCz:H riche en oxygène (tel que AR2) à des échantillons de plus en plus substitués en N et C (AR5, TD14 puis AR1a, b et c).

Tableau IV. 2 : composition atomique en (at. %) des films vierges selon les analyses IBA

Label	%Si	%O	%N	%C	%H	(N+C)/O
23pl	30.1 ± 0.9	65.7 ± 2.0	-	-	4.3 ± 0.1	0
AR2	26.5 ± 0.9	48.5 ± 1.8	3.0 ± 0.3	4.0 ± 0.3	18.0 ± 1.1	0,14
AR5	22.0 ± 0.7	47.2 ± 1.7	6.8 ± 0.6	5.0 ± 0.3	19.0 ± 1.1	0,25
TD14	23.5 ± 0.9	35.3 ± 1.5	7.2 ± 0.8	20.0 ± 1.4	14.0 ± 0.9	0,77
AR1-a	26.0 ± 0.9	29.0 ± 1.2	14.0 ± 1.3	16.0 ± 1.1	15.0 ± 0.5	1,03
AR1-b	27.0 ± 1.1	29.0 ± 1.3	11.5 ± 1.4	18.5 ± 1.3	14.0 ± 0.9	1,03
AR1-c	27.0 ± 1.0	25.0 ± 1.2	13.8 ± 1.2	16.0 ± 1.1	18.2 ± 1.1	1,19
TD11	22.5 ± 1.0	12.0 ± 0.5	12.0 ± 1.1	35.0 ± 2.5	18.5 ± 0.6	3,91

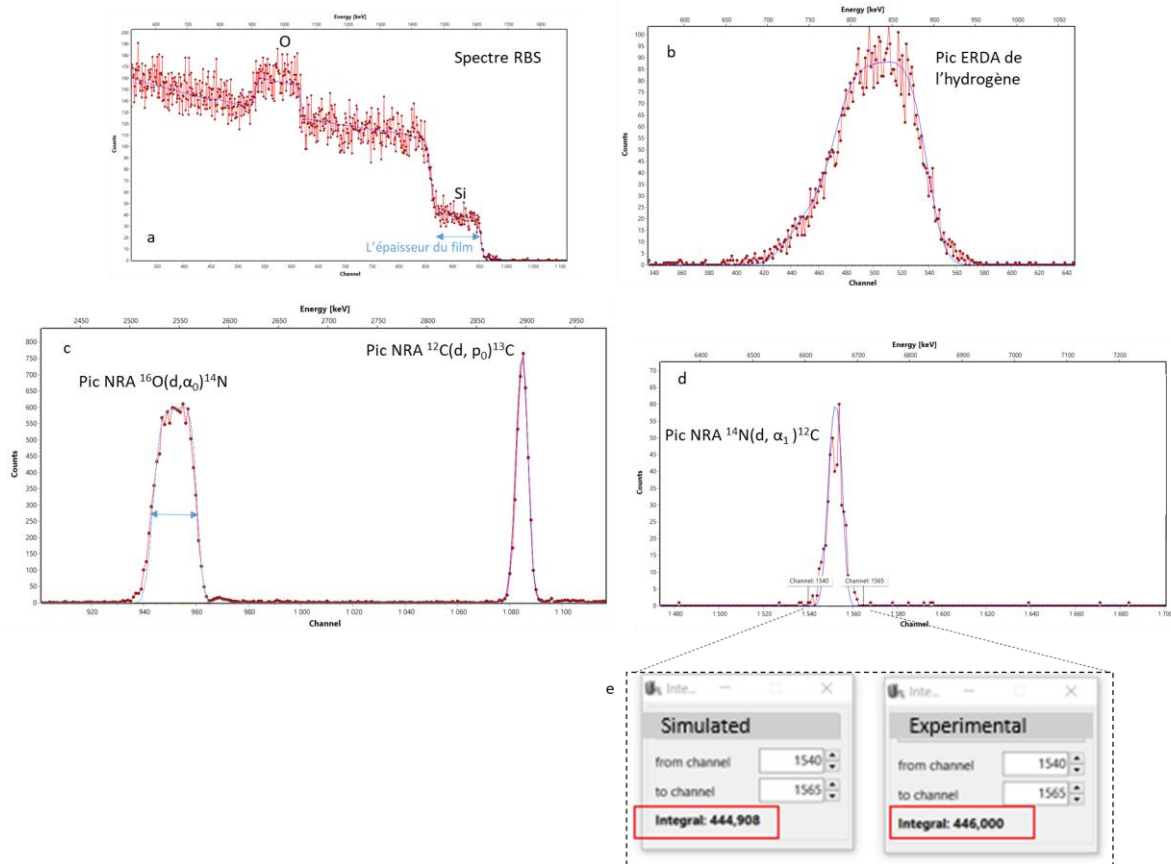
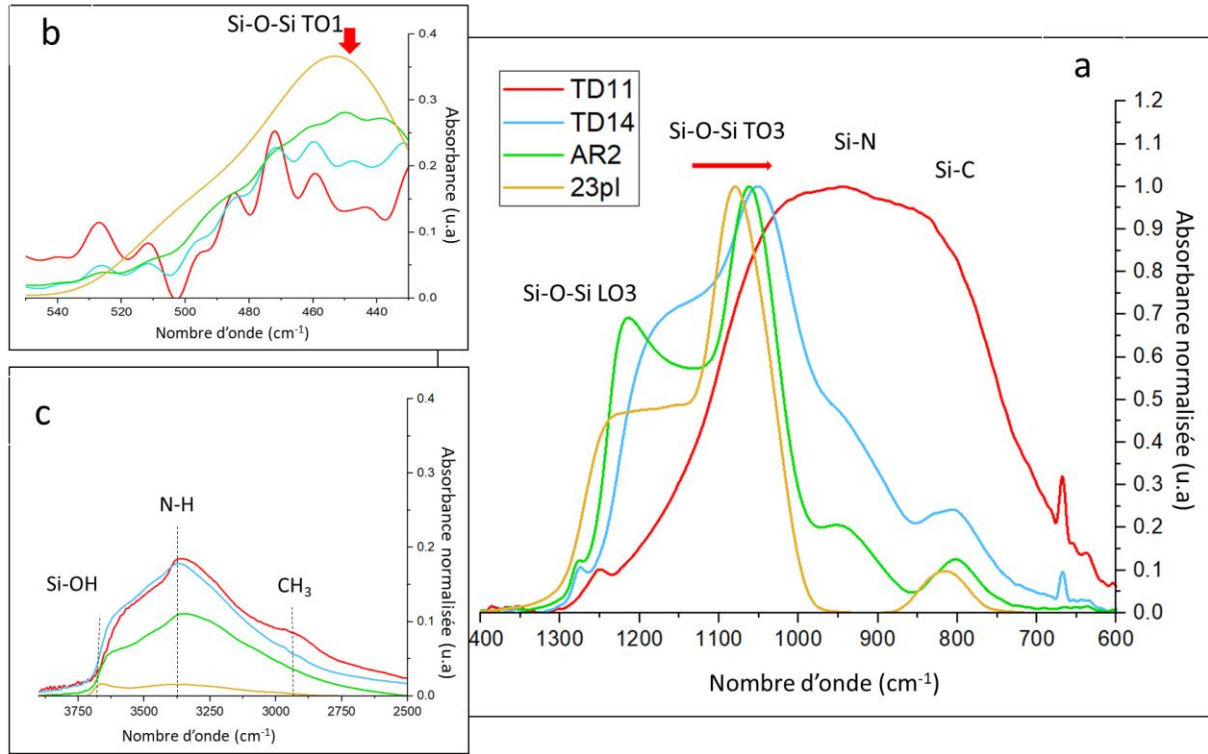


Figure IV. 1 : spectres RBS (a), ERDA (b) (Charge = 5μC) ainsi que les pics NRA relatifs aux éléments C et O (c) et N (d) (Charge = 100 μC) ; expérimentaux (spectres rouges) et simulés (spectres bleus). (e) Nombre de coups enregistrés sur les pics NRA de l'azote expérimental et simulé.

La Figure IV.2 compare le spectre FTIR de ces dépôts plus ou moins enrichis en azote et carbone. L'analyse FTIR montre un comportement typique d'un oxyde de silicium pour 23pl (spectre jaune) avec une bande principale apparaissant à 1079 cm^{-1} correspondant au mode transverse optique d'élongation asymétrique Si-O-Si (TO3) et son mode optique longitudinal associé (LO3) apparaissant à un nombre d'onde plus élevé. Les vibrations (TO2) et (TO1) de la même liaison apparaissent respectivement à 820 et 455 cm^{-1} . Lorsque l'azote et le carbone sont incorporés au réseau, des bandes de vibration correspondant aux liaisons Si-C et Si-N commencent à apparaître respectivement à 801 cm^{-1} et 940 cm^{-1} et augmentent en intensité avec l'augmentation des concentrations de ces éléments. En parallèle, la réduction de la signature de l'oxyde de silicium est mise en évidence par l'atténuation de la bande TO1 comme le montre le graphique IV-2-b. Il convient de noter qu'un décalage vers le rouge du mode TO3 est également perçu avec l'augmentation des concentrations en N et C. Ce comportement a été observé dans la littérature [95]. D'autre part, la large bande s'étendant de 2800 à 4000 cm^{-1} contenant les contributions des espèces d'hydratation, évolue également avec la composition des films comme le montre le graphique IV-2-c. Pour 23pl, la bande est très faible reflétant

la faible quantité d'hydrogène déjà quantifiée par ERDA à 4,3 %. Dans cette large bande, l'eau moléculaire adsorbée est la vibration dominante accompagnée d'une petite contribution à 3650 cm^{-1} correspondant aux silanols Si-OH. Les modes d'élongation N-H et d'élongation asymétrique -CH_3 apparaissent d'abord avec AR2 à 3400 et 2970 cm^{-1} respectivement et continuent d'augmenter avec l'augmentation des concentrations en N et C ($\text{AR2} < \text{TD14} < \text{TD11}$).



IV.3.2 Résultats d'altération

Après l'exposition d'un mois à la solution aqueuse d'acide citrique décrite dans la section précédente, le premier aspect qui a été examiné est l'éventuelle dissolution du matériau de revêtement. La technique RBS a été utilisée pour mesurer l'épaisseur de chaque couche avant et après exposition comme le montre la figure IV.3.

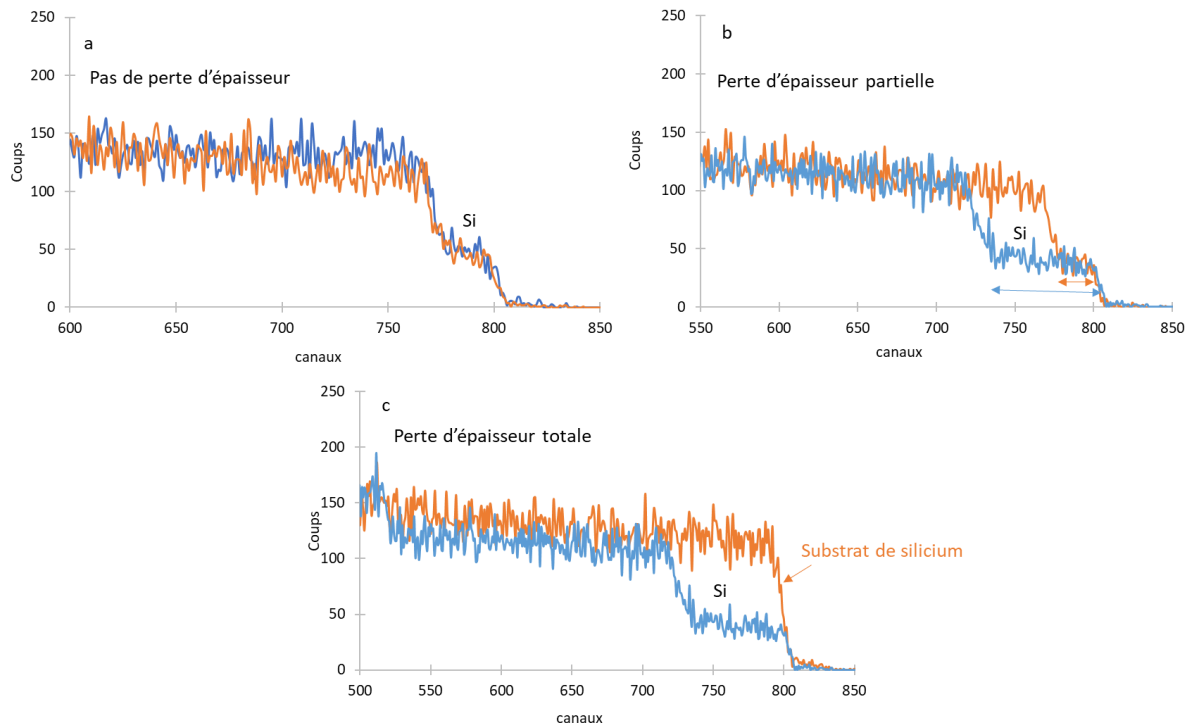


Figure IV. 3 : exemples d'évolution des spectres RBS après altération : (a) d'un film qui n'a pas subi de perte d'épaisseur (TD11), (b) d'un film partiellement dissout (AR5) et (c) d'un film complètement dissout dans la solution. Les spectres bleus font référence aux films sains et les spectres oranges à ceux collectés après exposition à la solution aqueuse. (Charge = 2,5 μC)

Les pourcentages de perte d'épaisseur ont ensuite été calculés et sont tracés sur le graphique IV.4 en fonction du taux de substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone $((\text{N}+\text{C})/\text{O})$. Pour la silice (23pl) et l'échantillon AR2 qui a un rapport atomique $(\text{N}+\text{C})/\text{O} = 0,14$, l'ensemble du film a été dissout, ce qui a entraîné une perte de 100 % pour ces deux échantillons. Lorsque $(\text{N}+\text{C})/\text{O}$ augmente, cette perte diminue à $56 \pm 3 \%$ et $41 \pm 2 \%$ pour AR5 et TD14 ayant respectivement des ratios de 0,25 et 0,77. Lorsque le ratio atteint 1,03, aucune perte d'épaisseur n'est observée et donc l'épaisseur de la couche reste inchangée après exposition à la solution.

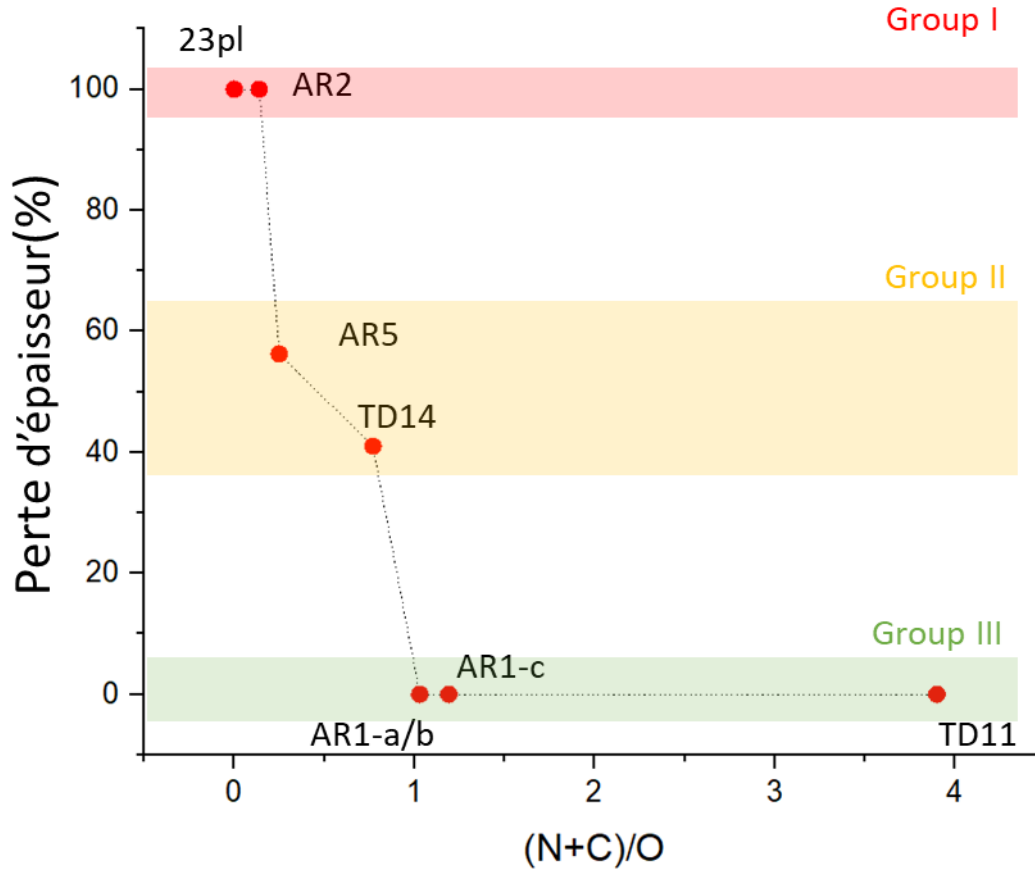


Figure IV. 4 : perte d'épaisseur (%) de chacun des films en fonction de son taux de substitution de O par N et C. Identification de trois groupes de films en fonction de leur pourcentage de perte d'épaisseur

Compte-tenu de ces différentes tendances, les films sont classés en trois groupes. Le groupe I comprend les films complètement dissous dans la solution, caractérisés par un taux de substitution nul ou très faible ($\leq 0,14$), à savoir 23pl et AR2. Le deuxième groupe avec un taux de substitution intermédiaire, entre 0,25 et 0,77, comprend les films partiellement dissous, notamment le AR5 et le TD14. Le troisième groupe est constitué de films n'ayant subi aucune variation d'épaisseur, tels que AR1-a, AR1-b, AR1-c et TD11 pour $(N+C)/O \geq 1$. Dans ce qui suit, les résultats seront présentés selon cette classification.

IV.3.2.1 Résultats d'altération des films du groupe I

La figure IV.5 montre pour chaque échantillon une corrélation entre perte d'épaisseur et concentration en Si dans la solution d'altération, d'après la mesure par ICP-AES après 1 mois. Ces valeurs se répartissent entre 7,7 mg/L pour l'échantillon TD11 et 67 mg/L pour le film AR2. Un blanc a été également analysé, il s'agit de la même solution d'acide citrique décrite plus haut, mais jamais mise en contact avec un échantillon solide. Sa concentration en silicium était inférieure à 1 mg/L. Comme attendu, la tendance générale montre une augmentation de la concentration en silicium avec la perte d'épaisseur. Cependant, les résultats montrent également une certaine incohérence, en particulier

pour le film de silice 23pl, qui avait une épaisseur initiale de 650 nm et subit une perte d'épaisseur de 100% d'après les analyses RBS. En effet, bien que ce film soit complètement dissous dans la solution, seulement 46 mg/L de silicium ont été détectés, une valeur inférieure à celles mesurées pour d'autres films initialement beaucoup plus fins et qui n'ont été que partiellement dissous (AR5 et TD14). Une simple inspection visuelle des films montre que des dépôts blanchâtres sont répartis sur la surface. Les caractérisations MEB montrent qu'il existe en effet des dépôts plus clairs, riches en Si, disposés en couches anarchiques sur le substrat de silicium après altération, comme le montre la figure IV.5-b. Nous pensons donc que la solution était probablement sursaturée en Si, au moins localement, le bain n'étant pas remué, ce qui a conduit à la formation de précipités riches en silicium et appauvris en oxygène, à la surface du matériau. Il convient de noter que pour AR2, bien que la valeur de la concentration en Si semble plutôt cohérente avec la perte d'épaisseur, elle peut ne pas être représentative de la quantité réelle de silicium lixivié puisque des précipités riches en silicium ont également été observés par MEB-EDX après altération pour cet échantillon présenté dans la figure IV.5-c, d, e. L'image MEB de AR2 vierge est également présentée à titre de comparaison sur la figure IV.5-f, afin de montrer l'effet de l'altération sur la morphologie de surface. Les analyses IBA confirment ces observations, mettant en évidence des couches épaisses riches en silicium et appauvries en oxygène, avec une très faible teneur en carbone et hydrogène, détectées sur le substrat de silicium, comme le montre le profil en profondeur de la figure IV.5-g.

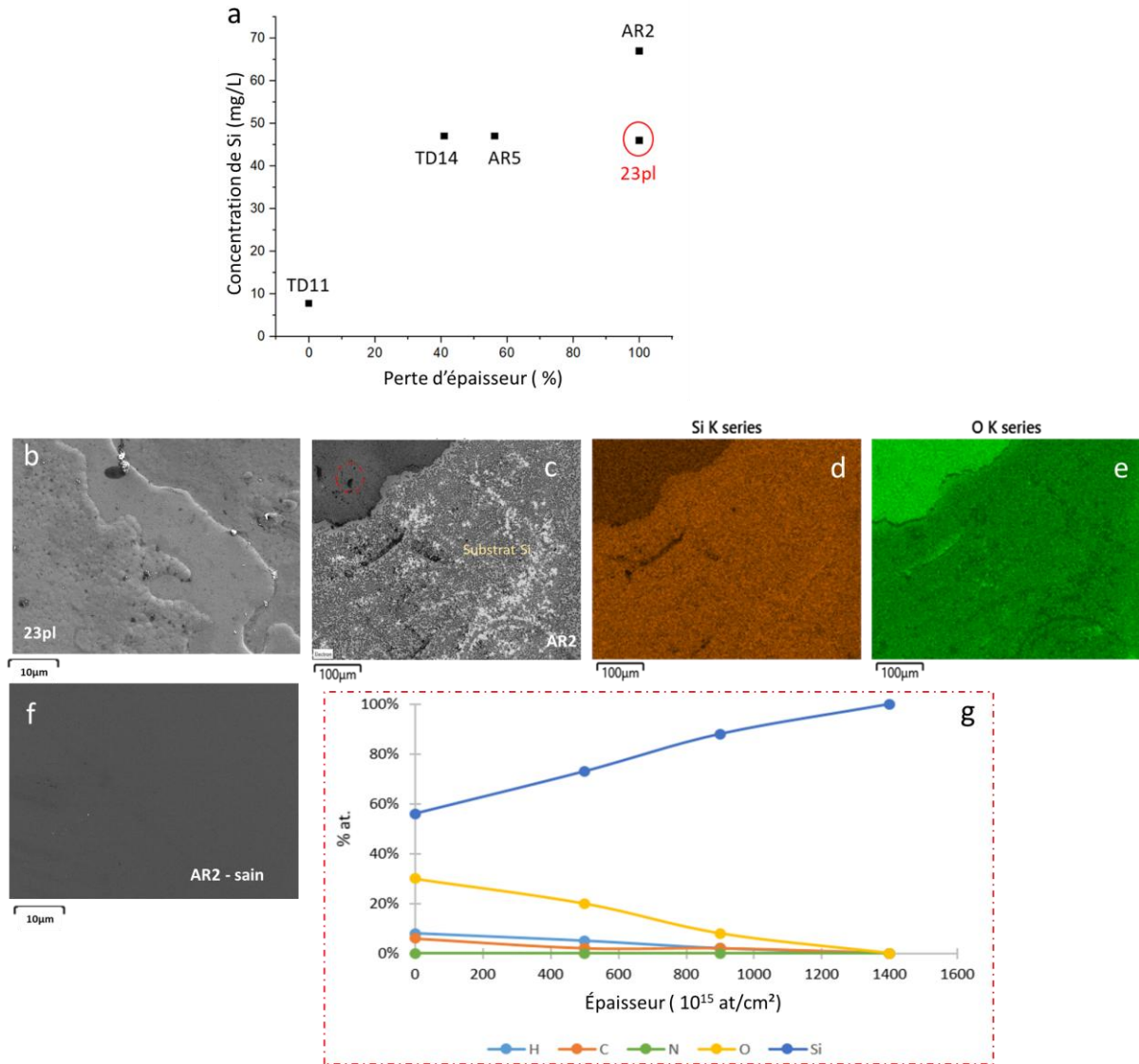


Figure IV. 5 : a, concentration en Si mesurée dans la solution d'altération en fonction du pourcentage de perte d'épaisseur calculé, pour chaque échantillon. (b) Images MEB du dépôt 23pl altéré, (c) du dépôt AR2 altéré. Cartographie EDX Si (d) et O (e) de AR2 altéré. (f) Image MEB de AR2 sain et (g) profil en profondeur généré par IBA sur une zone de re-déposition sur la surface de AR2 altéré (surface du dépôt à gauche, substrat de silicium à droite)

IV.3.2.1 Résultats d'altération des films du groupe II

Dans ce deuxième groupe, les films partagent des tendances communes et similaires :

- La première est qu'il y a eu une perte d'épaisseur partielle de 56 ± 3 % pour AR5 et de 41 ± 2 % pour TD14. Une concentration en Si identique a été mesurée dans leurs solutions d'altération (figure IV.3-a) égale à 47 mg/L.
- La deuxième similitude notable observée pour ces deux échantillons est leur tendance à perdre de l'azote pendant l'altération.

- La troisième tendance commune consiste en une diminution significative de la teneur en oxygène.

Toutes ces similitudes indiquent que l'altération de ces deux films est probablement régie par les mêmes mécanismes, mais c'est seulement l'étendue de la corrosion qui diffère.

Les figures IV.6-a et b montrent comment la composition élémentaire du TD14 et du AR5 évolue tout au long de l'altération. Pour le premier (figure IV.6-a), la concentration atomique en silicium est restée quasiment stable. La teneur en oxygène a diminué de $35,3 \pm 0,9$ % à $25,0 \pm 0,9$ % après altération, ce qui correspond à une perte relative de -29 %. On observe la même tendance pour la teneur en N qui chute de $7,2 \pm 0,8$ % à $4,0 \pm 0,7$ % soit une perte relative totale de -45 %. Par contre, la concentration de H a augmenté de $14,0 \pm 0,9$ % à $25,0 \pm 1,5$ %.

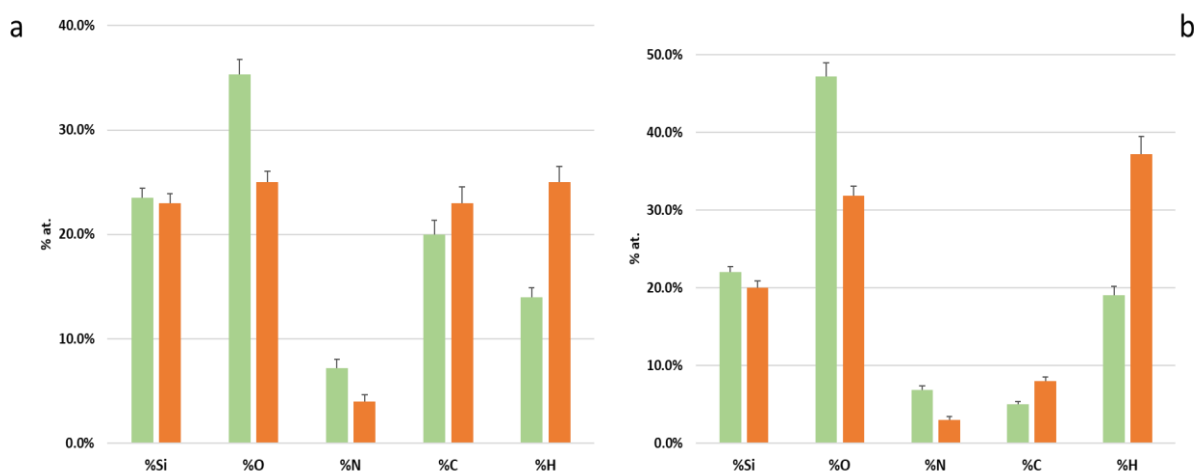


Figure IV. 6 : évolution avec l'exposition en solution aqueuse des concentrations atomiques déduites des analyses IBA des films du groupe II : avant (vert), après (orange) : (a) TD14 et (b) AR5

Pour l'échantillon AR5 (Figure IV.6-b), exactement les mêmes tendances sont observées, avec le taux d'oxygène en at. % qui est passé de $47,2 \pm 1,7$ % à $31,8 \pm 1,3$ %, ce qui donne une perte relative totale d'O de -33 %, supérieure à celle trouvée avec TD14. Pour le taux d'azote (at.%), il est passé de $6,8 \pm 0,6$ % à $3,0 \pm 0,4$ %, ce qui donne une perte relative totale de -56 %, également supérieure à la perte de N observée pour TD14. Comme pour TD14, H a beaucoup augmenté après l'altération de $19,0 \pm 1,1$ % à $37,2 \pm 2,3$ %. Enfin, une augmentation d'exactly +3 % de la teneur en C est mesurée pour les deux films. Mais l'augmentation observée de la concentration en carbone peut ne pas être associée à une augmentation absolue de sa quantité. En effet, elle est probablement due à la réduction significative des niveaux d'azote et d'oxygène, ce qui fait que la concentration relative de carbone s'en trouve augmentée. De plus, nous notons l'absence sur les spectres FTIR de bandes détectables correspondant au citrate apparaissant principalement à 1722 cm^{-1} , qui est a priori l'unique source d'incorporation de

carbone, si nous négligeons les échanges avec l'atmosphère (pots fermés). Les spectres FTIR enregistrés avant et après l'exposition à la solution aqueuse, présentés sur le graphique IV.7, sont en accord avec les conclusions des IBA. En effet, le réseau du AR5 révèle une atténuation spectaculaire de sa bande Si-N apparaissant vers 940 cm^{-1} . Cette atténuation est observée mais à un degré moindre avec le TD14 en accord avec la différence de pertes en N déjà quantifiée par NRA (-45% pour TD14 et -56% pour AR5). Les spectres FTIR mettent également en évidence l'augmentation de la teneur en hydrogène au sein des films, prouvée par l'intensification de la large bande entre 3000 et 3700 cm^{-1} , contenant les bandes associées aux vibrations des espèces chimiques d'hydratation, comme le montre la partie zoomée du spectre (figure IV.7-b). L'évolution de cette bande après altération indique que l'hydrogène est principalement incorporé sous forme d'eau moléculaire adsorbée et de silanols (Si-OH). Ceci est démontré par la présence des bandes intensifiées observées à 3400 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation de ces deux espèces.

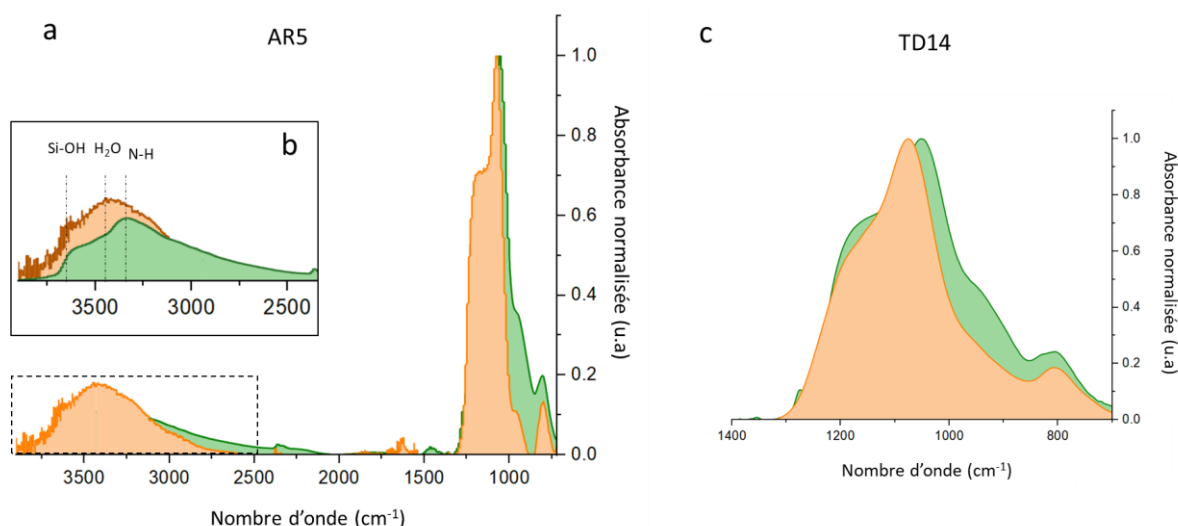


Figure IV. 7 : Spectres FT-IR enregistrés avant (vert) et après (orange) exposition à la solution aqueuse d'altération pour le film AR5 (a) avec un agrandissement de la partie haute fréquence du spectre (b) et le film TD14 (c)

La méthode d'acquisition et d'analyse des spectres XPS du Si2p a été détaillée chap. II. L'analyse du pic XPS Si2p du TD14 vierge, présentée sur la figure IV.8-a, révèle une déconvolution suivant quatre pics distincts (tableau IV.3). Le premier pic à plus basse énergie de liaison, positionné à 102,18 eV et correspondant respectivement à, SiN c'est-à-dire à un silicium lié à 4 atomes d'azote et SiO₂C₂ ou deux carbone viennent substituer deux atomes d'oxygène, occupe 38 % de l'aire totale du pic Si2p. Le deuxième pic, apparaissant à 102,78 eV et représentatif probablement de SiO₃C et éventuellement SiO₂N₂, couvre 19 % de l'aire. Le troisième pic, à 103,1 eV, est attribué à SiO₃N et représente 29 % de l'aire. Le quatrième et dernier pic, typique de SiO₄ et positionné à 103,99 eV, occupe 14 % de l'aire.

Après exposition à la solution aqueuse (figure IV.8-b, tableau IV.3), ces environnements chimiques restent présents, mais leur répartition en intensité change significativement. Le premier pic, correspondant à SiN et SiO₂C₂, diminue à 29 %, ce qui confirme l'atténuation de Si-N observée par FTIR et la chute de la concentration atomique en N quantifiée par IBA. Le deuxième pic, correspondant à SiO₃C et éventuellement SiO₂N₂, se réduit à 15 %. Pendant ce temps, le troisième pic, associé à SiO₃N, augmente à 35 %. Le quatrième pic, correspondant à SiO₄, reste stable, conservant une aire de 14%. Les déconvolutions des pic N1s et C1s viennent confirmer les attributions proposées et sont présentées dans l'annexe 6.

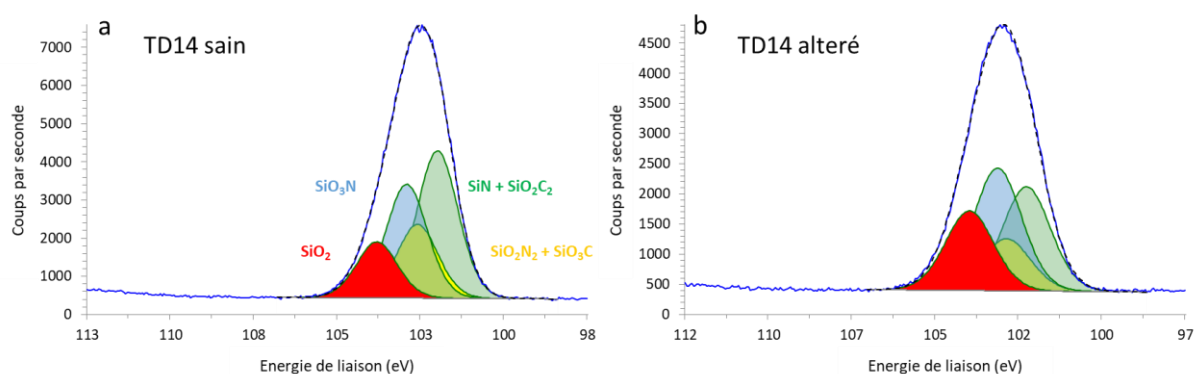


Figure IV. 8 : Déconvolution du pic XPS Si2p du TD14 vierge (a) et altéré (b)

Tableau IV. 3 : Déconvolution et attributions du pic XPS Si 2p selon la littérature avant (B) et après (A) exposition à la solution aqueuse

Position et aire du pic	TD14	TD11	AR1-b
SiN et/ou SiO ₂ C ₂ [185], [186], [187]	102.18 eV ; B: 38 %; A: 29 %	101.80 eV ; B: 55 %; A: 53 %	102.09 eV ; B: 34 %; A: 29 %
SiO ₃ C et/ou SiO ₂ N ₂ [187], [188]	102.78 eV; B: 19 %; A: 15 %	102.40 eV; B: 27 %; A: 26 %	102.69 eV; B: 17 %; A: 14 %
SiO ₃ N [185], [186]	103.1 eV; B: 29 %; A: 35 %	102.96 eV; B: 14 %; A: 19 %	103.1 eV; B: 33 %; A: 42 %
SiO ₄ [187], [188]	103.99 eV; B: 14%; A: 14 %	103.83 eV; B: 3.6%; A: 3.6 %	104.22 eV; B: 16%; A: 16 %

Des tests de nanoindentation ont été réalisés sur trois zones différentes des films vierges, en essayant de couvrir la majorité de leur surface. Les mêmes zones ont été sondées après altération. Les résultats de dureté et d'élasticité sont présentés sur la figure IV.9 pour AR5 et TD14.

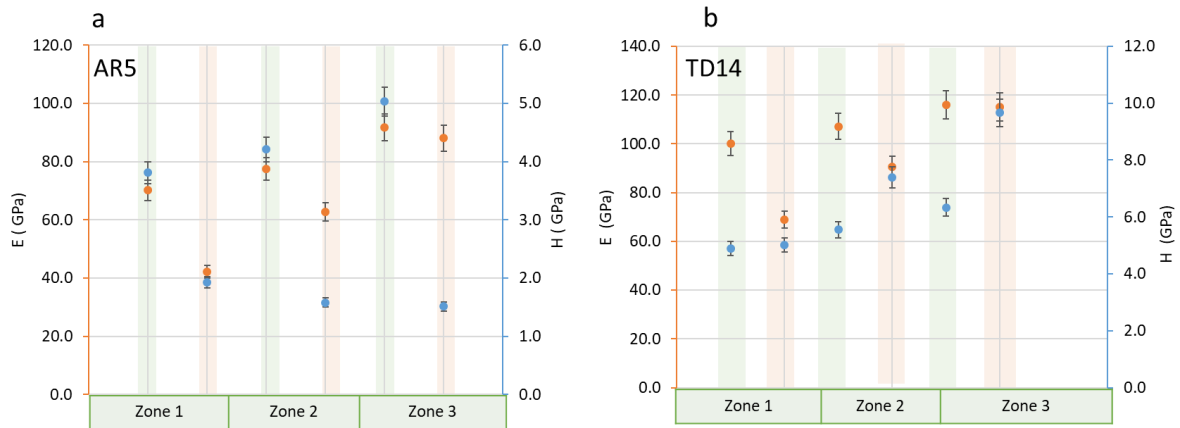


Figure IV. 9 : Dureté H (points bleus) et module d'élasticité E (points oranges) mesurés avant (barres vertes) et après (barres oranges) altération sur trois zones différentes des surfaces des films AR5 (a) et TD14 (b)

Pour AR5, la dureté H varie initialement entre 3,8 et 5 GPa dans les trois zones étudiées. Après altération, une diminution significative à environ 1,5 à 2 GPa a été observée, quelle que soit la zone. De même, le module d'élasticité E, qui se situe entre 70,2 et 91,8 GPa à l'état initial, a diminué pour atteindre une plage comprise entre 40,2 et 88,0 GPa après altération.

Avant altération, le film TD14 présente des valeurs de E supérieures, autour de 100 à 115 GPa, par rapport à l'échantillon AR5. De même, les valeurs de dureté de l'ordre de 5 à 7 GPa sont également plus élevées pour TD14 par rapport à AR5. Après exposition à la solution aqueuse, une tendance similaire a été observée pour E dans les zones 1 et 2, où le module a diminué de 100,1 et 107,2 GPa respectivement avant altération, à 68,8 et 90,5 GPa après altération. En revanche, pour la troisième zone, le module est resté stable, autour de 115,5 GPa. La dureté H quant à elle n'a pas suivi la même tendance : elle est restée inchangée ou a même augmenté suite à l'altération chimique. Ainsi dans la première zone, H est restée autour de 5,0 GPa, tandis que dans les zones 2 et 3, elle est passée de 5,6 et 6,3 GPa à 7,4 et 9,7 GPa, respectivement.

IV.3.2.3 Résultats d'altération des films du groupe III

Ce groupe, comme expliqué ci-dessus, englobe les films les plus résistants, TD11 et AR1-a, b et c. La raison pour laquelle ils sont classés ensemble est qu'aucune perte d'épaisseur n'a été enregistrée après la période d'exposition à la solution aqueuse. En effet, c'est la seule similitude partagée par ce groupe d'échantillons. Une caractérisation plus poussée révèle une gamme diversifiée de comportements, chaque échantillon présentant des propriétés spécifiques.

En commençant par TD11, ce film présente le rapport (N+C)/O le plus élevé de 3,9. En plus de conserver son épaisseur après exposition à la solution (figure IV.4), ce film a également conservé sa composition, sa structure et son état de liaison à quelques détails près, et ses propriétés mécaniques d'origine, à savoir la dureté et le module de Young, comme le montre la figure IV.10.

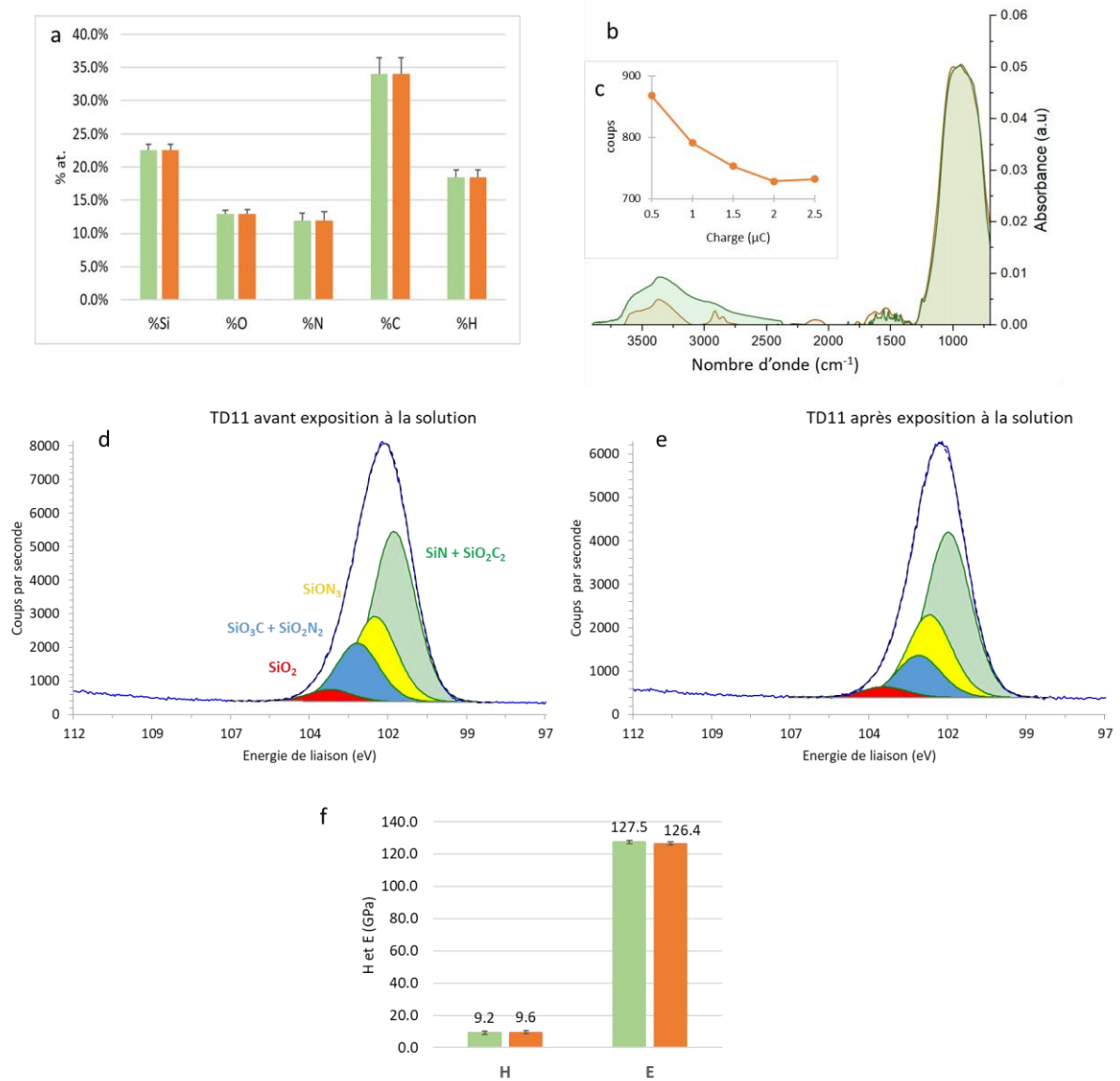


Figure IV. 10 : Caractérisations structurales et chimiques du film TD11 avant (vert) et après (orange) exposition à la solution aqueuse - (a) Compositions élémentaires selon les analyses IBA et (b) Spectres FTIR. (c) Désorption de H lors de l'analyse ERDA du TD11 après exposition à la solution. (d) et (e) déconvolution du pic XPS Si 2p avant et après exposition à la solution. (f) Dureté et module d'élasticité.

Dans le même groupe, nous avons identifié trois autres films, à savoir AR1-a, AR1-b et AR1-c. Ces trois échantillons ont en effet été élaborés au cours du même cycle de dépôt, en utilisant exactement les mêmes paramètres : température, durée du dépôt, débits de gaz, etc. Seule la position dans le réacteur

change, ce qui entraîne des films présentant de légères différences dans leur composition, probablement dues à des inhomogénéités dans la phase gazeuse, bien que ces différences restent relativement faibles, comme le montre le tableau IV.4. Parmi ces trois films, AR1-c présente le rapport (N+C)/O le plus élevé, soit 1,19 (avec O à 25 % at.). Bien que ce rapport soit inférieur à celui de TD11, AR1-c a montré une résistance totale à la solution aqueuse d'après les résultats de pertes d'épaisseur déduits de l'étude IBA (figure IV.11-a, b et c). Aucune modification n'a été observée dans sa structure, sa composition atomique ou ses propriétés mécaniques.

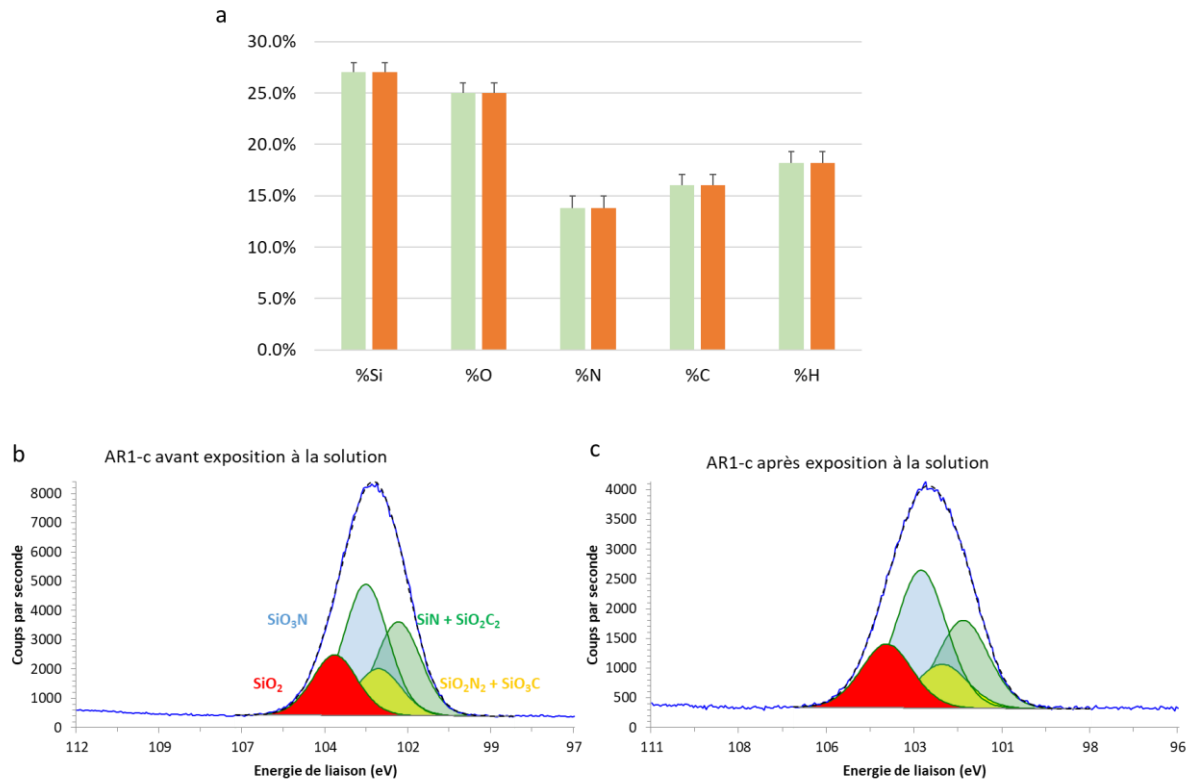


Figure IV. 11 : a) Compositions élémentaires selon les analyses IBA du AR1-c avant (vert) et après exposition à la solution aqueuse (orange). (b) et (c) : déconvolution du pic XPS Si 2p avant et après exposition respectivement

Les deux autres films (AR1-a et AR1-b) ont un rapport (N+C)/O identique, égal à 1,03. C'est à partir de cette valeur que l'impact de l'exposition à la solution aqueuse commence à se manifester dans ce troisième groupe. Les changements enregistrés concernant leurs concentrations atomiques sont illustrés dans les figures IV.12-a et b. Il est important de mentionner ici que les deux films avaient initialement la même concentration atomique d'oxygène, égale à 29 %.

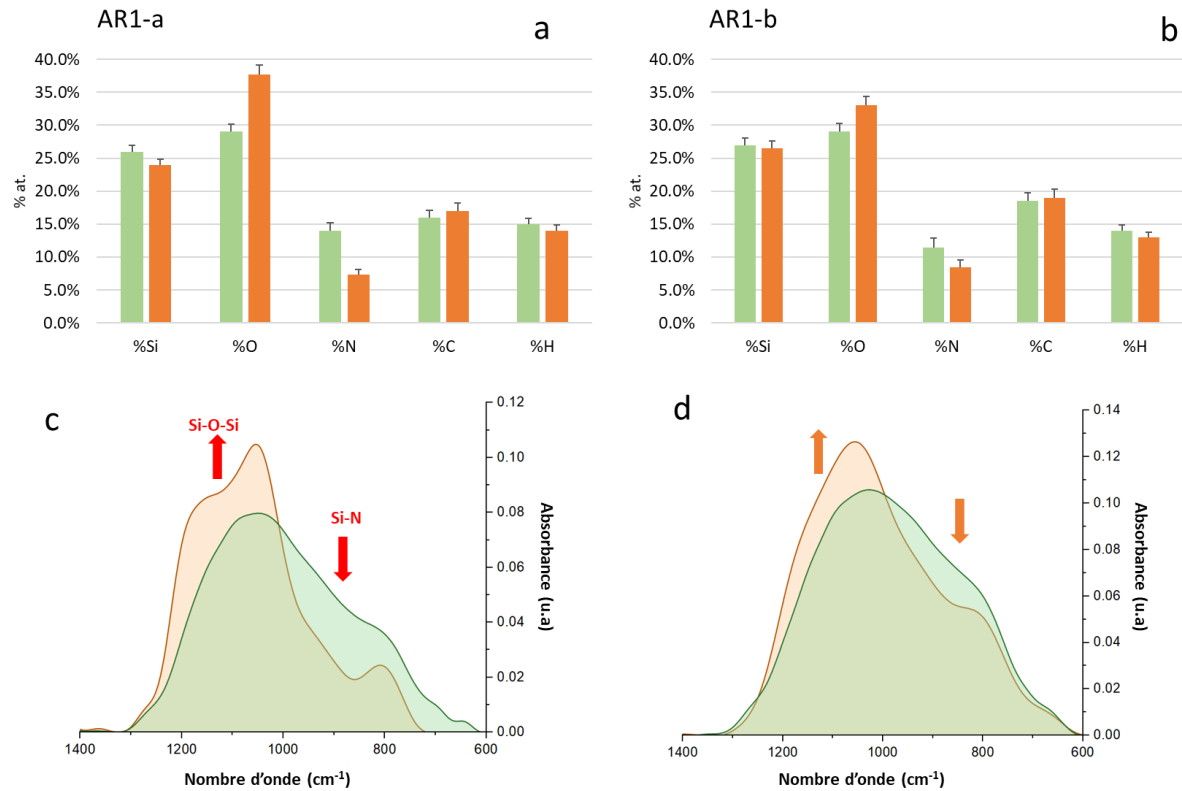


Figure IV. 12 : évolution avec l'altération de la concentration atomique selon les analyses IBA des films AR1-a (a) et AR1-b (b). Spectres FTIR enregistrés avant et après l'exposition pour les films AR1-a (c) et AR1-b (d). La couleur verte fait référence à l'état avant altération et l'orange à l'état après exposition à la solution aqueuse

Pour l'échantillon AR1-a, les modifications chimiques principales relevées par les analyses IBA concernent l'azote et l'oxygène. Une baisse de la concentration en azote de -48 % et une augmentation de la concentration en oxygène de +30 % ont été enregistrées. En revanche, pour AR1-b, une diminution de -26 % et une augmentation de +14 % ont été mesurées respectivement pour l'azote et l'oxygène, les autres éléments chimiques étant à nouveau assez stables. Les valeurs d'oxydation et de déplétion en azote pour AR1-a sont presque deux fois plus élevées que pour AR1-b. Ces mêmes tendances peuvent être clairement observées dans l'évolution des spectres FTIR, où la bande TO3 de la liaison Si-O-Si apparaissant autour de 1066 cm⁻¹ devient plus intense, accompagnée d'une diminution significative de l'intensité de la bande Si-N autour de 940 cm⁻¹, cette diminution étant nettement plus marquée pour AR1-a. Ces différences peuvent probablement être corrélées aux variations initiales des concentrations atomiques en azote et en carbone, la seule différence qui réside en effet entre ces deux échantillons. AR1-a est plus riche en azote qu'AR1-b, avec une concentration de $14 \pm 1,3$ % contre $11,5 \pm 1,4$ % pour AR1-b. Inversement, AR1-b présente une concentration en carbone plus élevée qu'AR1-a, avec $18,5 \pm 1,3$ % contre $16,0 \pm 1,1$ % (tableau IV.2). Ainsi, cette variation assez mineure de la composition pourrait être la principale raison à ces différences de comportement.

Concernant le spectre XPS d'AR1-b (figure IV.13-a), la région Si 2p a été déconvoluée selon le même protocole que précédemment (tableau IV.3). La composante Si 2p se décompose en 4 pics à des énergies de liaison de 102,09 eV, correspondant probablement à SiN et SiO₂C₂, de 102,69 eV, correspondant à SiO₂N₂, de 103,1 eV correspondant à SiO₃N, et de 104,22 eV, typique de Si-O₄. Les aires relatives de ces différents pics suggèrent une proportion plus élevée des premier et troisième environnements. Après exposition à la solution aqueuse (figure IV.13-b), le spectre reste très similaire, mais la proportion des différents environnements change : les aires des deux premiers pics diminuent, le troisième augmente, et le dernier reste inchangé. Les déconvolutions des pics N1s et C1s correspondants sont présentées dans l'annexe 6.

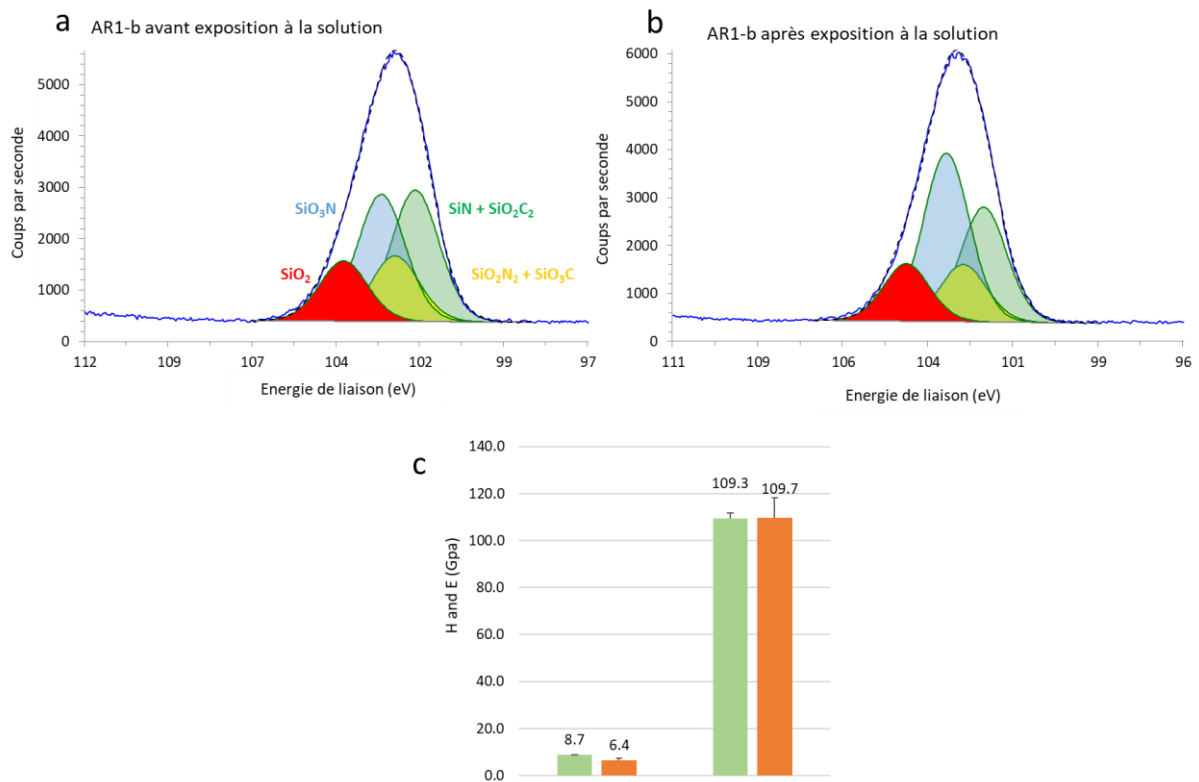


Figure IV. 13 : Déconvolution du pic XPS Si 2p de (a) : AR1-b vierge et (b) : AR1-b après exposition à la solution. (c) : dureté et module d'Young de AR1-b avant (vert) et après (orange) exposition à la solution aqueuse.

Les tests de nanoindentation sur AR1-b montrent une diminution de la dureté de $8,7 \pm 0,1$ GPa à $6,4 \pm 0,1$ GPa alors que le module de Young reste le même comme indiqué figure IV.13-c.

IV.4 Discussion

Avant de discuter des résultats présentés ci-dessus et illustrant la durabilité chimique des films SiO_xNyC_z , il est important de s'arrêter au préalable sur l'influence de la température de dépôt sur les films produits. En effet, tous les échantillons présentés dans ce chapitre sont produits soit à 550°C soit à 650°C, et la première pensée qui vient à l'esprit est de savoir comment ce paramètre affecte la qualité des films. Pour comprendre cela, une étude par FTIR a été réalisée pour comparer deux films produits exactement avec la même chimie (débits de précurseur et d' O_2) à l'exception de la température de dépôt. Pour cela, le film AR1 a été déposé à 650°C et le film AR2 à 550°C, et comme le montrent leurs spectres FTIR sur la figure IV.14, les structures des films sont complètement différentes. Le premier est dominé par les bandes Si-N et Si-C avec une signature d'oxyde réduite. En revanche, pour AR2, le caractère de la silice prédomine dans le spectre avec une faible contribution de Si-N et probablement de Si-C. Pour affiner cette comparaison, le spectre de AR2 recuit ensuite à 650°C pendant 2 heures (durée du dépôt du film AR1) sous azote est également représenté sur la même figure. Il est clair que ce traitement n'a pas d'effet significatif sur la structure. En effet, le caractère de la silice est devenu plus important et la bande Si-N a disparu, ce qui suggère que N n'était pas entièrement coordonné au réseau. Les changements peuvent également être observés dans la région des nombres d'ondes élevés où le recuit entraîne une baisse d'intensité notable des bandes. La plupart des espèces d'hydratation y compris les N-H et les CH_3 désorbent donc pendant le recuit.

Cette observation conduit à la conclusion que la température de dépôt dans le réacteur influence principalement la réactivité et la capacité de décomposition du précurseur, ce qui affecte à son tour la composition de la phase gazeuse pendant le dépôt et les nombreuses réactions chimiques intermédiaires qui peuvent avoir lieu. Ce chemin réactionnel a fait l'objet de simulations dans de précédentes études de l'ANR HEALTHYGLASS bien discutées dans le chap I. Cela impactera directement la composition du film déposé, notamment en ce qui concerne l'incorporation d'azote et de carbone. Bien qu'un effet de polymérisation du réseau par condensation et élimination d'espèces hydratée soit probablement présent à l'issue d'un recuit à température plus élevée, il s'est avéré minime par rapport à l'impact de la température en réacteur, agissant directement sur la chimie de réaction et donc sur la composition du film. On note ainsi le caractère irréversible ou tout du moins extrêmement déterminant de l'étape réactionnelle. Par conséquent, la discussion suivante sur les performances des films se concentrera uniquement sur leurs compositions et structures initiales, sans tenir compte de la température de dépôt.

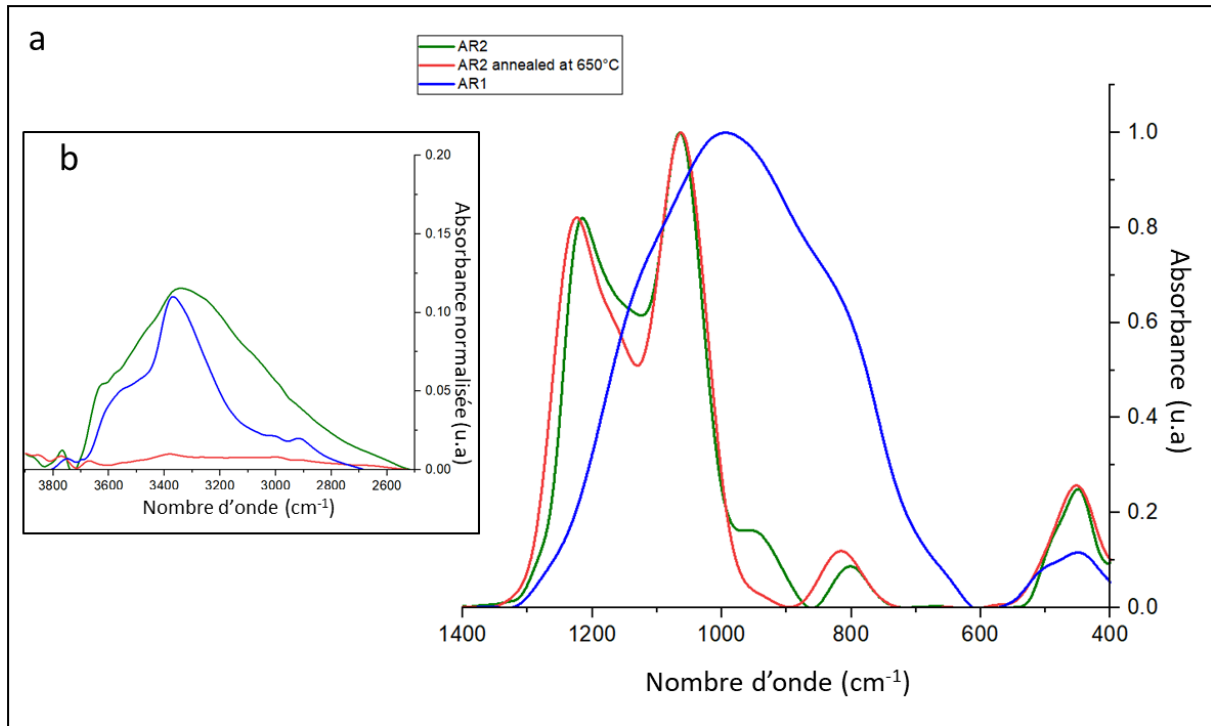
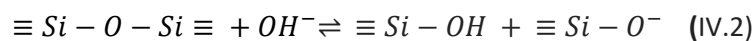
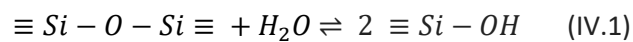


Figure IV. 14 : a : spectres FTIR normalisés de AR1 déposé à 650°C (bleu), AR2 déposé à 550°C (vert) et AR2 après recuit à 650°C pendant 2h sous atmosphère N2 (rouge), b : zoom sur le domaine haute fréquence

Les films présentent initialement une large gamme de compositions en raison des taux de substitution variables de l'oxygène par l'azote et le carbone. L'incorporation de ces éléments est régie par les paramètres de dépôt, notamment la nature du précurseur, et la température de dépôt, comme démontré ci-dessus, ainsi que le débit d'oxygène. La littérature a montré que le débit d'oxygène peut limiter l'incorporation d'azote et de carbone en raison de l'incorporation compétitive avec l'oxygène [115], [116], [189]. Ainsi, les films produits sous un débit d'O₂ élevé à 550°C sont les plus concentrés en oxygène. Cette substitution de O par N et C par rapport à la silice pure semble être un paramètre crucial dans l'amélioration de la durabilité chimique et de la résistance des films à la dissolution comme le montre la figure IV.4. Les films du premier groupe sont la silice pure 23pl et le réseau substitué SiO_xN_yC_z fortement concentré en O, AR2. Ces deux échantillons ont été complètement dissous dans la solution, très probablement via l'hydrolyse de la liaison Si-O-Si par les molécules d'eau et les ions hydroxydes OH⁻ présents dans la solution alcaline selon les réactions (IV.1) et (IV.2)



La réaction (IV.2) décrit l'hydrolyse [190] du réseau silicaté à partir de l'attaque nucléophile des ions hydroxydes. Pour AR2, la présence des liaisons Si-N et Si-C est mise en évidence par le spectre FTIR, qui montre des bandes vibrationnelles à 800 et 940 cm⁻¹ (figure IV.2). Étant donné les faibles

concentrations de N et de C dans AR2 (moins de 5at.% d'après les mesures IBA – tableau IV.2), ces deux environnements sont probablement dilués dans le réseau Si-O-Si et ils ne peuvent imposer que très peu de contraintes structurales sur le réseau, les rendant plutôt passifs dans la protection du film contre l'hydrolyse et la dissolution lors de l'altération chimique extrêmement sévère appliqué ici. Cependant, on peut remarquer que le film de silice 23pl entièrement dissous avait une épaisseur initiale de 616 nm tandis que AR2 avait une épaisseur initiale de 150 nm. Un traitement d'une durée intermédiaire aurait pu permettre de différencier le comportement de ces 2 réseaux face au milieu chimique. Cependant les résultats disponibles ne nous permettent pas de discriminer ces deux échantillons et nous pouvons conclure que les films avec un taux de substitution d'O très faible agiront de manière comparable à la silice en termes de durabilité chimique dans de telles conditions.

Dans le groupe II, les films présentent des quantités plus élevées de N et C donnant un rapport (N+C)/O minimal de 0,25, et ici l'effet bénéfique de l'incorporation de ces deux éléments commence à se manifester avec la réduction de la perte d'épaisseur à $56 \pm 3 \%$ pour AR5 et $41 \pm 2 \%$ pour TD14. Cette amélioration peut être due à deux facteurs :

- Tout d'abord, la substitution de l'oxygène bivalent par l'azote trivalent et le carbone tétravalent impose de fortes contraintes structurales et rend le réseau plus compact avec des tailles de pores réduites. L'effet de ces deux atomes substitués dans le réseau peut être assimilé à l'effet de densification du réseau de silice abordé dans le chap. III. Ce phénomène peut inhiber la pénétration de l'eau et des hydroxyles dans le réseau. Par conséquent, la vitesse d'hydrolyse sera ralentie, réduisant ainsi la perte d'épaisseur.
- Le deuxième facteur qui pourrait jouer un rôle capital est la nature chimique de la liaison que ces trois éléments peuvent établir avec le silicium pour construire le réseau SiO_xNyC_z . En effet, l'électronégativité des atomes impliqués dans une liaison chimique, influence la nature de cette liaison et peut expliquer en partie les propriétés chimiques du matériau. Le silicium, étant électropositif, aura ses électrons attirés par un élément plus électronégatif comme l'oxygène lorsqu'ils sont liés ensemble. Cela provoque l'existence d'une charge partielle positive significative ($+\delta$) sur l'atome de silicium. Ce site positif favorise alors les attaques nucléophiles par les groupes hydroxyles, conduisant à l'hydrolyse de la liaison Si-O selon l'équation (IV.1 ou IV.2). L'azote, étant moins électronégatif que l'oxygène, sa liaison avec le silicium sera moins ionique (donc plus covalente) et la charge partielle positive autour du Si sera réduite ce qui peut inhiber l'attaque nucléophile à son encontre. Maintenant, le carbone, qui est encore moins électronégatif que l'azote, augmentera encore cette résistance à l'attaque nucléophile. Cette hypothèse a été fournie par Sakka et al. [49] et Unuma et al. [50] pour expliquer l'amélioration de la durabilité chimique du verre d'oxynitride de silicium avec l'augmentation de la

concentration en N. Cette même explication a été adoptée par Sorarù et al. [44] pour interpréter l'amélioration de la durabilité chimique du verre d'oxycarbure.

Ces phénomènes sont illustrés par l'amélioration des propriétés mécaniques lorsque la silice est substituée par de l'azote et du carbone. Pour ces deux raisons, TD14 qui possède un taux de substitution plus élevé, a enregistré une perte d'épaisseur moins importante que AR5. Cependant, l'augmentation importante des concentrations en hydrogène après altération témoigne du phénomène d'altération en cours, plus important pour AR5 que TD14 (figure IV.6). Incorporé principalement sous forme de H_2O et de silanols (figure IV.7), ce taux d'hydrogène, souligne l'ampleur de l'attaque nucléophile sur la structure de ces deux films.

Un autre comportement notable observé dans ce groupe de films suite à l'attaque chimique est la diminution des teneurs des éléments oxygène (O) et azote (N) au sein du réseau, comme illustré à la figure IV.6. Un phénomène similaire a été rapporté par Sorarù et ses collaborateurs [44] dans une étude portant sur la durabilité chimique de verres massifs d'oxycarbure de silicium. Dans cette étude, une lixiviation préférentielle des environnements SiO_2 a été constatée dans des verres présentant des séparations de phases. Ils ont démontré que les atomes de silicium liés à au moins un carbone ne sont ni extraits par OH^- ni par F^- .

Dans le cas de nos dépôts, bien qu'il n'y ait pas de séparation de phase, la concentration en oxygène reste suffisamment élevée pour que les environnements SiO_4 et SiO_3N soient toujours présents dans la structure, comme le montre la déconvolution du pic XPS $Si2p$ du film TD14 non altéré (figure IV.8). Ces deux environnements sont plus sensibles à l'hydrolyse comparés aux autres (SiO_2C_2 , SiO_3C , SiO_2N_2 et SiN) et sont donc les premiers à être attaqués par la solution aqueuse, conduisant à leur lixiviation du réseau.

Nous suggérons que la dissolution simultanée des environnements SiO_4 et l'oxydation des liaisons Si-N, se produisant à des vitesses différentes, sont à l'origine de la perte d'oxygène et d'azote, comme le démontre la diminution de leurs concentrations atomiques. Ce processus est particulièrement complexe, car il implique de multiples mécanismes d'altération au sein d'un réseau très substitué.

Il est crucial de souligner qu'une simple augmentation de la teneur en azote, passant de $3,0 \pm 0,3$ % (AR2) à $6,8 \pm 0,6$ % (AR5) – ces deux films ayant des teneurs en carbone similaires (4,0 et 5,0 % respectivement pour AR2 et AR5 - a permis de réduire la perte d'épaisseur de 100 % à 56 ± 3 % et a favorisé la transition du groupe I au groupe II. De même, une augmentation de la teneur en carbone, de $5,0 \pm 0,3$ % (AR5) à $20,0 \pm 1,4$ % (TD14), pour une même concentration en azote (6,8 et 7,2 % respectivement pour AR5 et TD14), a encore réduit la perte d'épaisseur à 41 ± 2 % et a considérablement diminué la quantité d'azote et d'oxygène lixiviés du réseau du film, comme détaillé

dans la section des résultats (figure IV.6). Ces observations mettent en évidence les rôles indispensables et spécifiques de l'azote et du carbone dans ce contexte.

La déconvolution du pic Si2p de l'échantillon TD14 altéré comparée à celle du film sain (figure IV.8) révèle que le SiN s'oxyde complètement en SiO_3N et SiO_2 , probablement en passant par des intermédiaires tels que SiON_3 et SiO_2N_2 , bien que l'environnement SiON_3 n'a pas été détecté dans les films altérés. Ce processus d'oxydation explique la diminution de l'aire du premier pic (vert), associé au SiN et SiO_2C_2 , ainsi que l'augmentation de l'aire du troisième pic (bleu), correspondant au SiO_3N . Quant à l'aire du quatrième pic (rouge), qui représente SiO_4 , elle reste stable. Cette stabilité apparente est attribuée à deux facteurs : d'une part, l'attaque nucléophile directe sur les liaisons Si-O, libérant ainsi SiO_4 dans la solution, et d'autre part, l'oxydation du Si-N via l'hydrolyse par OH^- , qui conduit finalement à la formation de SiO_4 par des mécanismes d'hydrolyse suivis de condensation. Cette étape finale d'oxydation compense la dissolution de SiO_4 dans la solution.

Le pic vert résiduel (figure IV.8) peut être entièrement attribué au SiO_2C_2 , tandis que le pic jaune, représentant SiO_3C , conserve la même surface, indiquant qu'aucune oxydation n'a eu lieu sur la liaison Si-C. Ainsi, le film TD14, qui contient initialement une quantité significative de carbone (20 % at.), devient dominé par des liaisons Si-C plus fortes. Cela peut expliquer logiquement l'augmentation surprenante de la dureté après altération, observée dans deux zones distinctes. Dans ces mêmes zones, une diminution significative du module de Young a été mesurée, soutenant l'hypothèse de dissolution préférentielle de SiO_4 et SiO_3N . Ce processus d'hydrolyse crée une dépolymérisation et une augmentation de la porosité qui affectent le module d'Young, un paramètre mécanique très sensible à la compacité du réseau et aux défauts qu'il contient.

La troisième zone du film TD14, présentait initialement la valeur en dureté la plus haute des trois zones sondées avec une valeur de 6,3 GPa. Cette zone a vu sa dureté augmenter fortement après l'altération pour atteindre 9,7 GPa. Parallèlement, son élasticité est restée stable autour de 115,5 GPa. Cela suggère que cette zone distincte est initialement dominée par des environnements contenant du carbone, avec une extraction minimale des environnements plus vulnérables. En conséquence, peu de pores ont été créés, ce qui a permis de maintenir le module de Young stable tout en augmentant la dureté.

En revanche, l'échantillon AR5, qui présente initialement une teneur en carbone très faible, ne montre pas d'augmentation de dureté après altération. Au contraire, le module d'Young et la dureté, tous les deux, diminuent de manière significative en raison d'une importante hydratation et de la création de pores et de défauts dans le réseau.

Lorsque le rapport de substitution (N+C)/O atteint 1,03, les films sont associés au troisième groupe et ne présentent aucune perte d'épaisseur, soit une valeur atteignant ainsi un taux de 0 % (figure IV.4). Par exemple, les films TD11 et AR1-c, qui ont respectivement des rapports de substitution de 3,9 et 1,2, semblent complètement inertes à la solution d'altération, malgré l'extrême agressivité de ce milieu, comme l'indiquent les données expérimentales (figures IV.10 et IV.11). Il est important de souligner que cette solution est habituellement utilisée pour tester la résistance au délaminage des surfaces internes des récipients en verre pharmaceutiques dans des conditions accélérées. Elle fait partie des solutions les plus agressives répertoriées dans les chapitres <660> et <1660> de l'USP et est généralement appliquée sur une durée maximale de 24 heures à $T = 90^{\circ}\text{C}$. Cependant, dans ce cas précis, même après un mois complet d'exposition, les films conservent leur composition, structure, liaisons et propriétés mécaniques, attestant ainsi de leur résistance chimique extrêmement élevée.

Les concentrations plus élevées de N et de C jouent un rôle crucial dans ce gain en inertie chimique. D'une part, la structure contient un plus grand nombre de liaisons à caractère covalent renforcé, qui résistent à l'attaque nucléophile, comme expliqué précédemment. D'autre part, bien que des tétraèdres SiO_4 soient présents, comme le révèle la déconvolution du pic XPS $\text{Si}2p$ de TD11 (figure IV.10), l'accès chimique à ces environnements, déjà rares, par les espèces chimiques mobiles et réactives de la solution altérante, est rendu encore plus difficile par la compacité de la structure. Les nombreuses liaisons additionnelles créées par l'azote et le carbone rendent la pénétration de l'eau et des ions OH^- très difficile, voire impossible. Cette hypothèse est indirectement confirmée par les valeurs très élevées de dureté et de module d'Young mesurées après exposition en solution aqueuse, qui sont respectivement de $9,6 \pm 0,7$ GPa et $126,4 \pm 2,0$ GPa pour le film TD11. Cette effet de l'augmentation de la compacité du réseau avec l'augmentation du taux d'azote dans les systèmes SiO_xN_y a été démontré par dynamique moléculaire dans notre article [189]; cette étude est bien décrite dans le chap.I.

Pour des rapports de substitution (N+C)/O inférieurs à 1,2, la réactivité des films commence à se manifester, notamment dans les échantillons AR1-a et AR1-b. Des changements dans la composition élémentaire (figure IV.12), en particulier une augmentation de la teneur en oxygène, indiquent une oxydation en cours, accompagnée d'une diminution du pourcentage atomique d'azote. Ici la teneur en hydrogène est cependant peu affectée par le traitement chimique. Ces phénomènes sont plus fortement prononcés pour AR1-a que AR1-b, comme le montre le spectre FTIR (figure IV.12), où la signature de la silice devient plus visible après traitement chimique. La déconvolution du pic $\text{Si} 2p$ en XPS montre que cette oxydation affecte principalement les liaisons Si-N dans les tétraèdres SiN_4 , avec une diminution de la surface du pic Si-N après l'exposition à la solution, accompagnée d'une augmentation de la surface du pic SiO_3N . Il est important de noter que les environnements incluant du

carbone ont conservé la même surface après cette exposition, ce qui indique que les liaisons Si-C n'ont pas été affectées par la solution. Si on compare les modifications chimiques associées à l'altération pour le groupe 2 et 3, on note ainsi que la teneur en oxygène diminue après altération dans le groupe 2, phénomène que nous avons expliqué par les attaques préférentielles des environnements SiO_4 et SiO_3N , et au contraire augmente dans le groupe 3, phénomène qui peut en partie s'apparenter à la transformation d'une liaison Si-N en Si-O par hydrolyse.

Bien que ces deux films AR1-a et b aient le même rapport de substitution (1,03) et la même concentration initiale en oxygène (29%), AR1-a, qui présente une teneur en azote plus élevée et en carbone plus faible (respectivement 14,0 % et 16,0 %), subit une oxydation plus forte que AR1-b, qui a une teneur en azote plus faible et en carbone plus élevée (respectivement 11,5 % et 18,5 %). Cette légère différence de composition initiale, avec seulement 2,5 % de carbone en plus dans AR1-b, réduit l'oxydation de près de moitié. Cet effet très marqué est difficile à expliquer par la seule composition chimique; il suggère qu'une réorganisation structurale significative accompagne cette évolution. La réduction de l'oxydation est probablement due aux liaisons plus résistantes formées entre le carbone et le silicium, comparées à celles formées par l'azote. De plus, le nombre de coordination plus élevé du carbone par rapport à l'azote peut également contribuer à réduire l'oxydation, en rendant la diffusion des ions OH^- et de l'eau plus difficile.

Ce processus d'oxydation affecte la dureté des films, qui diminue de $8,7 \pm 0,1$ GPa à $6,4 \pm 1,1$ GPa, tandis que l'élasticité reste inchangée autour de $109,3 \pm 2,4$ GPa.

La comparaison du comportement des trois films, AR1-a, AR1-b, et AR1-c, est très révélatrice, car elle élimine toute contribution des paramètres de dépôt. Elle démontre que le rapport initial de substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone est le facteur clé pour obtenir une durabilité chimique avancée et une résistance mécanique dans le système SiO_xNyC_z . De plus, la teneur en carbone joue un rôle crucial : pour un même taux de substitution et pour une même concentration initiale en oxygène, une concentration en carbone légèrement plus élevée par rapport à l'azote protège plus efficacement le système contre la diffusion des espèces de la solution d'altération et l'oxydation du réseau, à condition qu'un minimum d'azote soit présent, comme le montrent les résultats du groupe 2 notamment pour le TD14 qui contient 20% de carbone. L'organisation structurale des unités moléculaires, en tenant compte du mélange de coordinations imposé par l'oxygène, l'azote et le carbone, joue sans aucun doute un rôle fondamental dans la durabilité de ces systèmes. Des simulations numériques pourraient apporter des informations précieuses sur la nature et les caractéristiques des environnements structuraux présents en fonction de la substitution par l'azote et le carbone.

Le tableau IV.4 résume les tendances d'évolution des compositions décrites dans ce chapitre.

Tableau IV. 4 : compositions des films avant et après altération présentées sous forme $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$

film	Composition avant altération	Composition après altération
23pl	$\text{SiO}_{2,2}$	—
AR2	$\text{Si O}_{1,8} \text{N}_{0,1} \text{C}_{0,2}$	—
AR5	$\text{Si O}_{2,1} \text{N}_{0,3} \text{C}_{0,2}$	$\text{Si O}_{1,6} \text{N}_{0,2} \text{C}_{0,4}$
TD14	$\text{Si O}_{1,5} \text{N}_{0,3} \text{C}_{0,9}$	$\text{Si O}_{1,1} \text{N}_{0,2} \text{C}_{1,0}$
AR1-a	$\text{Si O}_{1,1} \text{N}_{0,5} \text{C}_{0,6}$	$\text{Si O}_{1,6} \text{N}_{0,3} \text{C}_{0,7}$
AR1-b	$\text{Si O}_{1,1} \text{N}_{0,4} \text{C}_{0,7}$	$\text{Si O}_{1,2} \text{N}_{0,3} \text{C}_{0,7}$
AR1-c	$\text{Si O}_{0,9} \text{N}_{0,5} \text{C}_{0,6}$	$\text{Si O}_{0,9} \text{N}_{0,5} \text{C}_{0,6}$
TD11	$\text{Si O}_{0,5} \text{N}_{0,5} \text{C}_{1,6}$	$\text{Si O}_{0,5} \text{N}_{0,5} \text{C}_{1,6}$

IV.5 Cas particulier : film AR6

Dans cette section, nous nous focaliserons sur l'étude du film AR6 de manière distincte. Ce choix s'explique par le fait que ce film présente un cas particulier qui le distingue du classement établi précédemment. Nous examinerons en détail son comportement unique, afin de mieux comprendre ses spécificités.

Le film AR6 a été déposé à partir du précurseur BMDSD seul à 2 sccm sans injection d'oxygène dans le réacteur (tableau IV.5). Il a été ensuite soumis aux mêmes conditions d'altération que les films précédents, présentés dans ce chapitre.

Tableau IV. 5 : Paramètres de dépôt du film AR6

Code	Precursor	Precursor flow rate (sccm)	O ₂ flow rate (sccm)	Deposition temperature (°C)	Deposition time (min)
AR6	BMDSD	2	0	550	58

Le tableau IV.6 expose les compositions élémentaires du film AR6 sain et altéré déterminées par IBA.

Tableau IV. 6 : composition atomique en (at. %) des films AR6 sain et altéré, d'après les analyses IBA

Label	%Si	%O	%N	%C	%H	
AR6 sain	41,0 ± 1,4	10,0 ± 0,5	27,0 ± 2,2	9,0 ± 0,6	13,3 ± 0,8	Si O _{0,2} N _{0,7} C _{0,2}
AR6 altéré	30,0 ± 1,2	22,0 ± 1,0	17,0 ± 1,6	15,0 ± 1,0	16,0 ± 1,0	Si O _{0,7} N _{0,6} C _{0,5}

Le film AR6 présente initialement une concentration d'azote très élevée, atteignant en moyenne 27,0 ± 2,2 %, ce qui en fait le film le plus riche en azote parmi tous les films déposés par CVD étudiés dans cette thèse. Il contient également 10,0 ± 0,5 % d'oxygène et 9,0 ± 0,6 % de carbone. Sa concentration en silicium, de 41,0 ± 1,4 %, est nettement supérieure à celle des autres films déposés à partir du BMDSD ou du TDMSA. Enfin, le film contient 13,3 ± 0,8 % d'hydrogène.

Avec cette composition initiale, le film AR6 présente un rapport (N+C)/O de 3,6 - le classant théoriquement dans le troisième groupe, où l'on s'attend à ce qu'il ne subisse aucune perte d'épaisseur ou de modification de composition après exposition à la solution aqueuse d'acide citrique de pH 8. Ce rapport élevé devrait lui conférer une stabilité notable face à l'oxydation. Cependant, AR6 se distingue par son comportement inattendu : bien qu'il soit fortement substitué, il ne présente pas l'inertie attendue pour un film du troisième groupe. En effet, après traitement chimique, AR6 a perdu 31,25 ± 3 % de son épaisseur initiale, révélant une vulnérabilité inattendue. Sa composition chimique a également été profondément altérée, avec une chute marquée de la concentration en azote, qui est passée à 17,0 ± 1,6 %, et une oxydation significative où le taux d'oxygène a doublé pour atteindre 22,0 ± 1,0 %. Parallèlement, la concentration en hydrogène a augmenté jusqu'à 16,0 ± 1,0 %, tandis que le pourcentage atomique de silicium a connu une diminution spectaculaire. Ces résultats montrent que, contrairement aux prévisions, AR6 est loin d'être stable et subit une altération majeure tant sur le plan de l'épaisseur que de la composition.

D'un point de vue structural, le spectre FTIR du film AR6 à l'état sain (Figure IV.15) est dominé par une bande très intense centrée à 840 cm⁻¹, caractéristique des vibrations Si-N, avec des contributions possibles de vibrations Si-C. Cette bande est accompagnée d'un épaulement vers des nombres d'onde plus élevés, autour de 1030 cm⁻¹, lié principalement aux vibrations Si-O-Si (notamment TO3). Contrairement aux autres échantillons, le spectre du AR6 montre la présence d'une bande Si-H à 2159 cm⁻¹, ce qui peut expliquer le taux assez élevé de Si de 41,0%. Dans la région des hautes fréquences, les bandes d'absorption correspondant à l'eau et aux vibrations N-H sont très faibles, ce qui suggère que la majeure partie des atomes d'hydrogène sont présents sous forme de liaisons Si-H.

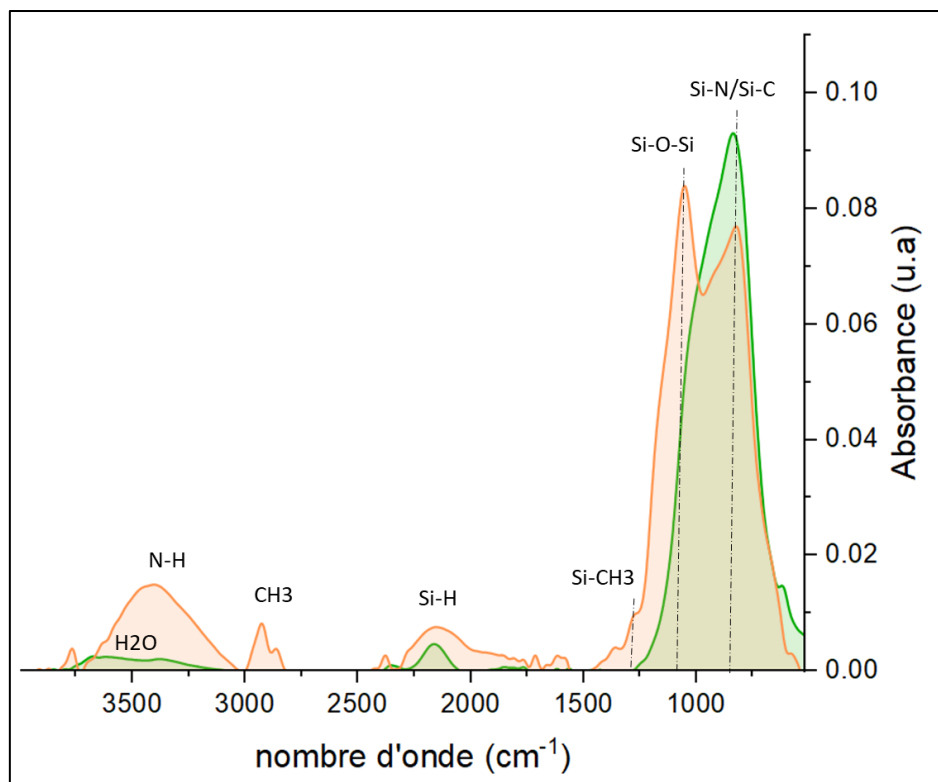


Figure IV. 15 : Spectres FTIR du film AR6 sain (spectre vert) et altéré (spectre orange) enregistré à 60° par rapport à la normale

Après altération, le spectre FTIR montre des changements significatifs. La bande intense liée aux vibrations Si-N s'est considérablement atténuée, tandis que l'épaule à 1030 cm^{-1} est devenue une bande bien définie à 1051 cm^{-1} (avec un shift d'environ +20 cm^{-1}) correspondant aux vibrations Si-O-Si. Cette transformation est en accord avec la réduction de la concentration en azote et la forte oxydation révélée par les analyses IBA. Par ailleurs, la bande Si-H s'est intensifiée de manière notable, de même que les bandes N-H et H₂O, devenues beaucoup plus prononcées après altération.

Deux nouvelles bandes sont également apparues après altération : la bande Si-CH₃ à 1250 cm^{-1} et une autre bande CH₃ centrée à 2900 cm^{-1} . L'apparition de ces deux signaux, combinée à l'intensification des bandes N-H et Si-H, suggère une dépolymérisation importante du réseau pendant son exposition à la solution aqueuse d'acide citrique. Ces modifications indiquent une rupture des liaisons Si-N et Si-C, favorisant la formation de groupes méthyles et des N-H, témoignant ainsi d'une altération profonde de la structure chimique du film AR6.

La déconvolution du pic XPS Si 2p du film AR6 à l'état sain met en évidence une complexité structurale remarquable, révélant la présence de silicium engagé dans plusieurs environnements chimiques distincts. Ce pic se décompose en six contributions majeures, illustrées dans la figure IV.16 et résumées

dans le tableau IV.3, qui décrit les liaisons du silicium avec leurs énergies de liaison respectives ainsi que les aires de pic. Parmi les liaisons détectées, on trouve des configurations typiques telles que SiOC_3 , SiO_2N_2 , SiO_3C et SiO_4 . Le pic très intense à 101,7 eV, généralement attribué dans la littérature au Si_3N_4 , occupe plus d'un quart de l'aire totale du pic Si 2p, témoignant de la forte présence de cet environnement chimique du Si dans le film AR6. Un autre élément remarquable est la détection inattendue d'un pic correspondant à la liaison Si-C (Si-C_4). Cette observation est particulièrement notable, car cette liaison n'avait jamais été détectée dans les autres films étudiés, y compris le film TD11, malgré sa teneur très élevée en carbone ($35,0 \pm 2,5 \%$). Ces deux dernières observations surprenantes soulèvent l'hypothèse que l'incorporation d'une grande quantité d'azote dans le réseau modifie fondamentalement la distribution structurale au sein du réseau. Contrairement aux films à faible teneur en azote, AR6 semble développer une organisation particulière où des tétraèdres de silicium fortement dominés par l'azote (SiN_4) se forment, créant des micro-domaines distincts à l'intérieur du réseau amorphe. La formation de ces domaines complètement azotés impose probablement le rassemblement des autres éléments dans des micro-domaines séparés, ce qui explique la formation de tétraèdres SiC_4 , même à faible concentration, jamais observés avec les autres films de cette étude. Cette distribution structurale inédite peut être une manifestation du modèle de mélange aléatoire RMM (Random Mixture Model) proposé par Behrens et al. dans les oxynitrures de silicium. Selon ce modèle, le réseau oxynitruré est constitué d'un mélange aléatoire de phases SiO_2 et Si_3N_4 , donnant lieu à une structure macroscopiquement amorphe de type SiO_xN_y . Dans le cas du film AR6, qui contient également du carbone, ce modèle peut être étendu pour englober un réseau de phases mixtes de SiO_2 , Si_3N_4 et SiC , menant à la formation d'un matériau amorphe $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$. Ces phases sont reliées entre elles par des liaisons mixtes faisant intervenir tous les éléments qui constituent le réseau.

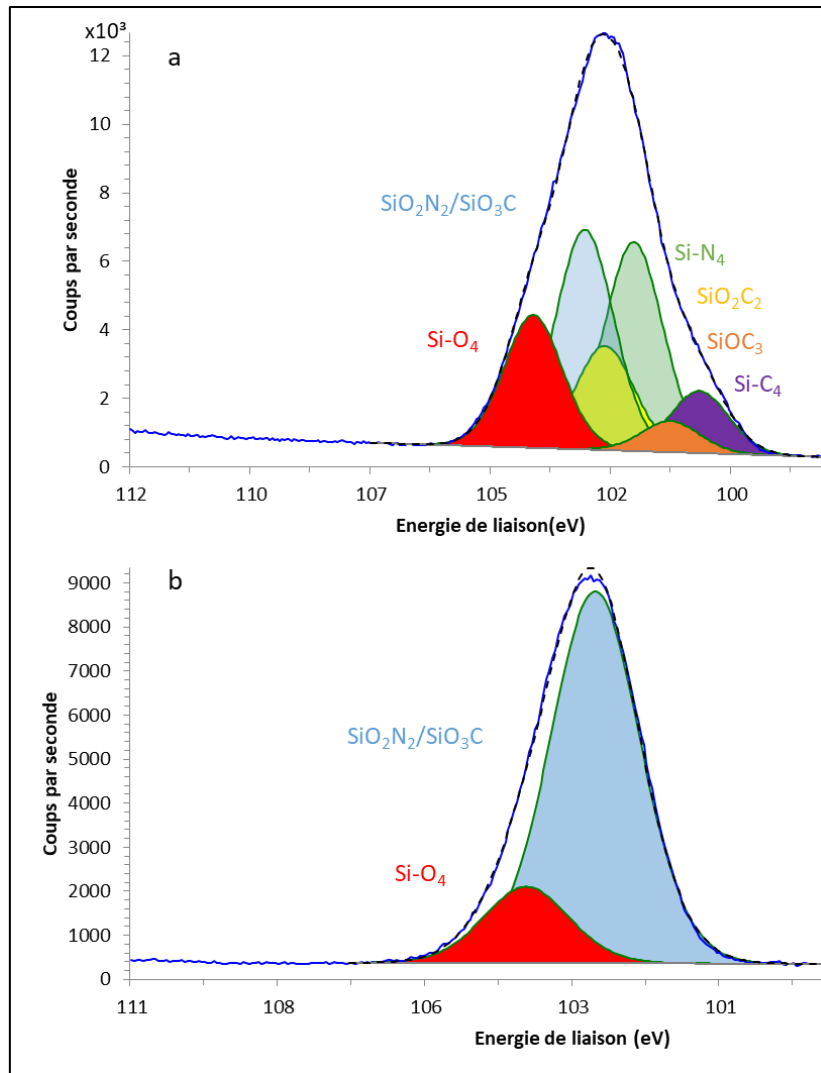


Figure IV. 16 : Déconvolution du pic XPS Si 2p du film AR6 sain (a) et altéré (b)

Après exposition à la solution aqueuse d'acide citrique, le spectre XPS Si 2p du film AR6 révèle une transformation structurelle majeure. Seules les liaisons SiO_3C et/ou SiO_3N persistent, dominant désormais le pic Si 2p, accompagnées d'une faible présence de SiO_2 . Tous les autres environnements n'existent plus. La structuration complexe en micro-domaines du film AR6 semble jouer un rôle crucial dans son comportement chimique. Ces micro-domaines, qui sont des régions distinctes de Si_3N_4 et SiC au sein du réseau, possèdent une réactivité chimique relativement faible, voire nulle (notamment pour les Si-C), ce qui les rend en théorie plus résistants aux attaques chimiques. Cependant, ces micro-domaines sont intégrés dans le réseau oxycarbonitruré par des liaisons qui, elles, peuvent être beaucoup plus vulnérables à la dégradation chimique. Lorsqu'une solution aqueuse attaque ces liaisons fragiles, elles peuvent se rompre, provoquant ainsi le détachement des micro-domaines auxquels elles sont liées. Ce détachement, qui peut se produire soit progressivement, avec la libération

lente des micro-domaines au fur et à mesure que les connexions avec le reste du réseau se rompent, soit soudainement, si plusieurs liaisons sur les contours de ces micro-domaines, se rompent simultanément, conduit dans tous les cas à la libération de blocs entiers de Si_3N_4 et SiC dans la solution, laissant derrière un réseau exempt de ces composés et dominé par des liaisons mixtes Si-O-N-C avec probablement des porosités assez développées. Par conséquent, la rupture de ces liaisons peut également entraîner la création de nouveaux groupements terminaux tels que N-H, O-H ou C-H, selon que l'azote, l'oxygène ou le carbone étaient impliqués dans les liaisons rompues. Cela explique l'augmentation des espèces N-H, O-H et C-H observée après l'altération, comme révélé par les analyses FTIR.

La figure IV.17 propose une représentation schématique de ce mécanisme de détachement en bloc des micro-domaines Si_3N_4 et SiC . Il est important de souligner que ce mécanisme n'inclut pas les environnements SiO_2 , qui sont directement vulnérables aux attaques chimiques et se dégradent indépendamment, comme cela a été démontré dans la première partie de ce chapitre.

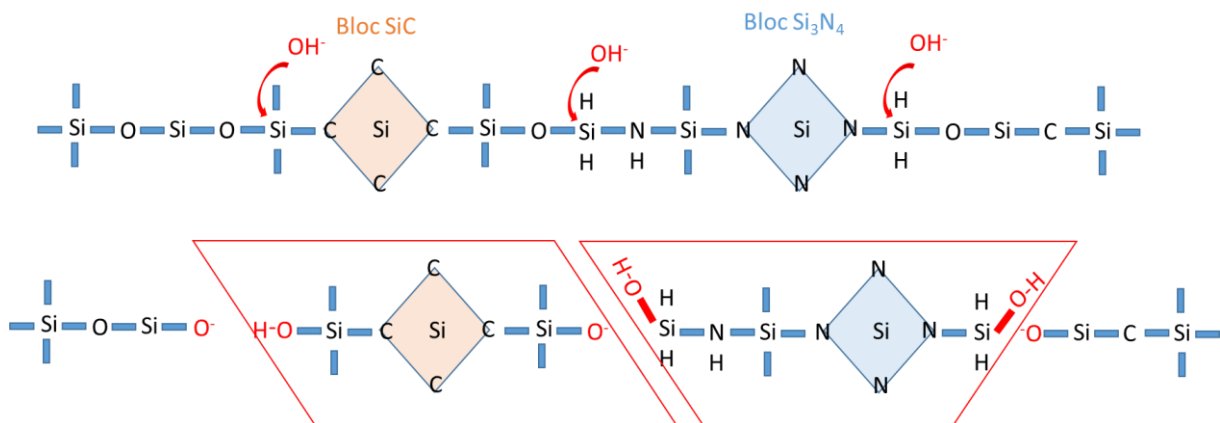


Figure IV. 17 représentation schématique du mécanisme de détachement en bloc des nano-domaines Si_3N_4 et SiC dans le film AR6 hautement concentré en azote et altéré

Ces résultats montrent que le réseau du film AR6, bien que fortement substitué en azote, n'a pas résisté aux attaques chimiques comme cela était initialement attendu. Le modèle RMM étendu pour des systèmes $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$ est employé ici pour expliquer en partie ce comportement inhabituel.

Ces observations conduisent à reconsidérer les facteurs qui influencent la durabilité chimique des films d'oxycarbonitride de silicium, en particulier lorsqu'ils sont fortement substitués en azote. Alors que dans la première partie de ce chapitre, on a montré le rôle de la composition chimique (taux de substitution) qui apparaît comme un premier paramètre nécessaire pour offrir une résistance accrue aux agents oxydants, il semble que la distribution structurale au sein du réseau des liaisons Si-O, Si-C et Si-N joue un rôle tout aussi déterminant dans cette résistance à la corrosion. Cette étude souligne

la complexité des mécanismes. On peut supposer que les comportements les plus favorables vis-à-vis de l'altération (groupe III) ont été observés dans les films pour lesquels des réseaux de type RBM favorisant la mixité des liaisons Si-O, Si-N, Si-C en formant des édifices $\text{SiO}_{4-n}\text{N}(\text{C})_n$ (n compris entre 1 et 3) sont constitués, contrairement aux réseaux de type RMM. Cependant, une teneur en azote trop élevée pourrait déstabiliser la structure RBM et imposer une transition vers un réseau RMM beaucoup plus sensible à l'altération. A ce stade nous n'avons pas d'éléments prouvant que le carbone puisse également contraindre l'organisation structurale. Des observations complémentaires par Microscopie en Transmission MET nous permettront de vérifier ces changements d'organisation du réseau.

Des investigations supplémentaires seront nécessaires pour comprendre l'influence précise de l'organisation structurale au sein du réseau SiOCN et la manière dont elle affecte la stabilité chimique.

IV.6 Dépôt de couche mince sur flacons de verre :

Dans cette dernière partie du chapitre, nous allons nous concentrer sur des aspects plus applicatifs, en étudiant l'effet de dépôt de couches minces d'oxycarbonitrure de silicium sur la surface interne de flacons pharmaceutiques en verre de type I. L'objectif sera d'évaluer l'impact de ces revêtements sur la résistance du verre au phénomène de délamination, afin de déterminer leur potentiel pour améliorer la durabilité des contenants utilisés dans l'industrie pharmaceutique en limitant la libération des éléments chimiques du verre dans la solution.

IV.7.1. Éléments d'étude et processus d'altération

Les flacons utilisés dans cette étude sont des flacons en verre de type I, d'une hauteur de 7,3 cm et d'un diamètre externe de 4,25 cm, avec une surface interne totale de 87,05 cm². Lorsqu'ils sont remplis à 100 %, c'est-à-dire jusqu'au niveau de l'ouverture, leur volume atteint 60 ml. Un flacon non revêtu a été utilisé comme témoin pour la comparaison, tandis que deux autres flacons ont été revêtus de couches minces de nature différente : l'un avec une couche de type AR5 et l'autre avec une couche de type AR6. Pour chacun de ces revêtements, un temps de dépôt constant de 20 minutes a été appliqué. L'objectif est d'étudier l'influence de ces revêtements sur la délamination des flacons en comparaison avec le flacon témoin non revêtu. Pour rappel, le film AR5 (IV.3.3.1) fait partie du groupe II de notre classification et a montré des performances intermédiaires en termes de durabilité. Le film AR6 (cf IV.5) présente la spécificité d'une teneur élevée en azote pour des performances également intermédiaires. On peut rappeler ici leur perte d'épaisseur lors du test d'altération de 1 mois (pH 8 – 80°C – acide citrique) : AR5 : $56 \pm 3\%$ de perte d'épaisseur ; AR6 / $31 \pm 3\%$.

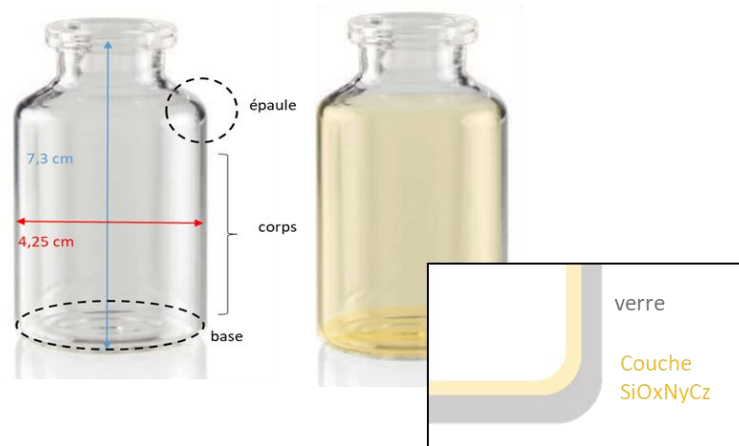


Figure IV. 18 : flacon de verre de Type I : différentes zones caractéristiques et dimensions, schématisation du dépôt sur sa surface interne

Chacun des trois flacons a été rempli avec 50 ml de la solution d'acide citrique décrite au début de ce chapitre, puis placé dans un pot en téflon hermétiquement fermé. Ces pots ont ensuite été introduits dans une étuve à 80°C pendant 7 jours. À la sortie de l'étuve, les solutions ont été inspectées visuellement afin de vérifier la présence éventuelle de particules en suspension, mais rien n'a été détecté. Les flacons ont ensuite été vidés, rincés à l'eau ultrapure et séchés à l'air libre. Chaque flacon a ensuite été découpé, et une partie de leur corps a été réservée pour des analyses par TOF-SIMS. Pour le flacon non revêtu, des échantillons supplémentaires ont été prélevés au niveau de l'épaule et de la base, avant et après l'altération, afin d'évaluer si ces différentes parties du flacon se dégradent de manière uniforme ou différemment. Parallèlement, les solutions d'altération récupérées ont été acidifiées puis analysées par ICP-AES afin de mesurer les concentrations des différents éléments du verre, susceptibles d'être libérés dans la solution. Ces analyses permettront de comparer l'impact des revêtements AR5 et AR6 sur la résistance du verre à la corrosion chimique, par rapport au flacon témoin non revêtu.

IV.7.2. Résultats et discussion

La figure IV.19 présente les profils TOF-SIMS des surfaces internes de flacons nus (non revêtus), à la fois sains et altérés, analysés sur une profondeur de 400 nm dans la partie centrale du corps du flacon. Pour le verre sain, les profils des différents ions affichent une distribution très homogène et uniforme.

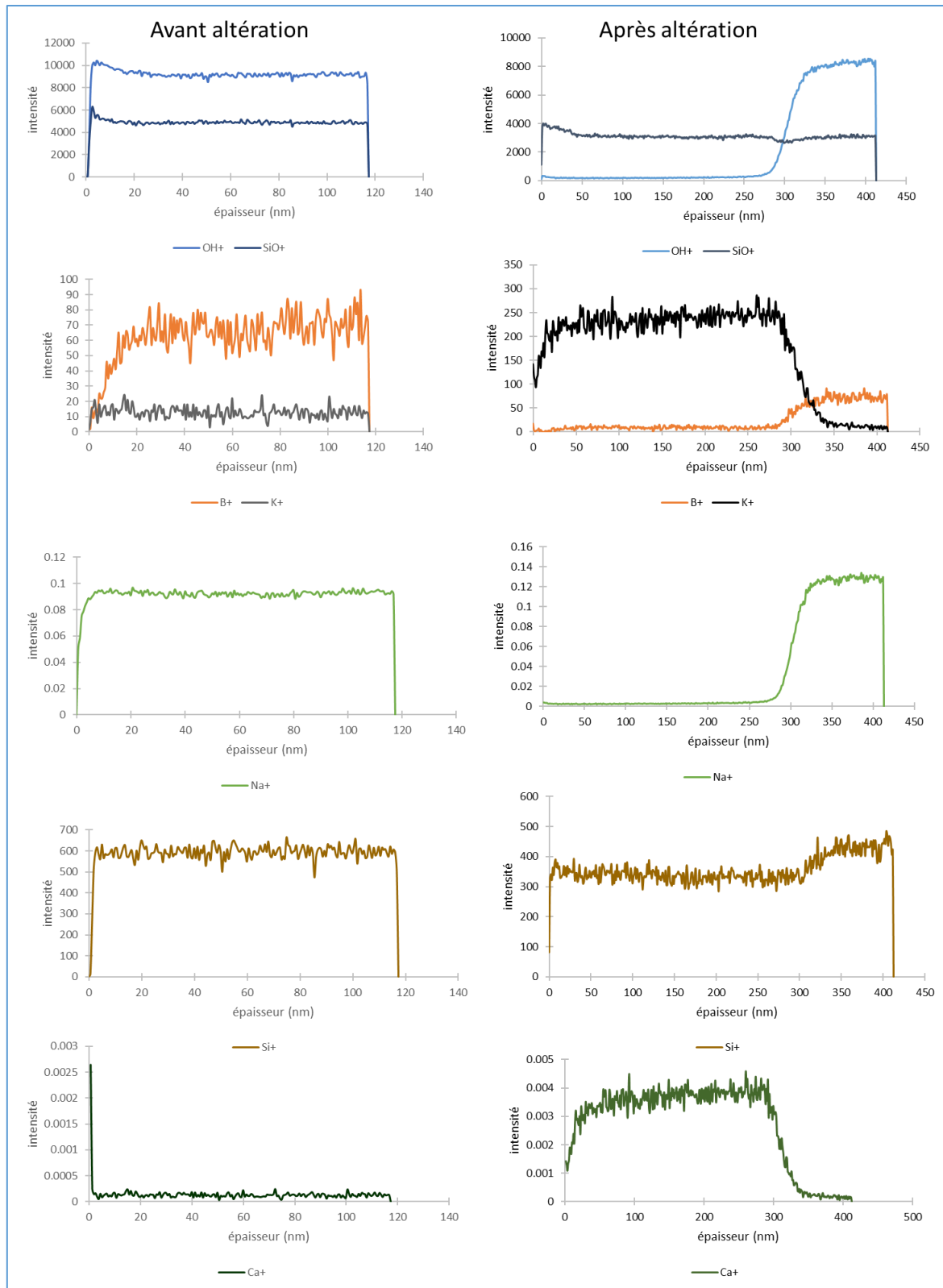


Figure IV. 19 : Profils TOF-SIMS des différents éléments et espèces du verre non revêtu, avant et après exposition à la solution

Une exposition de 7 jours à la solution a provoqué des modifications parfois très marquées des profils observés. Une diminution notable des concentrations de OH⁺, Na⁺, et, dans une moindre mesure, de B⁺ et Si⁺ est observée dans les 260 premiers nm à partir de la surface. En revanche, une accumulation

importante de K^+ et de Ca^+ , atteignant une profondeur d'environ 300 nm sous la surface, a été constatée. Cela suggère que le verre a été fortement attaqué par la solution, entraînant une libération d'éléments par interdiffusion et échange ionique.

La figure IV.20 présente les mêmes profils, cette fois pour un flacon revêtu d'AR6. En comparant les profils de cet échantillon sain à ceux du flacon non revêtu sain, on observe une interface film-substrat marquée par les différences de concentration des espèces étudiées. Cependant, il apparaît que tous les éléments du verre visibles dans ces graphes ont déjà diffusé dans la couche déposée, mais en proportions différentes : le bore et le sodium sont présents en faibles quantités, tandis que le potassium et le calcium affichent des pics à la surface extrême du film. Le baryum, quant à lui, diffuse de façon intense, avec une concentration dans la couche dépassant même celle du substrat de verre, y compris à la surface du film. On rappelle que la couche a été déposée en 2021, il y a donc trois ans. À ce stade, il est difficile de déterminer si la diffusion des éléments du verre dans la couche s'est produite progressivement après le dépôt, ce qui relèverait d'un phénomène de vieillissement atmosphérique des flacons revêtus. Une seconde hypothèse pourrait être que cette diffusion ait eu lieu pendant le dépôt, lorsque le verre a été chauffé à 550°C, permettant ainsi aux éléments de migrer dans la couche au fur et à mesure de sa croissance sur les surfaces du verre.

La comparaison des profils de cet échantillon avant et après exposition révèle très peu de changements, à l'exception de quelques modifications spécifiques : un décalage des pics de K^+ et de Ca^+ vers environ 50 nm sous la surface de la couche, une diminution de Si^+ à l'extrême surface, et une transformation du profil de Ba^+ , qui passe d'un plateau à un profil plus inhomogène dans le film avec un pic large d'accumulation côté interface verre-couche. Cette dernière évolution suggère un processus simultané de diffusion de cet élément du verre vers la couche, associé à sa réorganisation dans la couche et sa diffusion en solution.

Pour le flacon revêtu d'AR5, des phénomènes de diffusion similaires à ceux observés précédemment sont présents dans l'échantillon sain, comme le montre la figure IV.21. Cependant, la diffusion des éléments semble être ici moins prononcée. En effet, le pic de K^+ à l'extrême surface de la couche AR5 est nettement moins intense, tandis que le baryum est principalement accumulé dans l'épaisseur de la couche, avec une concentration qui diminue à mesure que l'on s'approche de la surface. Après altération, on observe exactement les mêmes tendances que celles relevées pour le flacon revêtu d'AR6, produisant des profils de formes similaires.

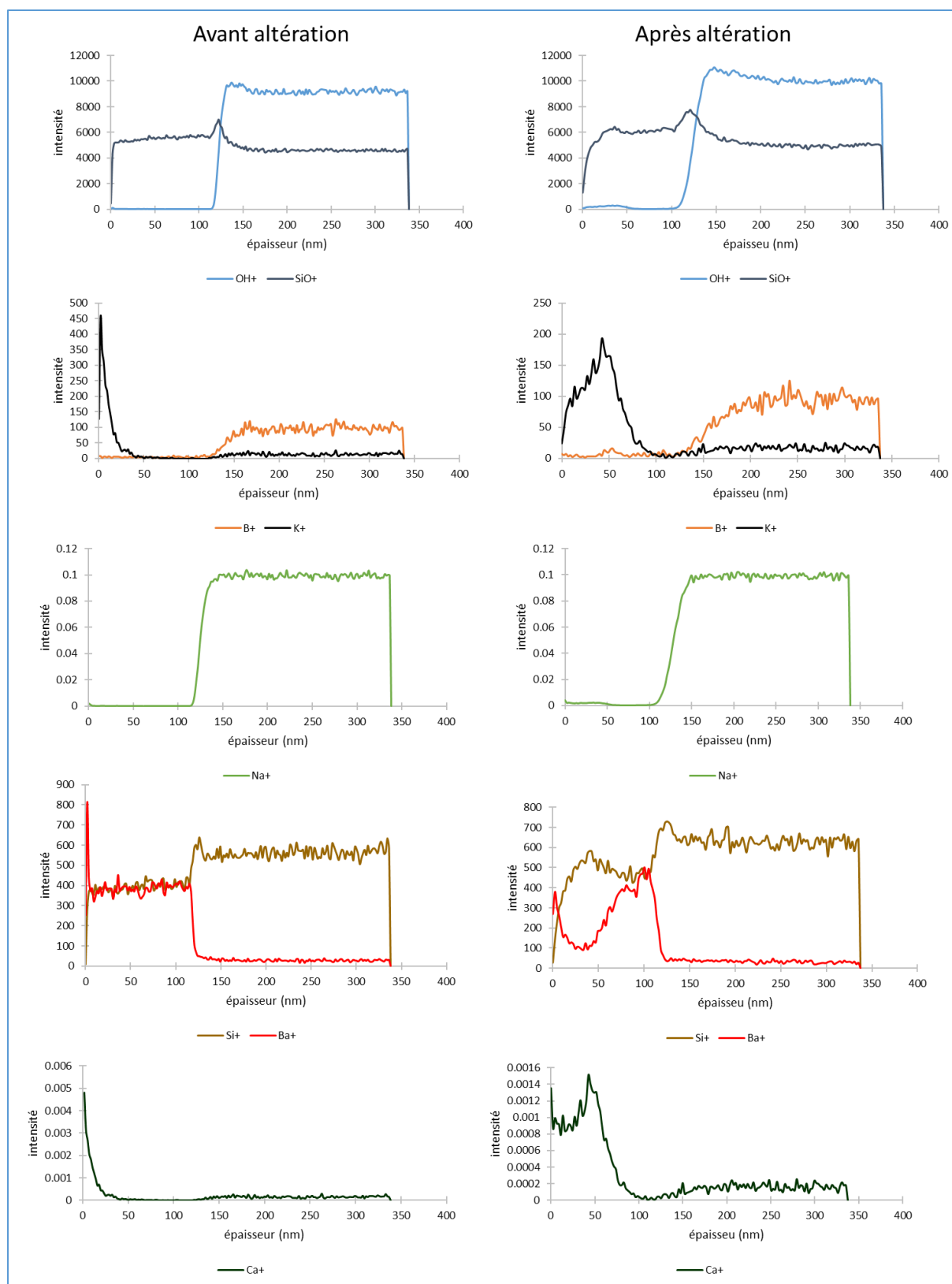


Figure IV. 20 : Profils TOF-SIMS des différents éléments et espèces du verre revêtu avec une couche AR6, avant et après exposition à la solution

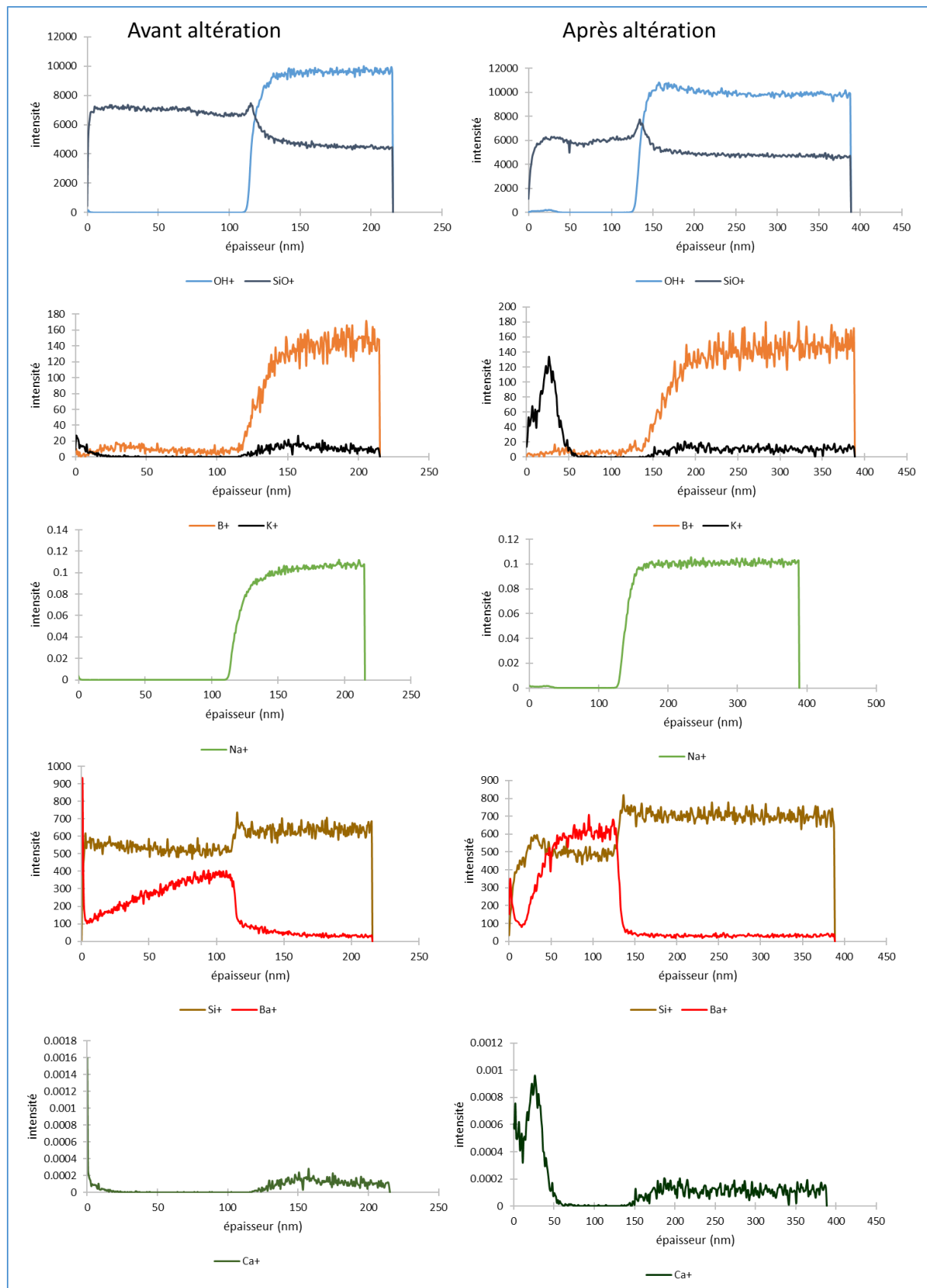


Figure IV. 21 : Profils TOF-SIMS des différents éléments et espèces du verre revêtu avec une couche AR5, avant et après exposition à la solution

La figure IV.22 montre l'évolution du profil de l'espèce SiOH^+ avec l'altération pour les trois échantillons étudiés. Dans le cas du verre nu sain, le profil est très régulier et homogène. L'altération a cependant provoqué une légère augmentation de la concentration de cette espèce en surface, très probablement due à un phénomène d'hydrolyse.

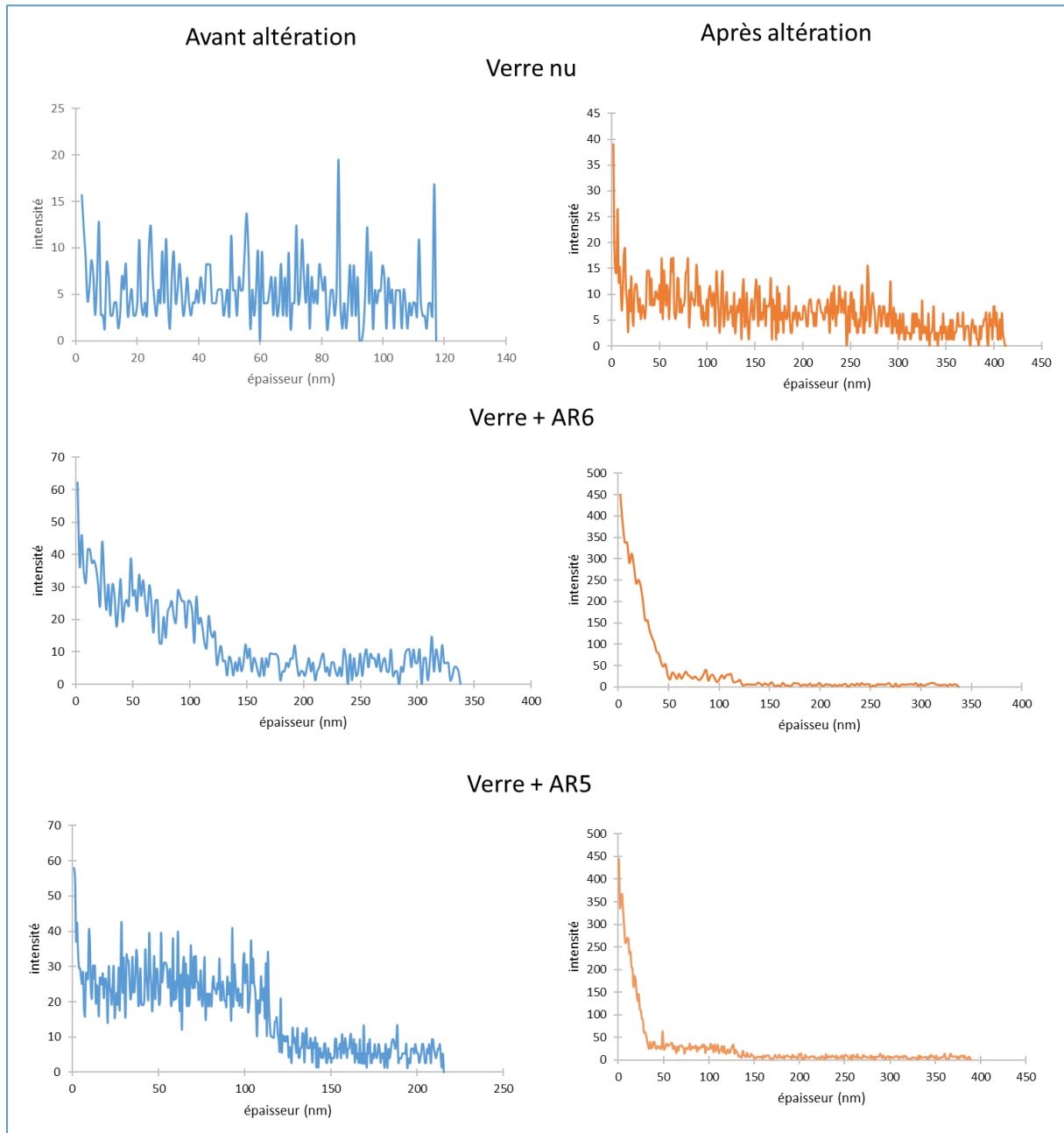


Figure IV. 22 : Profils TOF-SIMS de SiOH^+ avant et après altération, pour le verre nu et les deux verres revêtus avec du AR6 et du AR5

Pour les deux échantillons de verre sains, revêtus respectivement d'AR6 et d'AR5, on observe à chaque fois une concentration plus élevée en SiOH^+ dans la couche par rapport au substrat de verre. Cette observation est cohérente avec les spectres ERDA du verre nu et du verre revêtu d'AR6, présentés dans l'annexe 8. Pour le premier échantillon (AR6), la concentration en SiOH^+ décroît progressivement en

profondeur jusqu'à atteindre un niveau très bas au contact du substrat en verre. Pour le second (AR5), le profil reste très homogène sur toute l'épaisseur de la couche, puis diminue rapidement à l'approche du verre.

Après altération, les profils des deux échantillons de verre revêtus deviennent très similaires : ils montrent une forte accumulation en surface, avec un pic d'intensité nettement plus élevé que celle des échantillons sains. Cette intensité chute ensuite, formant un plateau qui se maintient jusqu'à l'interface entre le film et le verre, où un second plateau, de concentration plus faible, apparaît dans le verre.

Il est important de noter que tous les profils TOF-SIMS présentés ici sont à l'état brut, sans normalisation par rapport au signal du silicium. En effet, les signaux de silicium sont très stables pour la plupart des échantillons testés. Même dans les rares cas où une irrégularité est observée, il a été vérifié que cela n'affecte pas la forme des profils des autres espèces.

Enfin, les mesures ICP-AES des différents éléments du verre, libérés dans la solution d'altération sont présentées dans la figure IV.23. Il apparaît clairement que l'application d'une couche de SiO_xNyCz sur la surface interne du flacon en verre, qu'il s'agisse du type AR6 ou AR5, réduit considérablement la diffusion de tous les éléments du verre dans la solution. En comparant l'efficacité des différents revêtements, on constate que le revêtement AR5 s'avère plus performant, bien qu'il soit moins substitué. En effet, le revêtement AR6, en raison de son organisation structurale particulière, est soumis à un mécanisme d'altération particulier, décrit dans la section précédente, en libérant des clusters de Si_3N et de SiC , et en générant de larges porosités. Il est probable que ces pores facilitent la migration des éléments du verre vers la solution, ce qui explique les concentrations nettement plus élevées observées avec AR6 par rapport à AR5.

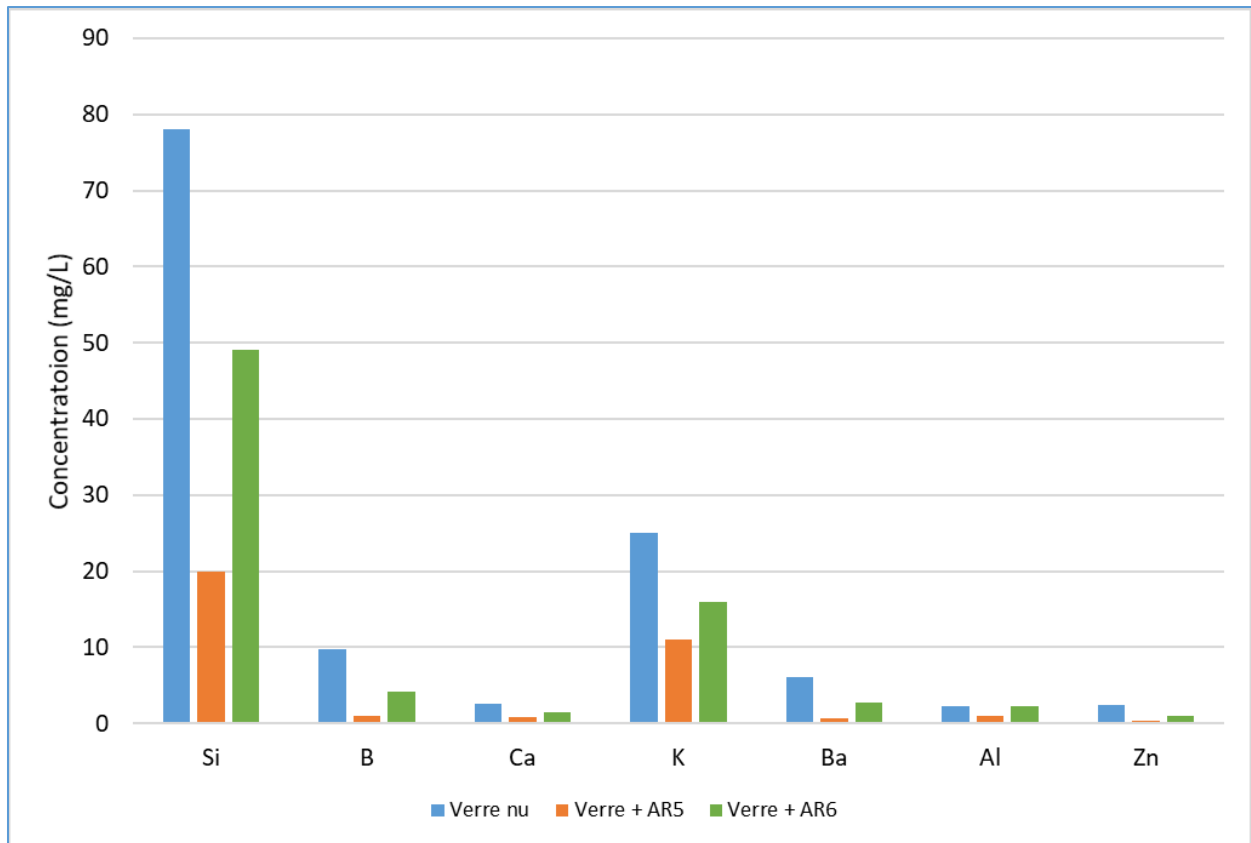


Figure IV. 23 : concentrations mesurées par ICP-AES des éléments du verre libérés en solution pour les 3 flacons testés.

Conclusion

Dans ce chapitre, la durabilité chimique et mécanique de systèmes SiOxNyCz en couches minces produits à partir de trois voies de dépôts chimiques CVD, a été étudiée en exploitant une large gamme de compositions allant de la silice simple à des systèmes SiOxNyCz hautement substitués (x variant de 0,2 à 2,1 - y de 0,1 à 0,7 et z de 0,2 à 1,6). Après exposition à une solution d'acide citrique très agressive, différents comportements ont été identifiés grâce au suivi des changements de composition, d'épaisseur de revêtement, de structure, d'état de liaison et de propriétés mécaniques. Les résultats ont été interprétés en se basant sur le ratio de substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone faisant de la silice la référence de départ. Les études réalisées montrent une amélioration systématique de la résistance à la dissolution avec l'augmentation de ce ratio et les films ont été classés en trois groupes en fonction de cette résistance à la dissolution.

Dans le groupe I : les films ayant des ratios inférieurs ou égaux à 0,14 sont complètement dissous et on observe une reprécipitation de dépôts riches en silicium mis en évidence à la surface du substrat nu.

Groupe II : les films de ratio compris entre 0,25 et 0,77 ont subi des pertes partielles d'épaisseur, un appauvrissement en azote et en oxygène suite à une attaque préférentielle des hydroxydes de la

solution sur les sites qui ont été qualifiés de vulnérables notamment SiO_4 et SiO_3N , et qui sont fortement présents dans ces films. De manière intéressante, une concentration initiale en carbone plus élevée est favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques des films après altération, liée à une augmentation de la concentration relative des liaisons Si-C, suite à l'appauvrissement en N et O.

Le groupe III rassemble les films les plus résistants chimiquement et mécaniquement pour lesquels les mesures par IBA n'ont pas mis en évidence de perte d'épaisseur. Pour $(\text{N+C})/\text{O}$ supérieur à 1,2, aucune modification physico-chimique ou structurale n'a pu être décelée parmi la batterie des analyses mises en œuvre. Pour $(\text{N+C})/\text{O} = 1,03$ nous avons pu identifier une oxydation affectant les liaisons Si-N sans cependant dépolymériser le réseau, et qui semble être induite en présence par ailleurs d'un taux de carbone suffisant dans la composition initiale. Cette sensibilité préalable à l'altération du réseau vis-à-vis du traitement chimique, est bien mise en évidence par l'abaissement du taux d'azote ainsi que par les mesures de dureté. Ces mécanismes complexes mettent en jeu des paramètres structuraux (compacité, taille des espaces libres, taille des anneaux) et chimiques (réactivité du réseau) : les coordinences élevées de l'azote et surtout du carbone ont une incidence sur l'encombrement stérique des arrangements structuraux formés, et l'évolution du caractère covalent de la liaison chimique avec la substitution de l'oxygène par l'azote ou encore par le carbone, a pour conséquence de réduire la sensibilité à une attaque nucléophile. On peut s'interroger sur la nature de la corrélation entre l'amélioration de la résistance chimique à l'altération et ce taux de substitution de l'oxygène : cette corrélation est-elle linéaire ou fonctionne-t-elle selon des paliers ? A ce stade de nos études, on peut supposer que la résistance chimique croisse linéairement voire même selon un mode encore plus rapide à partir d'un certain seuil de substitution. Nous avons par ailleurs montré qu'une substitution supérieure à 1,2 avec un taux modéré d'azote garantissait le caractère inerte de la couche $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$. Des tests encore plus longs pourraient être mis en œuvre pour gagner encore sur la connaissance de ces mécanismes. Pour des taux de substitution supérieurs à 1,2, imposés par une forte concentration d'azote, une exception semble se manifester : lorsque l'azote est incorporé en grande quantité, il induit une séparation de phases que l'on suppose nanométrique. Des clusters de Si_3N_4 se forment alors, forçant les autres éléments présents en faibles quantités (oxygène et carbone) à adopter un comportement similaire. Ainsi, le réseau apparaît macroscopiquement amorphe, de type $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z$, mais à une échelle plus fine décrite par le modèle RMM, il s'agit d'un mélange de phases Si_3N_4 , SiC et SiO_2 , liées entre elles par des liaisons mixtes. Cette configuration structurale protège l'intérieur des clusters Si_3N_4 et SiC, intrinsèquement très stables chimiquement. Cependant, les liaisons mixtes qui assurent leur connexion au réseau global sont susceptibles d'être attaquées par la solution, ce qui, au bout d'un certain temps, conduit à la libération des blocs Si_3N_4 et SiC dans leur intégralité, laissant alors un réseau appauvri en azote et en carbone, avec une porosité assez développée. Ainsi, malgré un taux

de substitution élevé, la durabilité chimique se révèle bien inférieure à ce que l'on pourrait attendre. La compréhension de la transition entre des configurations structurales RBM, extrêmement stables et RMM est un sujet qui mériterait d'être approfondi à partir d'une étude paramétrée nécessitant l'élaboration de nouveaux films. L'appui de la modélisation par dynamique moléculaire pourrait également être très appropriée.

Cette étude met en lumière l'importance non seulement de la composition chimique, mais aussi de la distribution structurale des unités chimiques au sein du réseau oxycarbonitruré. Ces deux aspects sont déterminants pour les propriétés de résistance à la corrosion chimique, ainsi que pour les propriétés mécaniques.

Ce travail apporte des données quantitatives concernant l'altération de couches minces de silices oxycarbonitrurées de composition et structure complexe, un domaine rarement traité dans la littérature. Il fournit les premiers résultats sur le comportement et les performances physico-chimiques et mécaniques de ces films SiOxNyCz en milieu aqueux basique. Les résultats exceptionnels obtenus par ces films qui restent inertes dans des environnements extrêmement agressifs en font des candidats potentiels en tant que films protecteurs (tant chimique que mécanique), pour de nombreuses applications des matériaux en conditions extrêmes qui dépassent largement le cadre pharmaceutique exploré ici.

Chapitre V : Performances chimiques et mécaniques des films d'oxycarbonitride de silicium déposés par PVD

Introduction

Dans le chapitre précédent, une étude approfondie de la durabilité chimique et mécanique des couches minces de SiOxNyCz , déposées par CVD, a été réalisée sur un large éventail d'échantillons présentant des compositions, structures et paramètres de dépôt variés. Cette recherche a conduit à des résultats inédits, ainsi qu'à des données quantitatives précieuses dans ce domaine à savoir le rôle de la substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone vis-à-vis de l'amélioration de la résistance chimique et mécanique, la classification des films selon leur résistance à la dissolution qui a été notamment quantifiée, la proposition de scénarios et de mécanismes d'altération selon la composition et la structure initiale des films.

L'interprétation des résultats s'est appuyée sur plusieurs hypothèses formulées pour expliquer les différences de comportement observées entre les échantillons, en fonction de leur composition et structure initiale. Parmi ces hypothèses figure le rôle de l'azote et du carbone, qui remplacent l'oxygène dans un système initialement composé de SiO_2 . En effet, les résultats présentés dans le chapitre IV montrent que, bien que ces deux éléments aient un effet bénéfique sur l'amélioration de la durabilité chimique et mécanique des films substitués, le carbone semble avoir un impact encore plus marqué. On suppose que la tétravalence du carbone et sa faible électronégativité, qui rendent ses liaisons avec le silicium moins polarisées (et donc avec un caractère covalent plus prononcé), sont des facteurs clés expliquant sa supériorité par rapport à l'azote vis-à-vis des performances des films SiOxNyCz .

Cependant, malgré ces tendances, il reste difficile de valider pleinement ces hypothèses, car les échantillons étudiés présentent des concentrations en azote et en carbone très proches. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce chapitre, où une autre méthode de dépôt de couches minces SiOxNyCz , la pulvérisation réactive magnétron, est mise en œuvre. L'avantage de cette technique par rapport à la CVD est que chacun des deux éléments, l'azote et le carbone, provient de précurseurs distincts, ce qui permet de contrôler leurs concentrations lors du dépôt et donc de produire des films avec des taux en N et C bien plus contrastés. Cela pourra offrir une meilleure lisibilité des résultats quand on confronte le comportement face à l'altération aqueuse d'un film riche en azote à celui d'un film riche en carbone permettant ainsi de valider et d'affiner les hypothèses précédemment émises.

Après traitement dans un milieu aqueux agressif, en comparant la réponse chimique et mécanique de films SiOxNyCz enrichis en azote mais pauvres en carbone, et inversement, il sera possible de confirmer avec certitude les effets spécifiques de ces deux éléments. Ce chapitre repose donc sur l'étude des performances chimiques et mécaniques de trois échantillons, déposés par pulvérisation réactive

magnétron sous différents flux de gaz précurseurs, produisant des films aux compositions contrastées: un film riche en azote, un deuxième riche en carbone, et un troisième intermédiaire.

v. 1 La pulvérisation réactive magnétron assistée par plasma ECR

Un procédé de dépôt hybride, combinant la pulvérisation réactive r.f et l'excitation microonde (*Electron Cyclotron Resonance*) ECR, développé à l'institut de chimie à Clermont-Ferrand [191], [192], a été utilisé pour produire les films de SiOCN faisant l'objet de ce chapitre. Comme le nom l'indique, le dépôt chimique par ce procédé repose sur la pulvérisation cathodique qui consiste à bombarder un solide, appelé cible, à l'aide d'ions possédant une énergie suffisante dans un environnement sous vide partiel. Ce processus permet de pulvériser les atomes de la cible, qui se déposent ensuite sur le substrat de silicium monocristallin. Dans notre cas, il s'agit d'une cible de silicium polycristallin d'une pureté de 99,99%. Ce phénomène de pulvérisation est provoqué par des collisions en cascade dans les couches de surface du matériau cible, résultant d'un transfert d'énergie entre les ions incidents et les atomes de cette surface. La cible de silicium, étant connectée à un générateur de signaux radiofréquences, joue le rôle de cathode dans ce système. Le réacteur de dépôt est initialement mis sous vide secondaire, puis un gaz plasmagène est introduit. Il s'agit de l'argon injecté à un débit de 13 sccm. La décharge électrique qui résulte de la mise sous tension provoque l'ionisation de ce gaz, créant ainsi un plasma froid. Sous l'effet du potentiel négatif appliqué à la cathode, les ions positifs présents dans ce plasma sont extraits et accélérés dans la gaine cathodique pour ensuite bombarder la cible. Pour incorporer de l'azote et du carbone dans la composition des films déposés, il est nécessaire d'avoir une source pour ces deux éléments. Pour cela, deux gaz réactifs sont introduit dans le plasma à savoir le méthane (CH_4) comme source de carbone et l'azote (N_2) comme source d'azote. La pulvérisation est alors dite réactive. La présence de l'oxygène dans les films déposés via ce procédé provient principalement de deux voies différentes. Une contribution minime due à la présence de gaz résiduels contenant de l'oxygène dans le réacteur, et une contribution majeure induite par l'oxydation des films par l'air à leur sortie du réacteur. Cette oxydation touche principalement les atomes de silicium et se poursuit pendant les 15 premiers jours d'exposition à l'air, pour se stabiliser ensuite autour d'une concentration fixe d'oxygène, selon des études menées à l'institut de chimie de Clermont Ferrand [191]. De notre côté, sur le site Pelletron du CEMHTI, on a pu vérifier la stabilité de l'oxydation sur le long terme, des mesures de la concentration de l'oxygène par NRA révélant des teneurs inchangées même au bout de deux années. La pulvérisation réactive est accompagnée par l'utilisation d'un plasma ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) qui permet d'augmenter la densité et l'énergie des électrons dans le plasma, ce qui améliore l'efficacité de la pulvérisation du silicium d'une part, et favorise les réactions de dissociation des précurseurs gazeux d'autre part, augmentant ainsi la

réactivité des espèces présentes dans le plasma. Ceci permet notamment d'augmenter les vitesses de dépôt et permet de produire des films plus homogènes.

v. 2 Échantillons de l'étude

Tous les films qui seront présentés dans ce chapitre ont été déposés à 400°C (température du substrat), en utilisant un plasma radiofréquence avec une puissance de 200 W. Il s'agit de paramètres déjà fixés par l'équipe de Clermont-Ferrand à l'issue d'un large travail d'optimisation. Pour obtenir des compositions élémentaires différentes, plusieurs expériences de dépôt sont réalisées avec des rapports variables des débits des gaz réactifs injectés (sccm) dans le réacteur, noté R

$$\text{Où } R = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}_2] + [\text{CH}_4]}$$

Le tableau V.1 présente les différentes séries de couches étudiées dans ce chapitre, en précisant les rapports R correspondants, ainsi que la nomenclature et les épaisseurs mesurées par ellipsométrie à l'Institut Pascal.

Tableau V. 1 : Nomenclature des trois familles de films déposés par pulvérisation réactive magnétron assistée par plasma ECR : rapport R des débits de gaz réactifs et épaisseur des films

Code	PVD A	PVD B	PVD C
R	0	0,33	1
Epaisseur (nm)	273	317	434

Pour la série PVD A, avec un rapport R de 0, seul du méthane a été injecté dans le réacteur. En revanche, pour la série PVD C, où R = 1, seul N₂ a été utilisé comme gaz réactif. Quant à la série PVD B, le débit de CH₄ était deux fois supérieur à celui de N₂, correspondant à un rapport R de 0,33. Pour chaque série, trois échantillons identiques. Un échantillon de chaque famille a été réservé pour réaliser l'ensemble des caractérisations à l'état sain, qui seront présentées dans la section suivante.

v. 2 Analyse Initiale des Films : Caractérisation à l'État Sain

V.2.1 analyses élémentaires :

La composition élémentaire des trois films a été obtenue, comme dans les chapitres précédents, en combinant les trois techniques ERDA, RBS et NRA. Le tableau V.2 présente pour chaque film, son épaisseur mesurée en at/cm² ainsi que les concentrations atomiques en silicium, oxygène, azote, carbone et hydrogène.

Tableau V. 2 : compositions élémentaires (at%) et épaisseurs (10^{15} at/cm²) des films sains, obtenues par IBA

Série A						
Epaisseur (10^{15} at/cm ²)	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
2162 ± 11	29,94 ± 0,9%	6,20 ± 0,28%	1,82 ± 0,17%	37,01 ± 2,49%	25,00 ± 1,46%	0,03 ± 0,01%
Série B						
Epaisseur (10^{15} at/cm ²)	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
2440 ± 00	31,00 ± 0,93%	13,56 ± 0,54%	15,10 ± 1,06%	20,50 ± 1,38%	19,78 ± 1,16%	0,07 ± 0,01%
Série C						
Epaisseur (10^{15} at/cm ²)	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
3028 ± 99	42,17 ± 1,27%	15,88 ± 0,61%	27,75 ± 1,89%	4,00 ± 0,27%	9,52 ± 0,56%	0,68 ± 0,02%

Les compositions initiales révèlent la présence de tous les éléments chimiques d'intérêt, quel que soit le ratio R utilisé. Le PVD A dispose de la composition la plus riche en carbone mais aussi en hydrogène qui atteint $25,0 \pm 1,5\%$. Et bien qu'il soit déposé sous une atmosphère exempte de N₂, des traces d'azote de l'ordre de $1,8 \pm 0,2\%$ sont détectées. On suggère une contamination du réacteur par N₂, due à des expériences de dépôts précédentes faisant intervenir ce gaz.

L'échantillon PVD C, contient la concentration la plus élevée en azote de $27,8 \pm 1,9\%$, une teneur beaucoup plus faible en hydrogène que le PVD A de l'ordre de $9,5 \pm 0,6\%$. Enfin de façon similaire au cas précédent, malgré l'absence de CH₄ lors de son dépôt, une concentration de $4,0 \pm 0,3\%$ de carbone a été détectée, probablement pour la même raison citée plus haut.

Le film PVD B a une composition intermédiaire entre les deux films précédents, avec des concentrations remarquables d'azote ($15,1 \pm 1,1\%$) et de carbone ($20,5 \pm 1,4\%$).

L'oxygène est présent dans les trois films mais à des teneurs variables. Le PVD A dispose de la concentration la plus faible de $6,2 \pm 0,3\%$, puis ce taux croît à $13,5 \pm 0,5\%$ pour le PVD B pour atteindre $15,9 \pm 0,6\%$ avec le PVD C. L'oxydation semble avoir d'autant plus d'impact que le film est initialement enrichi en azote. D'autre part, l'hydrogène suit une tendance opposée à celle de l'oxygène, se corrélant plutôt à la concentration en carbone. Il est probablement incorporé simultanément sous forme de

groupes méthyle, $-\text{CH}_2-$, ou CH . Il est aussi très important de noter que des traces de Tantale (Ta) ont été détectées dans les trois films à des concentrations de 0,03 - 0,07 et $0,68 \pm 0,02\%$ respectivement pour le PVD A, PVD B et PVD C, à des taux proches de la limite de sensibilité de l'expérience pour les deux premiers films. Ici encore, la présence de cet élément peut être due à une contamination du réacteur lors des expériences de dépôt de films à base de Ta.

En utilisant les épaisseurs des films mesurées par ellipsométrie, exprimées en nanomètres, et les épaisseurs révélées par les techniques IBA (en 10^{15} at/cm^2), nous avons pu calculer la masse volumique des films supposés denses, à l'aide de la formule suivante.

$$d (\text{g/cm}^3) = 10^{-7} \cdot \frac{\text{épaisseur} (10^{15} \text{ atom/cm}^2) \cdot \text{masse molaire}}{\text{épaisseur (nm)} \cdot N_A}$$

Tableau V. 3 : Masse volumique (g/cm^3) des films calculée à partir des mesures d'épaisseur par ellipsométrie et des analyses IIBA

Densité		
PVD A	PVD B	PVD C
$1,89 \pm 0,02$	$2,02 \pm 0,00$	$2,33 \pm 0,14$

Le film PVD C se révèle être le plus dense des trois échantillons, suivi par le PVD B, tandis que le PVD A affiche la densité la plus faible. Cette tendance est en accord avec les concentrations d'hydrogène et de carbone mesurées dans chaque film, ces deux éléments étant les plus légers parmi ceux introduits. En effet, la densité des films est souvent influencée par la teneur en hydrogène, qui a tendance à créer des lacunes ou des défauts dans la structure du matériau, diminuant ainsi sa densité globale. Le PVD A, avec la plus forte concentration d'hydrogène et de carbone, présente donc logiquement la densité la plus basse, tandis que le PVD C, contenant moins d'hydrogène, possède une structure plus compacte et dense. Cela souligne l'impact de l'incorporation de l'hydrogène sur les propriétés structurales des films.

Les profils de concentration en profondeur exposés sur la figure V.1 révèlent que les trois films présentent une composition homogène, quelle que soit la profondeur. Cela signifie que l'oxydation ne se limite pas à la surface, mais atteint également les couches internes. À l'interface film-substrat, une couche d'oxyde très fine, principalement constituée de silicium, d'oxygène et d'hydrogène, a été identifiée, avec une épaisseur de l'ordre de $30 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$. De plus, une diffusion de 2 à 3 at% d'hydrogène dans le substrat de silicium a été observée, s'étendant sur $1000 \cdot 10^{15} \text{ at/cm}^2$ pour les trois échantillons.

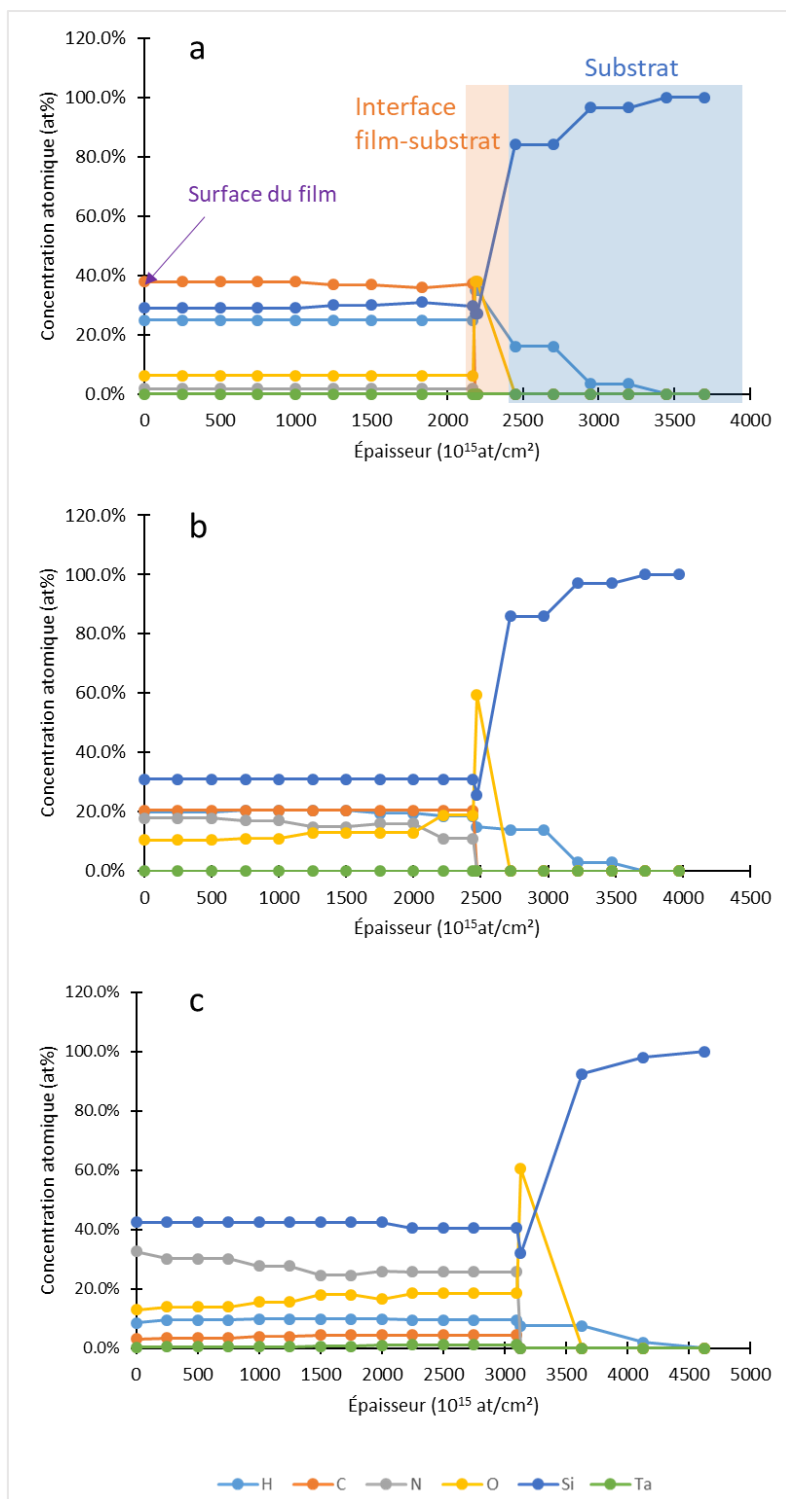


Figure V. 1 : Profils de concentrations des différents éléments dans les films sains PVD A (a), PVD B (b) et PVD C (c) d'après les analyses IBA

V.2.2 Caractérisation de la structure et de l'état de liaison

La figure V.2 présente les spectres infrarouges (FTIR) enregistrés à 60° par rapport à la normale pour les trois films PVD A, PVD B et PVD C. Ces spectres peuvent être divisés en deux zones distinctes : la première, située entre 600 et 1300 cm^{-1} , et la seconde, à partir de 2500 cm^{-1} pour les hautes fréquences du spectre (voir l'annexe 3).

En commençant par le film PVD A (spectre bleu), la première zone est dominée par une forte contribution de la bande Si-C à 800 cm^{-1} , ainsi qu'une bande notable vers 1100 cm^{-1} correspondant à Si-O-C. Entre ces deux signaux, on observe de légères contributions des bandes Si-O-Si (principalement TO_3) autour de 1050 cm^{-1} , un mélange de Si- CH_2 -Si et N-Si-O vers 980 cm^{-1} , ainsi qu'une faible bande à 1250 cm^{-1} attribuée à Si- CH_3 . La seconde partie du spectre est marquée par un doublet intense à 2970 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation asymétrique de CH_3 , et l'élongation C-H vers 2850 cm^{-1} . On y détecte également une bande d'absorption de l'eau autour de 3450 cm^{-1} et une très faible bande caractéristique des silanols (Si-OH) vers 3650 cm^{-1} . Pour le film PVD C (spectre vert), la bande la plus intense apparaît autour de 935 cm^{-1} , signature typique de Si-N, confirmant la prédominance d'une structure de type nitrure dans ce film. Cette bande est accompagnée d'une contribution significative de Si-O-Si à 1050 cm^{-1} , légèrement décalée en raison des interactions avec l'environnement nitruré. Une faible contribution de Si-O-C est également présente. Un épaulement autour de 1250 cm^{-1} correspond cette fois au mode LO_3 de Si-O-Si. Dans la seconde partie du spectre, on observe une bande N-H à 3200 cm^{-1} , tandis que les bandes de l'eau et des silanols sont absentes. Une très légère contribution de CH_3 et C-H est également détectée. Le film PVD B combine les caractéristiques des deux précédents, avec des bandes de Si-C, Si-N, un mélange de Si- CH_2 -Si et N-Si-O, ainsi que les modes TO_3 et LO_3 du Si-O-Si, en plus d'une petite bande Si- CH_3 à 1250 cm^{-1} . Dans la région des hautes fréquences, on retrouve les vibrations de C-H, CH_3 , N-H, H_2O et Si-OH.

En comparant les trois films, on voit bien que le film PVD A présente les bandes C-H et CH_3 les plus intenses, suivi du PVD B, tandis que le PVD C affiche des intensités très faibles. Ceci montre bien que les atomes d'hydrogène sont principalement incorporés avec le carbone. En revanche, le PVD B montre les bandes N-H et H_2O les plus marquées. La bande de silanol, présente uniquement dans les PVD A et B, reste très faible dans les deux cas. Enfin, il est important de noter que des vibrations de Si-H apparaissent à 610 et 2150 cm^{-1} pour les trois films.

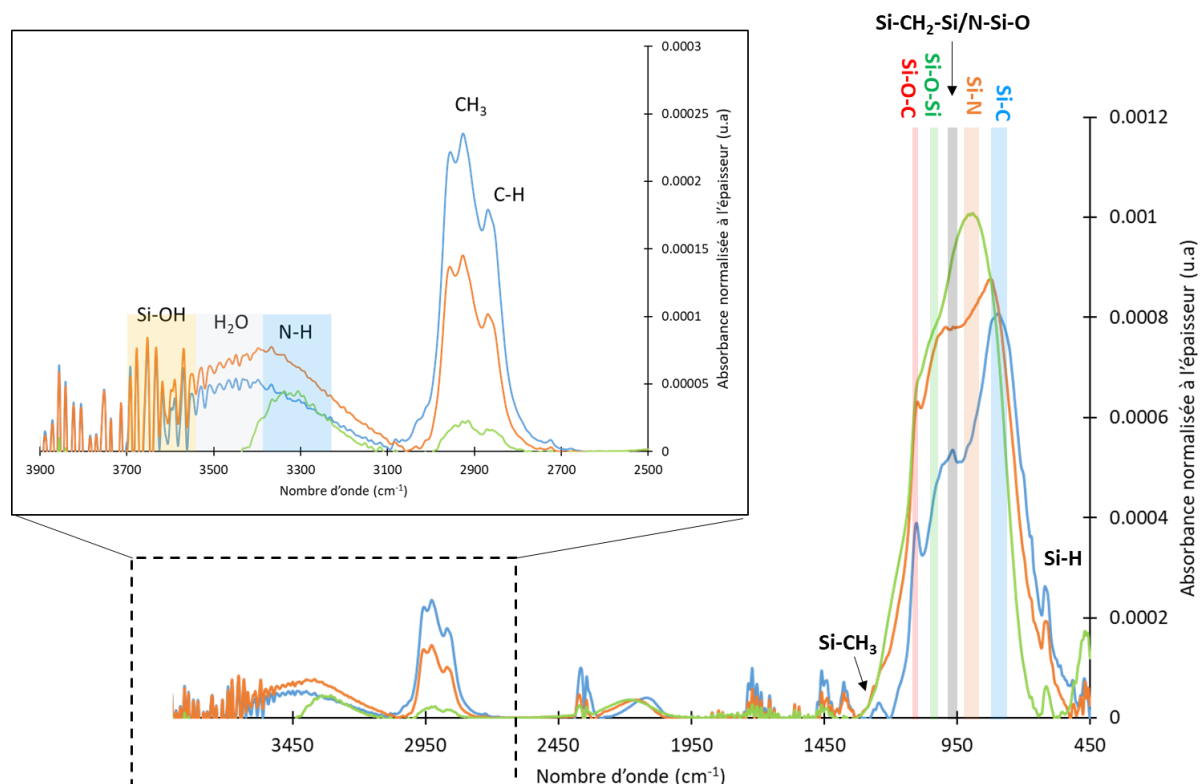


Figure V. 2 : Spectres FTIR des trois films sains PVDA (spectre bleu), PVD B (spectre orange) et PVD C (spectre vert)

V.2.3 Etat de surface

D'un point de vue morphologique, les trois films présentent des surfaces remarquablement lisses, avec des rugosités très faibles (bien que supérieures à celles des dépôts CVD décrits dans les chapitres III et IV), comme le révèlent les images obtenues par AFM, illustrées à la figure V.3. Les valeurs de rugosité moyenne quadratique (RMS) sont non seulement faibles, mais également très proches entre elles, soulignant une homogénéité dans la texture de surface des films. En effet, pour le film PVD A, la rugosité RMS est de $1,8 \pm 0,1$ nm, tandis que pour le film PVD B, elle s'élève à $1,9 \pm 0,1$ nm, et pour le film PVD C, elle atteint une valeur légèrement plus élevée de $2,1 \pm 0,1$ nm. Ces valeurs témoignent de la qualité et de la régularité des dépôts obtenus, indépendamment des différences de composition chimique entre les films.

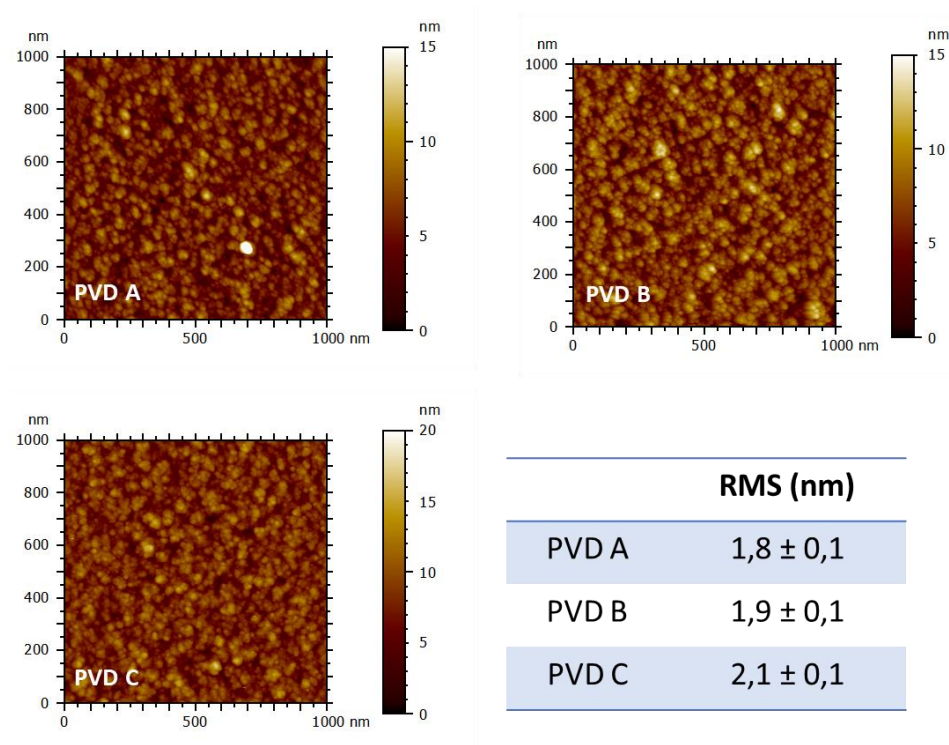


Figure V. 3 : Images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ des trois films PVD avec les valeurs RMS correspondantes

v.3. Processus d'altération

La même solution d'acide citrique ($\text{pH} = 8$) déjà décrite dans le chapitre IV a été utilisée dans cette étude. Chaque film a été immergé dans 100 ml de cette solution pendant une durée de 1 mois à 80°C . Le rapport S/V est approximativement égal à 3 m^{-1} . Dans cette étude, les films ont été directement plongés dans le pot en téflon, sans utiliser de support perforé, comme le montre la figure V.4. De ce fait, la face inférieure du film sera probablement partiellement protégée par le contact avec la base du pot et donc probablement moins exposée à la solution d'altération que la face supérieure. En raison de la disparité des conditions d'altération entre les deux faces, il est essentiel de procéder à une caractérisation post-altération sur les deux côtés. Ainsi, dans ce qui suit, les résultats d'altération seront présentés pour chacune des faces de chacun des films traités chimiquement.

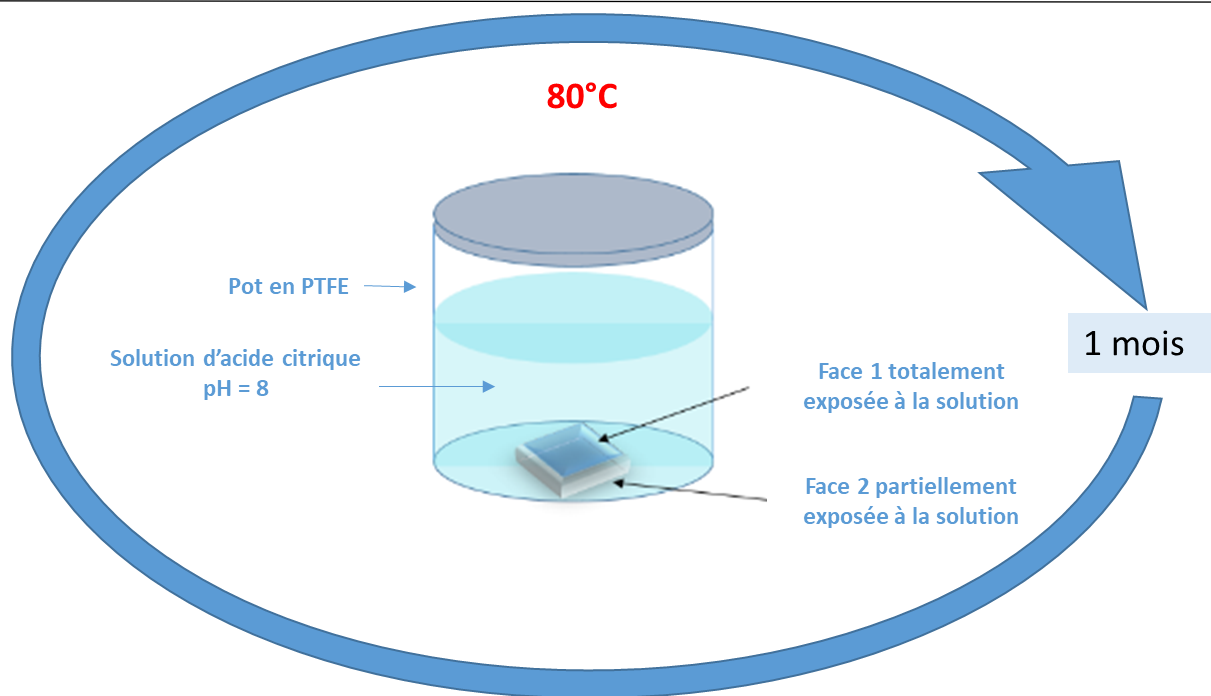


Figure V. 4 : Schéma de la configuration d'altération des films PVD A, PVD B, PVD C

v.4. Résultats

V.4.1 Caractérisation physico-chimique du PVD A après altération

Comme mentionné précédemment, dans ce chapitre, les deux faces des films altérés sont caractérisées individuellement. Concernant le film PVD A, la caractérisation par RBS révèle une légère perte d'épaisseur d'environ quelques dizaines de 10^{15} at/cm² sur la face 1, la plus exposée à la solution. Cette perte correspond à une réduction de quelques dizaines de nanomètres, si on suppose que le film a conservé la même densité. Aucune variation d'épaisseur n'a été détectée sur la face 2. Afin de vérifier cette diminution sur la face 1, une mesure d'épaisseur de la couche a été effectuée à l'aide de l'imagerie MEB sur une coupe transversale (Figure V. 5). Les résultats montrent que la couche est très uniforme en termes d'épaisseur sur les différentes zones observées, avec des valeurs variant entre 255 nm et 269 nm. Ces mesures confirment donc la perte d'épaisseur détectée par RBS. De plus, les images MEB révèlent que la couche conserve une excellente homogénéité, comme illustré par la figure V.5-a. Les cartographies EDX du silicium (V.5-b) et de l'oxygène (V.5-c) confirment que ces éléments restent distribués de manière très homogène sur toute la profondeur de la couche.

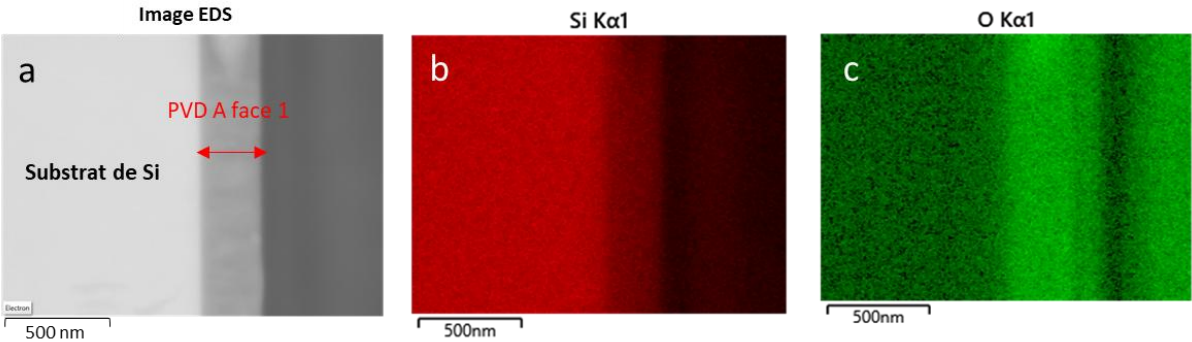


Figure V. 6 : (a) image MEB en mode BSE de la section du film PVD A altéré sur la face 1 et les cartographies élémentaires du Si (b) et O (c)

Le diagramme de la figure V.6 présente les compositions chimiques des deux faces du film PVD A : la face supérieure notée face 1 (représentée par les diagrammes oranges) et la face inférieure notée face 2 (illustrée par les diagrammes jaunes). Pour faciliter la comparaison, la composition chimique du film non altéré, c'est-à-dire dans son état initial, est également incluse dans le graphique sous forme de diagramme bleu.

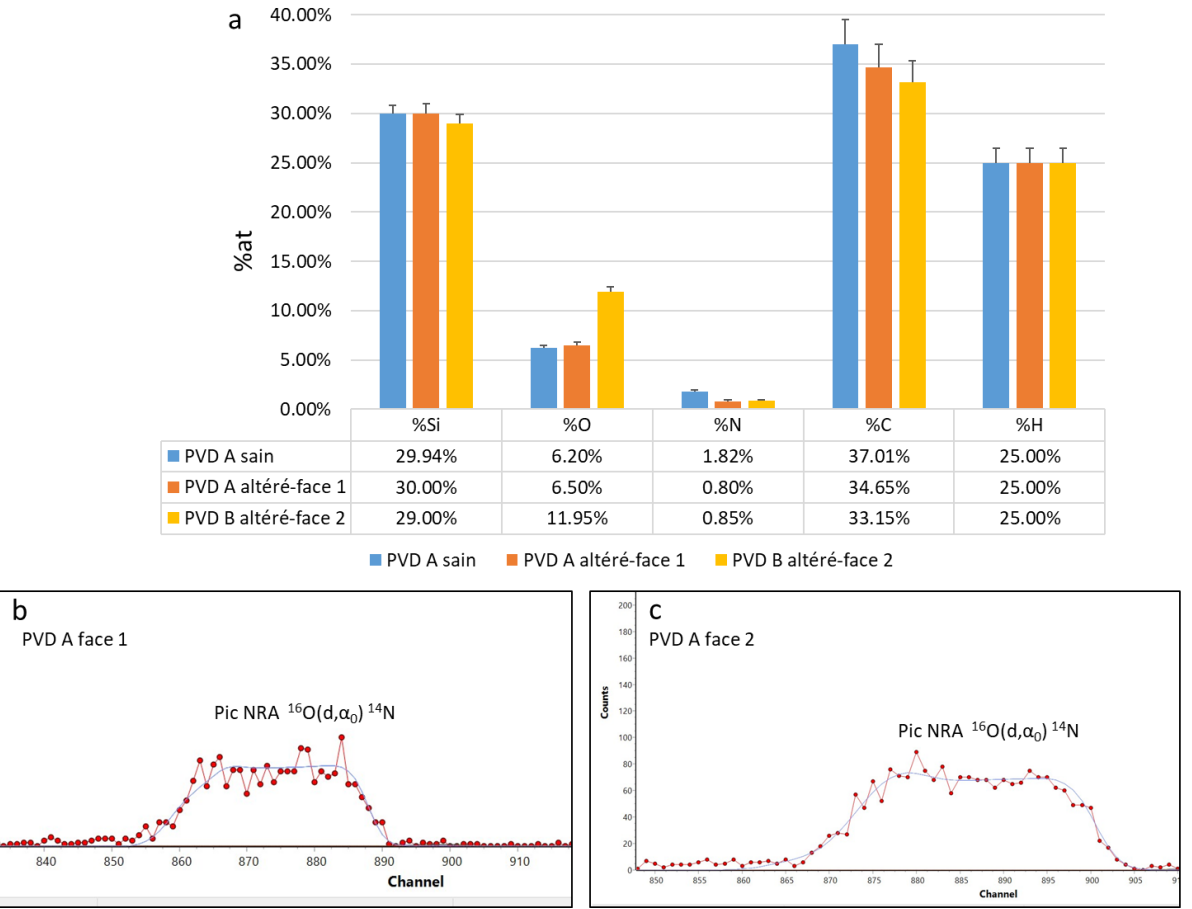


Figure V. 7 : (a) composition chimique du film PVD A à l'état initial (bleu), compositions de la face supérieure après altération (orange) et inférieure après altération (jaune) d'après l'analyse IBA. Les Pics NRA $^{16}\text{O}(d, \alpha_0)^{14}\text{N}$ des deux faces 1 (b) et 2 (c) après altération

Le diagramme sur la figure V.6-a montre clairement que le film a subi des changements de composition quelle que soit la face. Les deux couches suivent les mêmes tendances, mais celles-ci sont plus prononcées pour la face 2. On ne relève aucun changement au niveau du silicium qui conserve une concentration de 29 à 30%. De même pour l'oxygène sur la couche de la face 1, cependant il croît de $6,2 \pm 0,3\%$ à $11,9 \pm 0,5\%$ sur la couche de la deuxième face. L'azote a chuté à environ $0,8 \pm 0,5\%$ alors que le film sain contenait $1,8 \pm 0,2\%$. Le carbone à son tour est passé de $37,0 \pm 2,5$ à $34,7 \pm 2,3\%$ et $33,2 \pm 2,2\%$ respectivement pour la face 1 et 2. Enfin, l'hydrogène a augmenté légèrement de $23,5 \pm 1,4\%$ à $25,0 \pm 1,5\%$ pour les deux faces. Ainsi, en présence d'une légère perte d'épaisseur, la face 1 la plus exposée, garde une composition plus proche de la composition initiale que la face 2.

Il est important de noter que ces diagrammes de compositions chimiques des deux faces sont représentatifs de toute la profondeur de la couche, aucun gradient de concentration n'ayant été détecté lors des simulations des spectres IBA. Les pics NRA $^{16}\text{O}(\text{d},\alpha_0)^{14}\text{N}$ (figure V.6-b et c) ont une forme assez régulière avec un plateau bien défini, prouvant que malgré l'exposition à la solution aqueuse d'acide citrique, les deux faces gardent une homogénéité notable, en accord avec les cartographie EDX. Ceci prouve que le film de départ est très homogène et qu'on peut donc attendre une réactivité similaire quelle que soit la profondeur de la couche. L'inspection du spectre FTIR, du PVD A altéré, révèle de nombreuses modifications des environnements chimiques par rapport à l'état de départ comme le montre la figure V.7.

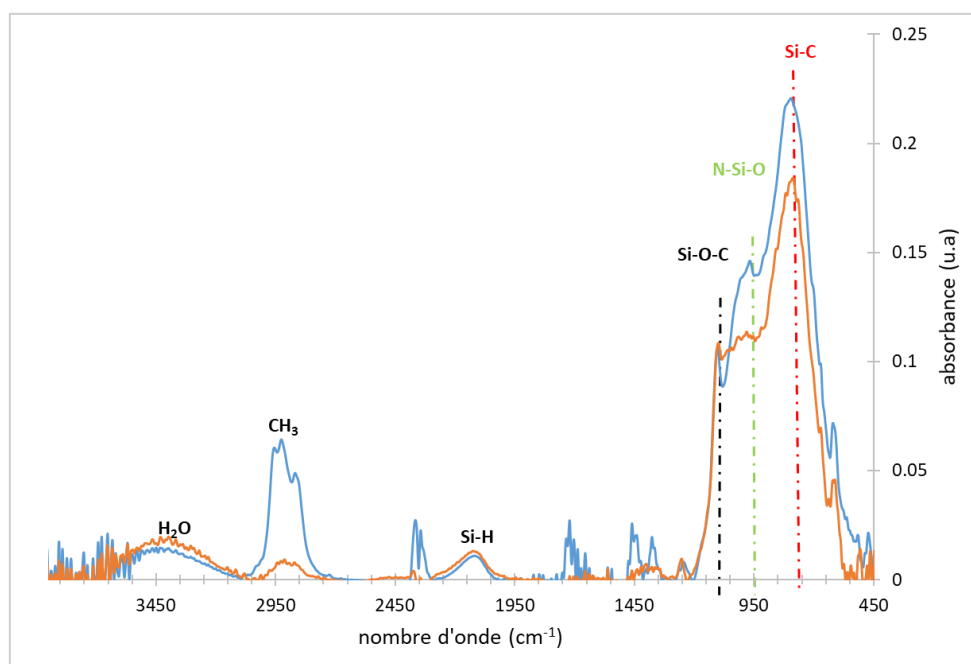


Figure V. 8 : spectres FTIR du PVD A avant (bleu) et après (orange) altération

La bande associée aux liaisons N-Si-O s'est nettement affaiblie, ce qui peut être attribué à la diminution du taux d'azote après l'exposition à la solution aqueuse. De manière similaire, la bande correspondant aux liaisons Si-C a également vu son intensité diminuer. Ceci est accompagné d'un changement particulièrement notable concernant la bande de CH_3 à 2950 cm^{-1} , qui a chuté de manière spectaculaire. Cela suggère que ces groupements méthyles ont été fortement attaqués par la solution, ce qui est cohérent avec la réduction de la concentration en carbone observée sur les deux faces. Si les groupements CH_3 sont liés à des atomes de silicium, leur élimination entraîne également une diminution de l'intensité de la bande Si-C, ce qui est effectivement le cas. Cette atténuation (SiC) est également en lien avec la réduction d'épaisseur du film, puisque le nombre de liaisons Si-C diminue avec l'épaisseur du matériau. La diminution spécifique de l'intensité de la bande des groupes méthyles, suggère que ces derniers sont probablement concentrés en surface et que le contact avec la solution, fait qu'ils sont attaqués en premier. En revanche, la bande Si-O-C semble avoir légèrement augmenté, probablement en raison de l'oxydation de la couche sur la face 2. Enfin, une légère intensification des bandes correspondant aux liaisons Si-H et H_2O a été constatée, cohérente avec l'augmentation minime de la concentration en hydrogène après altération. Ces observations prouvent que, malgré une exposition prolongée d'un mois à la solution aqueuse d'acide citrique, le film n'a pas subi de transformations chimiques et structurelles majeures. Le système global reste relativement inchangé, avec seulement des modifications mineures affectant les environnements chimiques les plus vulnérables à la corrosion, comme les groupements CH_3 . Ces groupements semblent avoir été partiellement éliminés, remplacés d'abord par des groupements hydroxyles (OH), ces derniers se condensent probablement entre eux par la suite (quand ils sont à proximité) avec formation de H_2O et repolymérisation. De plus, une légère libération d'azote a été constatée, traduisant l'altération des liaisons impliquant cet élément, probablement par des attaques nucléophiles sur des liaisons Si-N induisant la libération de NH_3 dans la solution. Toutefois, ces changements restent limités et n'affectent pas de manière significative la stabilité globale du film.

Bien que le film PVD A soit peu altéré, une différence de comportement est observée entre les deux faces, malgré leur similitude initiale. Cela semble être lié à la position du film dans le pot d'altération. En effet, la face 1, tournée vers le haut et donc complètement exposée à la solution, a subi une légère perte d'épaisseur. Toutefois, la composition de la couche après traitement demeure proche de sa composition initiale, en particulier en ce qui concerne le taux d'oxygène. En revanche, la face 2, mieux protégée par la base du contenant en téflon, n'a pas perdu d'épaisseur, mais son taux d'oxygène a presque doublé sur toute sa profondeur (figure V-6-c). Pour la face 1, il est probable qu'une oxydation rapide et intense a affecté la surface externe, créant une fine couche superficielle fortement altérée, qui a rapidement été dissoute dans la solution. Cela a conduit à l'exposition d'une nouvelle couche

beaucoup plus inerte et donc faiblement altérée. Quant à la face 2, son exposition plus limitée à la solution a engendré un mécanisme d'altération similaire, mais avec une cinétique différente. Au lieu d'une altération rapide de la surface externe, les agents altérants de la solution ont pénétré progressivement et de manière plus prononcée à travers la couche, entraînant une modification de la composition, aussi bien en surface qu'en profondeur, mais sans dissolution perceptible de matière dans la solution. Il s'agit donc essentiellement d'une question de cinétique : une exposition prolongée dans ces conditions pourrait éventuellement conduire à une dissolution de la couche comme dans le cas de la face 1.

D'un point de vue des propriétés mécaniques, les deux faces du film mince altéré ont été caractérisées. Tout d'abord, pour la dureté, les valeurs mesurées pour les faces 1 et 2 du film altéré sont respectivement de $8,8 \pm 0,4$ GPa et $9,0 \pm 0,4$ GPa, comparables à celle du film sain qui affiche une dureté de $9,0 \pm 0,6$ GPa. Cela indique clairement que l'altération n'a pas affecté la dureté du film. Cette stabilité s'explique par le fait que, même après altération, la composition chimique du film reste dominée par un système SiOCN très riche en carbone et pauvre en azote et oxygène, ce qui conserve sa résistance mécanique vis-à-vis de la déformation et donc sa dureté. Cependant, en ce qui concerne le module d'Young, des changements plus notables ont été constatés. Avant altération, le film sain présentait un module de $104,5 \pm 1,3$ GPa, tandis qu'après altération, les valeurs pour les faces 1 et 2 ont diminué pour atteindre respectivement $95,9 \pm 2,3$ GPa et $91,8 \pm 3,0$ GPa, soit une perte relative maximale de 12% (face 2). Cette réduction du module d'Young indique une légère baisse de la rigidité élastique du matériau. Ce phénomène peut être attribué à plusieurs facteurs liés à l'altération. D'une part, bien que la composition chimique du film ne change pas de manière radicale, il est probable que des modifications subtiles de la structure atomique ou de la microstructure aient eu lieu. En effet, la diffusion de l'oxygène dans la profondeur du film (face 2 en particulier) se produit en rompant des liaisons pontantes (principalement les Si-N ou Si-O-Si), créant des défauts et des terminaisons dans le réseau qui réduisent ainsi la rigidité du matériau. Cela peut s'accompagner du développement d'une porosité qui contribue aussi à cette diminution du module d'Young. Ce contraste entre la stabilité de la dureté et la variation du module d'Young met en lumière l'importance de la structure interne du film dans la détermination de ses propriétés mécaniques. Tandis que la composition chimique globale qui est riche en carbone assure la conservation de la dureté, les réarrangements chimiques dus à la dégradation de la structure se répercutent plus significativement sur la rigidité élastique.

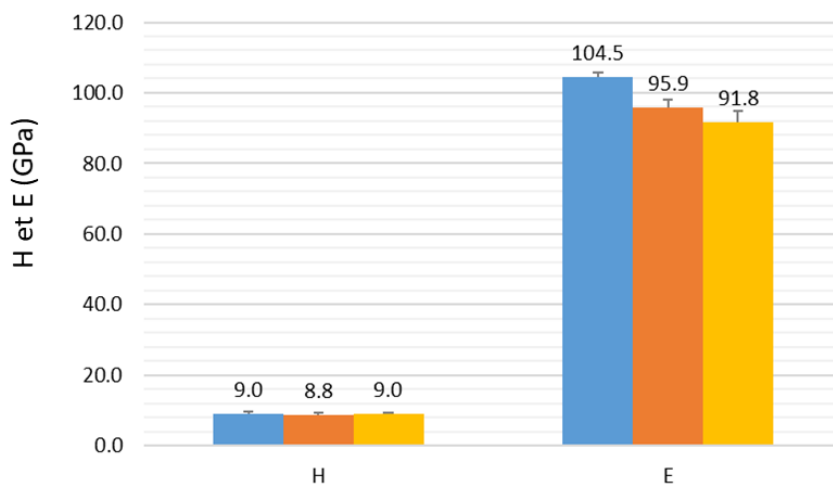


Figure V. 9 : dureté et module d'Young du PVD A sain (bleu) et altéré pour les deux faces, 1 (orange) et 2 (jaune)

V.4.2 Caractérisation physico-chimique du PVD B après altération

Comme pour le PVD A, une légère perte d'épaisseur a été mise en évidence lors de la simulation du spectre RBS enregistré sur la face 1 du film. On a donc suivi le même raisonnement que pour le film A et observé au MEB une coupe transversale complétée par des analyses par cartographie EDX pour avoir une estimation de cette perte d'épaisseur en nm, et observer la microstructure de la couche en profondeur après l'altération (figure V.9).

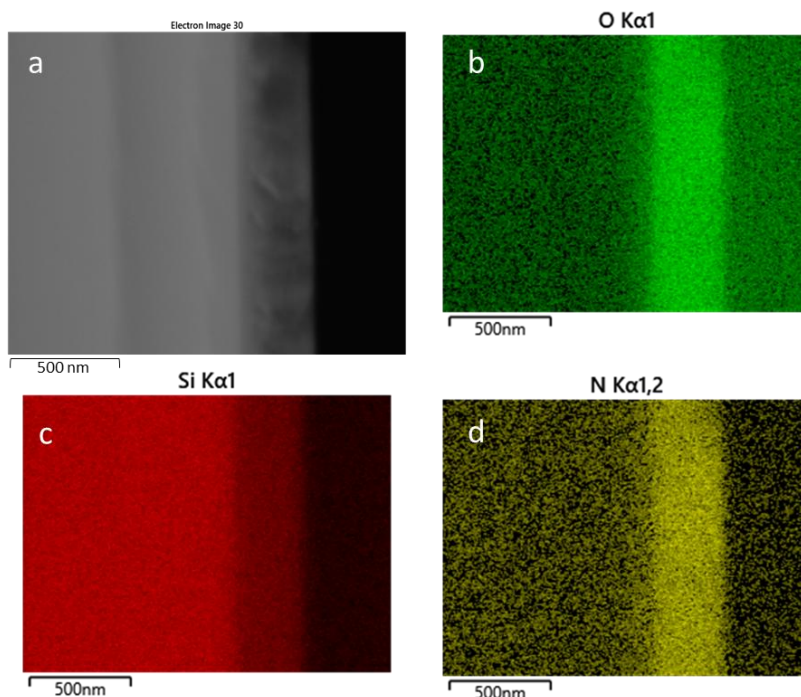


Figure V. 10 : (a) image MEB en mode BSE d'une coupe transversale, et cartographies EDX des éléments O(b), Si (c) et N (d), pour la face 1 du film PVD B altéré

Le PVD B face 1 garde une couche d'épaisseur très régulière avec des bords très nets dont l'épaisseur varie entre 294 et 314 nm sur les régions observées, soit l'équivalent de pertes d'épaisseur entre 23 et 3 nm, si on suppose que le film a initialement une épaisseur homogène de 317 nm. Les éléments Si, C et O sont distribués dans toute la profondeur de façon très uniforme et aucun contraste chimique n'est repéré. Ceci atteste de la bonne tenue du PVD B à l'attaque de la solution aqueuse.

L'analyse chimique des deux faces du film révèle des tendances similaires en termes de modifications de composition, comme le montre le graphe V.10.

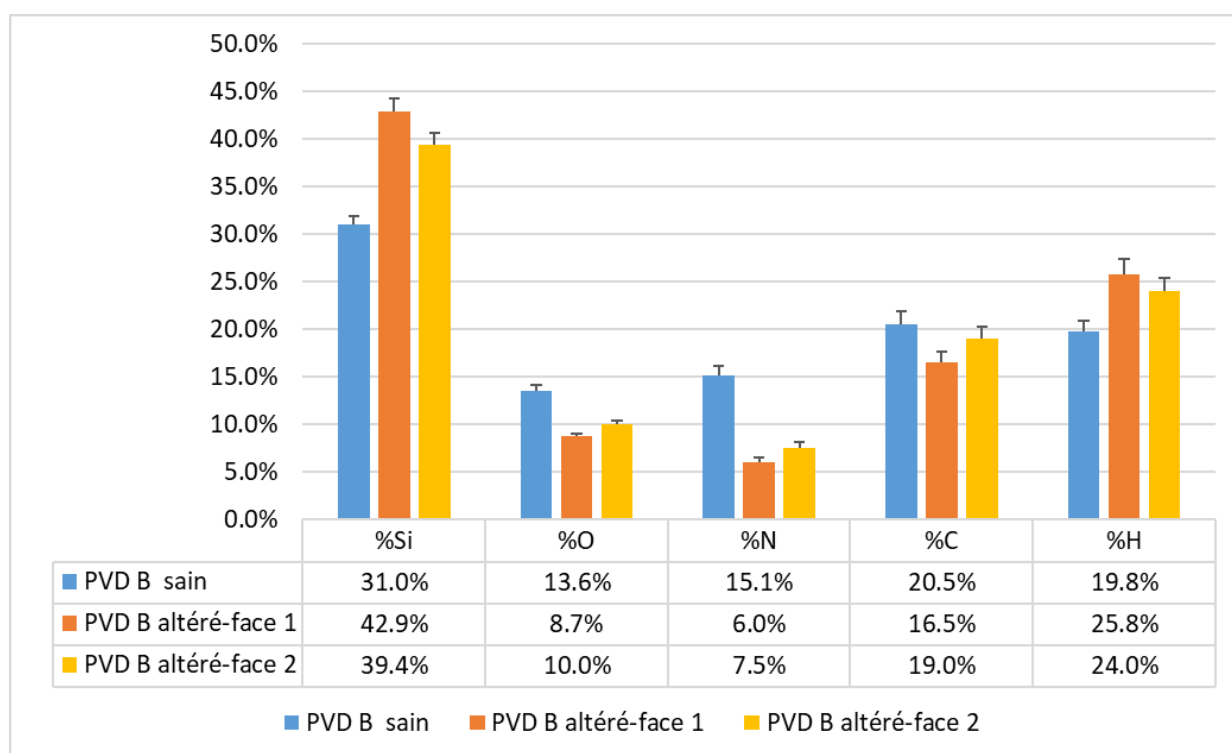


Figure V. 11 : composition chimique du film PVD B à l'état initial (bleu), composition de la face supérieure altérée (orange) et inférieure altérée (jaune).

Cela suggère que le mécanisme d'altération est identique des deux côtés, avec pour seule différence la vitesse à laquelle ces modifications se produisent. Cela nous laisse penser que la face 2 est représentative d'un état intermédiaire d'altération, que la face 1 a déjà dépassé.

Ainsi, les deux faces montrent une diminution de la concentration en carbone, avec une baisse plus marquée sur la face 1. La comparaison des spectres FT-IR avant et après l'altération (figure V.11), indique que ce sont principalement des groupements méthyles CH_3 qui se sont dissociés du matériau (chute de l'intensité de la bande vers 2950 cm^{-1}). Parallèlement, la concentration en azote a chuté de plus de la moitié (figure V.10), soulignant une perte significative de cet élément dans le film. Un autre résultat inattendu concerne la concentration en oxygène. Bien que l'on s'attendait à une augmentation

en raison d'une possible oxydation via l'hydrolyse par les OH^- de la solution, la teneur en oxygène a en réalité considérablement diminué. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence initiale d'environnements SiO_4 , ou majoritairement dominés par des atomes d'oxygène, qui subissent une hydrolyse progressive et finissent par se dissocier entièrement du film (mécanisme 1). Il est également possible que l'altération privilégie les groupements du réseau initialement les moins liés, ce qui limite l'intégration de nouveaux atomes d'oxygène pendant la progression du front d'altération. Par exemple, lorsqu'un atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène pontants, il faut quatre OH^- pour libérer une molécule de H_4SiO_4 dans la solution. Dans ce cas, quatre atomes d'oxygène sont incorporés, et quatre sont éliminés, ce qui maintient la concentration d'oxygène inchangée. En revanche, si ce même atome de silicium est lié à un seul oxygène pontant et à trois oxygènes non pontants, un seul ion OH^- entrant suffit pour libérer X_nSiO_4 , (où X peut être une terminaison liée aux oxygènes non pontants comme des CH_3 , H...) éliminant ainsi quatre atomes d'oxygène. Cela entraîne alors une diminution significative de la quantité d'oxygène dans la structure (mécanisme 2). Ces processus, qu'ils agissent de manière indépendante ou combinée, contribuent à une réduction substantielle de la teneur en oxygène. Ainsi, ces deux mécanismes impliquent généralement un atome de silicium par tétraèdre, constitué de quatre sommets occupés principalement par des atomes d'oxygène, d'azote, des H ou des CH_3 , ce qui contribue à une augmentation apparente de la concentration en silicium. Toutefois, cela ne traduit pas une augmentation absolue du nombre d'atomes de silicium, mais plutôt une réorganisation chimique dans laquelle la proportion relative de silicium devient plus importante. Cette hypothèse est soutenue par la corrélation entre les pertes en azote, carbone et oxygène, et l'augmentation de la concentration en silicium. En effet, en partant d'une composition initiale similaire pour les deux faces ($31,0 \pm 0,9$ at% de Si ; $13,6 \pm 0,5$ at% de O ; $15,1 \pm 1,1$ at% de N ; $20,5 \pm 1,4$ at% de C ; et $19,8 \pm 1,2$ at% de H), les résultats montrent que sur la face 2, on a observé une diminution relative de 26 %, 50 % et 7 % respectivement pour l'oxygène, l'azote et le carbone, accompagnée d'une augmentation de 27 % de la concentration en silicium. En comparaison, la face 1, qui a subi des variations plus marquées, enregistre des baisses plus prononcées de 36 %, 60 % et 20 % pour O, N et C respectivement, et une augmentation plus importante de 38 % de la concentration en silicium. Ces observations montrent clairement que les variations des concentrations atomiques des différents éléments sont provoquées par un mécanisme d'altération qu'on doit appréhender dans sa globalité.

Enfin, une hausse de la teneur en eau et N-H dans le dépôt a été observée, comme en témoigne la bande centrée à 3450 cm^{-1} sur le spectre FTIR. Cette augmentation est confortée par les résultats obtenus par ERDA, qui montrent une élévation de la concentration d'hydrogène de $19,8 \pm 1,2$ % à $24,0 \pm 1,4$ % pour la face 2 et $25,8 \pm 1,4$ % pour la face 1.

Le spectre dans la région située entre 600 et 1300 cm^{-1} présente de nombreuses bandes vibrationnelles, rendant son interprétation particulièrement complexe. Une tentative de déconvolution a été réalisée et est présentée dans l'annexe 7. Cependant, il est possible que cette déconvolution ne prenne pas en compte toutes les bandes présentes dans cette région. Pour cette raison, aucune interprétation spécifique ne sera discutée dans ce chapitre.

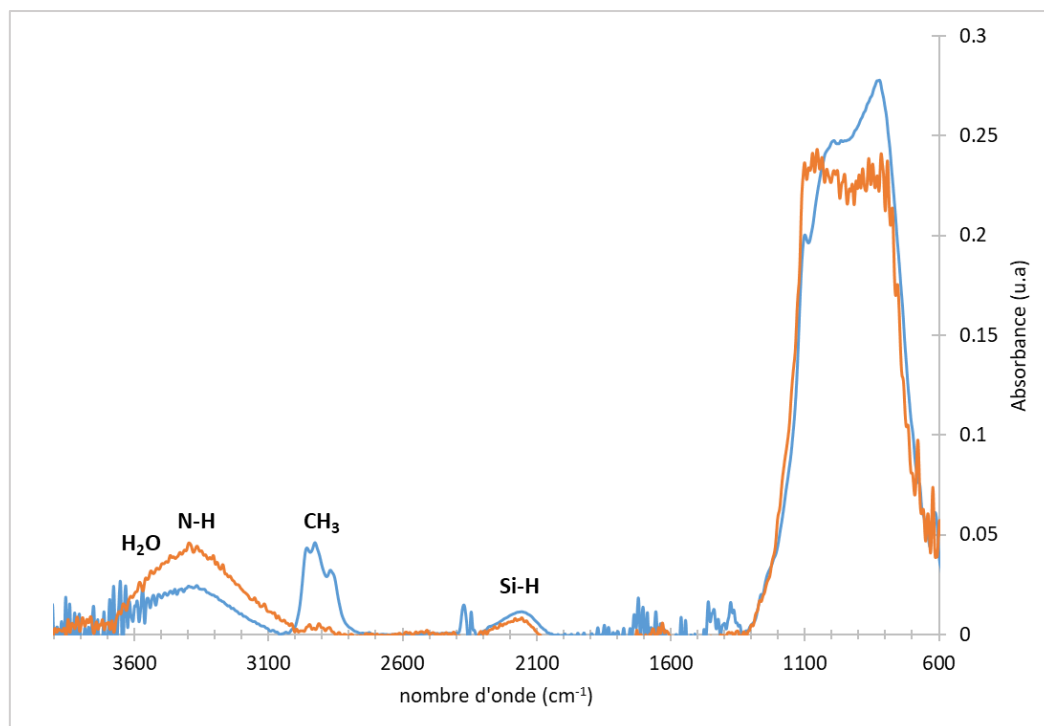


Figure V. 12 : Spectres FT-IR du PVD B avant (bleu) et après (orange) altération

Les caractérisations mécaniques après altération n'étaient concluantes que sur la face 2 du film et n'ont pas révélé de changements sur la dureté qui reste fixe à $8,2 \pm 0,3$ GPa. Par contre, le module d'Young subit une légère baisse en passant de $103,2 \pm 1,4$ GPa à $98,2 \pm 3,4$ GPa. En effet, lors de l'analyse de la face 1, l'échantillon s'est brisé en deux, rendant sa taille insuffisante pour un montage correct sur la machine. Toutes les tentatives de caractérisation ont échoué, et les courbes obtenues se sont révélées inexploitable, comme le montre la figure V.12.

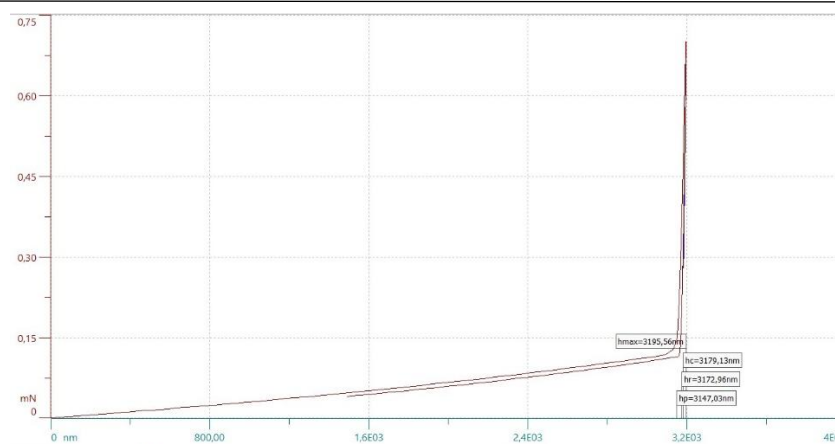


Figure V. 13 : courbe d'évolution de la charge (mN) en fonction de la profondeur d'indentation (nm) du film PVD B altéré-face 1

En ce qui concerne la face 2, les changements des propriétés mécaniques sont similaires à ceux identifiés pour le PVD A, malgré la différence entre les deux systèmes. Le module d'Young manifeste à nouveau ici sa sensibilité à la rigidité du réseau et au développement de défauts et de porosités dans la structure.

V.4.3 Caractérisation physico-chimique du PVD C après altération

Avec le film PVD C, on bascule sur un autre extrême, avec un oxycarbonitrure de silicium très enrichi en azote ($27,8 \pm 1,9\%$) avec en contrepartie, une présence très faible du carbone ($4,0 \pm 0,3\%$). Le film contient aussi une concentration d'oxygène de $15,9 \pm 0,6\%$. C'est d'ailleurs la concentration d'oxygène la plus élevée enregistrée parmi les trois films de cette étude. On admet que cet élément provient d'une oxydation qui se produit en partie lors du dépôt du film puis se poursuit lors de son exposition à l'air pour se stabiliser 15 jours après. Le fait que ce film enregistre le taux d'oxygène le plus élevé parmi les trois films, représente en soi, une première réponse sur l'aptitude à s'oxyder entre un système riche en carbone (PVD A avec seulement $6,2 \pm 0,3\%$ d'O après stabilisation) et un système riche en azote (PVD C). Ce mécanisme nécessite cependant d'être approfondi.

Après l'expérience d'altération dans la solution d'acide citrique, une inspection visuelle du film PVD C a révélé la disparition totale de la face supérieure 1, comme illustré par les photos présentées figure V.13. Cette élimination complète indique une altération sévère de cette face, qui a donc été dégradée puis dissoute dans la solution. En revanche, sur la face 2, une couche de dépôt est encore visible, bien que manifestement très endommagée par l'attaque chimique. On observe des variations de couleur marquées : la surface est plus claire sur les bords, tandis qu'elle devient progressivement plus foncée à mesure que l'on se rapproche du centre, (figure V.13-b). Ces différences de couleur suggèrent un mécanisme d'altération progressif, dans lequel les bords, probablement plus exposés, sont les

premiers à être attaqués par la solution. Le centre, protégé par la base du pot en téflon, résiste initialement à l'altération, mais celle-ci semble diffuser de manière radiale, progressant des bords où le substrat de silicium apparaît quasi nu, vers le cœur de la surface, renforçant l'idée d'une attaque périphérique qui gagne progressivement le centre.

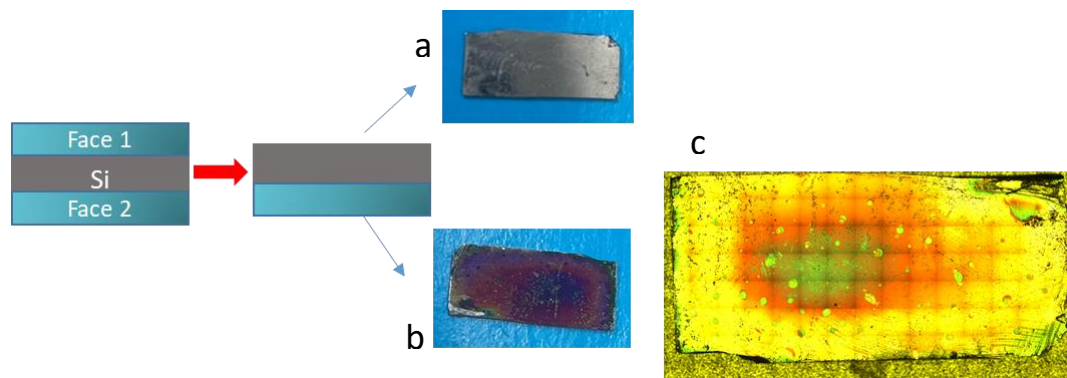


Figure V. 14 : Altération du film PVD C : photos des deux faces du film PVD C à sa sortie de la solution, (a) face 1, (b) face 2. (c) Image de la face 2 prise par microscope optique

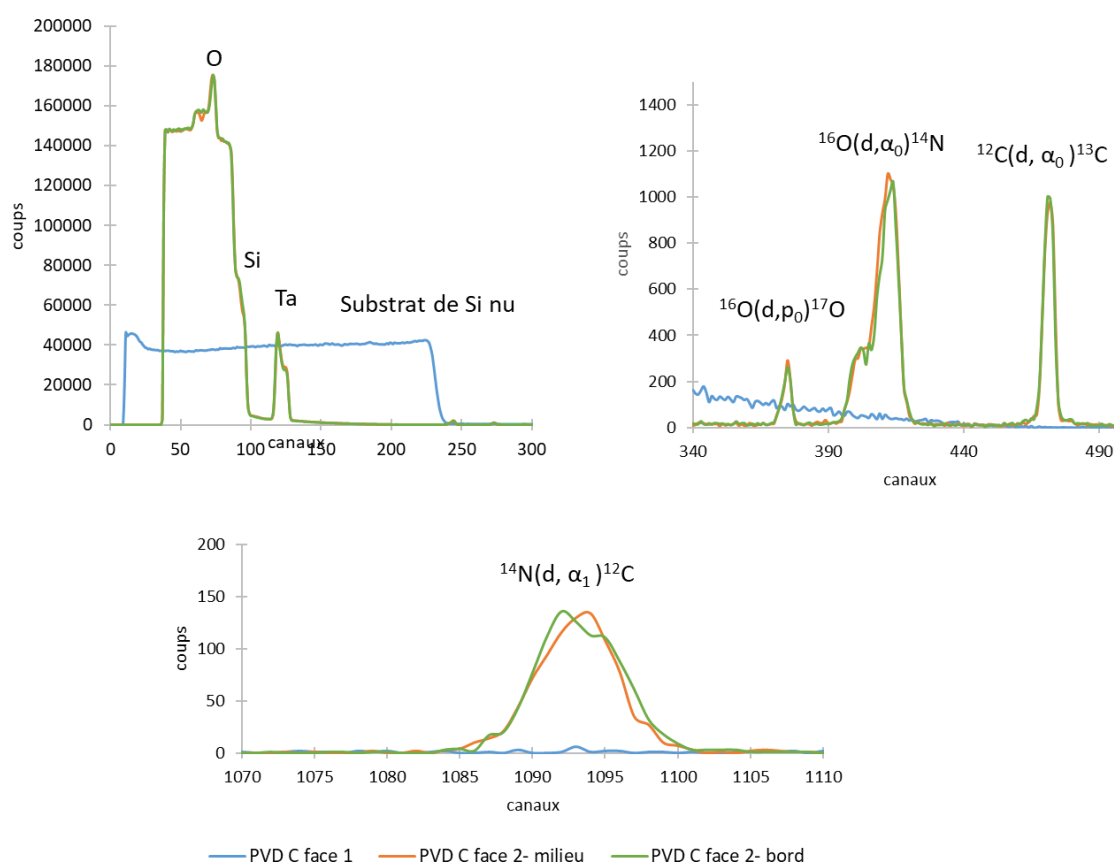


Figure V. 15 : Différents pics du spectre NRA du PVD C altéré collecté sur la face 1 (spectre bleu) et sur deux points de la face 2, au milieu (spectre orange) et au bord (spectre vert). (Charge =100 μ C)

L'inspection des spectres NRA de la face 1 (spectre bleu), confirme l'absence totale de dépôt. Tous les pics caractéristiques du film sont absents. Seul le plateau RBS correspondant au substrat de silicium préservé a pu être détecté. Deux points ont été sondés sur la face 2, un sur le bord (région jaune de la figure V.13 c) et un deuxième au milieu (région verte de la figure V.13 c). Les deux spectres sont très comparables et se superposent parfaitement au niveau de tous les pics. Compte-tenu de ces résultats, toutes les caractérisations du PVD C exposées dans ce qui suit ne concerneront que la face 2.

L'image MEB de la face 2, ainsi que les cartographies EDX des éléments Si, O et N en coupe transversale, présentées figure V.15, révèlent une inhomogénéité marquée de la couche. En effet, sur la figure V.15-a, celle-ci apparaît divisée en deux parties distinctes, avec un contraste net et une interface clairement définie. La couche externe, plus sombre, contraste visiblement avec la couche interne juxtaposée au substrat de silicium, suggérant ainsi une différence probable de composition. Les mesures directes des épaisseurs montrent que la couche externe varie entre 193 et 184 nm, tandis que la couche interne se situe entre 164,8 et 166,7 nm, pour une épaisseur totale comprise entre 368,4 et 370,1 nm dans les zones observées au MEB. On peut en déduire une perte d'épaisseur d'environ 66 nm par rapport au film initial, sans compter la réduction de 434 nm observée sur la face 1.

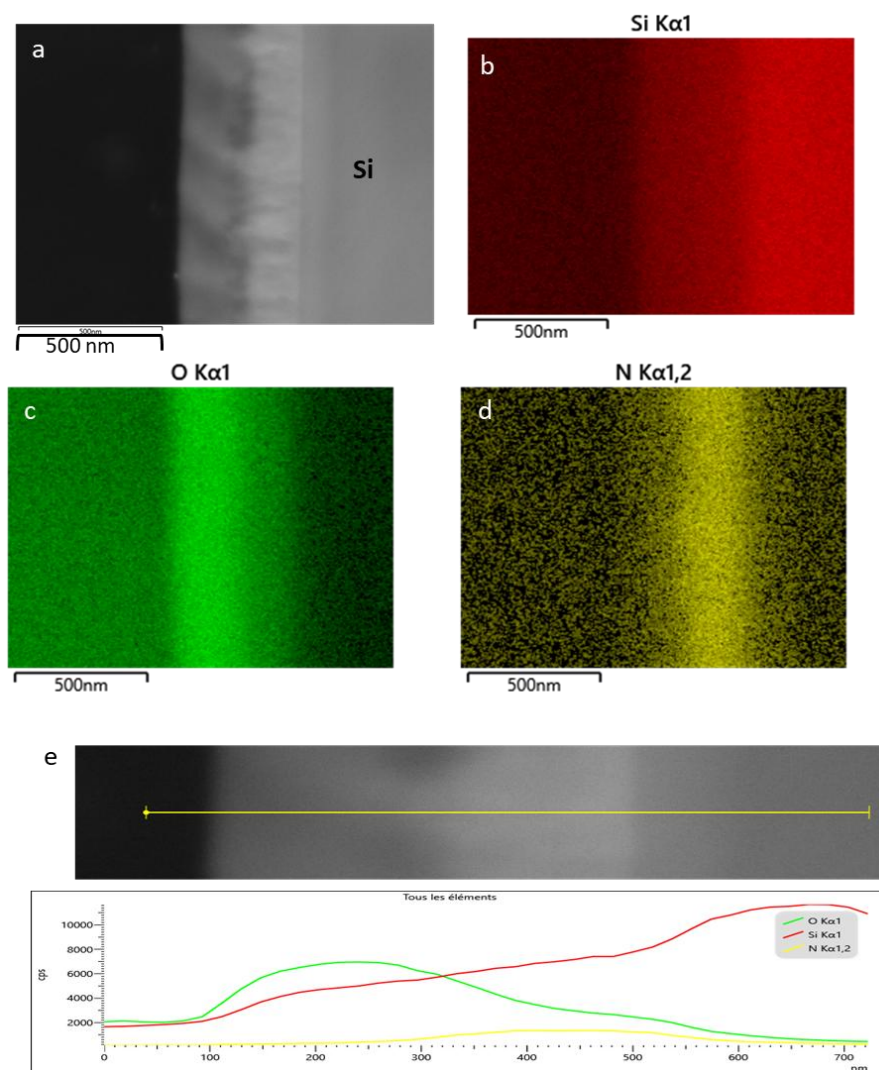


Figure V. 16 : (a) image MEB en coupe transversale de la face 2 du PVD C altéré. Cartographies EDX en Si (b), O (c) et N (d). (e) profils EDX de concentration des éléments Si, O et N de la même couche.

Les cartographies élémentaires EDX confirment cette inhomogénéité, révélant que la couche externe est nettement enrichie en oxygène, tandis que la couche interne présente une concentration plus élevée en azote. Le profil EDX (figure V.15-e) illustre clairement ces variations, montrant également une augmentation progressive de la teneur en silicium à mesure que l'on pénètre en profondeur dans la couche.

Les analyses IBA confirment la présence de deux sous-couches aux compositions très différentes, comme l'illustrent les profils de concentration des divers éléments, marquant la progression des profils de diffusion liés à l'altération (figure V.16-a). En cohérence avec les observations MEB-EDX, la couche externe, plus épaisse, est fortement oxydée, avec une concentration moyenne en oxygène de $49,3 \pm 1,9\%$, soit presque le double de la concentration initiale. En revanche, les concentrations en silicium et en azote ont chuté à $24,3 \pm 0,8\%$ et $9,3 \pm 0,9\%$ respectivement, bien inférieures aux valeurs initiales de

45,2 ± 1,3% pour le silicium et 27,8 ± 1,9% pour l'azote. Le taux de carbone subit également une baisse relative de 18%. Cette couche externe s'enrichit également en hydrogène, qui atteint 13,3 ± 0,8%, soit une augmentation de 3,5% par rapport à son état initial. Sous cette couche oxydée, une fine couche intermédiaire apparaît, où l'oxygène et l'hydrogène diminuent progressivement, tandis que les concentrations en azote et en silicium augmentent pour atteindre un palier stable, correspondant à la couche interne. Cette dernière conserve une composition élémentaire très proche de celle d'origine, avec une légère oxydation.

Le spectre FT-IR du film PVD C altéré, comparé au film sain (figure V.17), met en évidence la forte perte d'épaisseur du dépôt avec une réduction de la surface de la bande principale à 1000 cm⁻¹ cohérente avec la perte d'épaisseur déduite des analyses MEB et IBA, de l'ordre de 60%. On peut également observer un basculement d'un système SiOCN riche en azote vers une structure majoritairement oxydée. Ce changement est marqué par la chute brutale de la bande SiN, provoquée à la fois par la dissolution complète de la couche sur la face 1 et par l'oxydation avancée de la face 2. Cette oxydation est clairement visible à travers l'intensification de la bande TO3, ainsi que l'apparition nette de sa composante longitudinale LO3 vers 1222 cm⁻¹. De plus, la disparition des bandes SiH à 2154 cm⁻¹ et CH₃ autour de 2900 cm⁻¹ suggère que ces groupements ont été fortement attaqués par la solution. Aux plus hautes fréquences, une intensification des bandes N-H et H₂O après l'altération indique que l'hydrogène a été incorporé principalement sous ces deux formes.

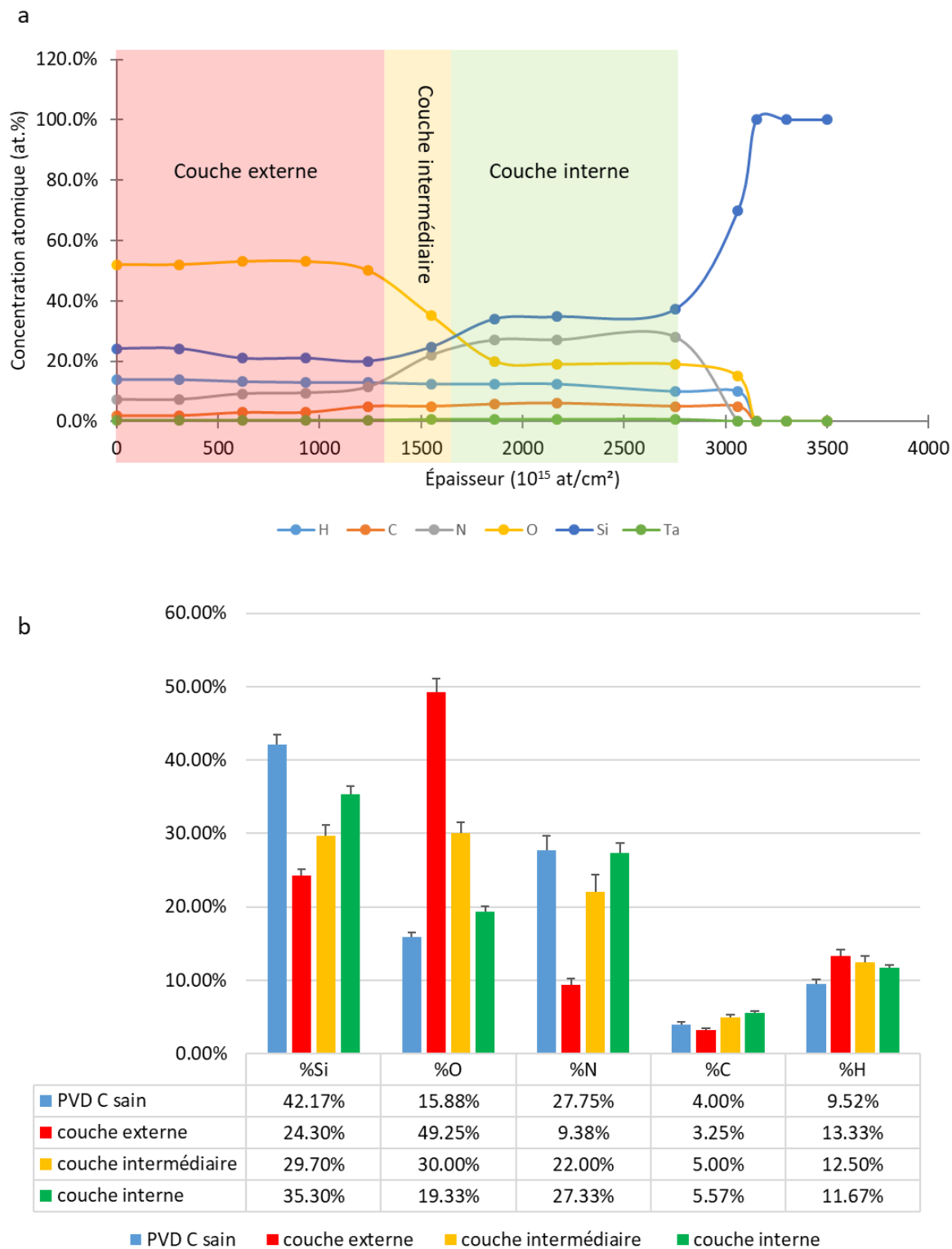


Figure V. 17 : (a) profils IBA de concentrations élémentaires de la face 2 du PVD C. (b) composition élémentaire du PVD C sain, et des sous couches de la face 2 du même film altéré : couche externe, intermédiaire et interne

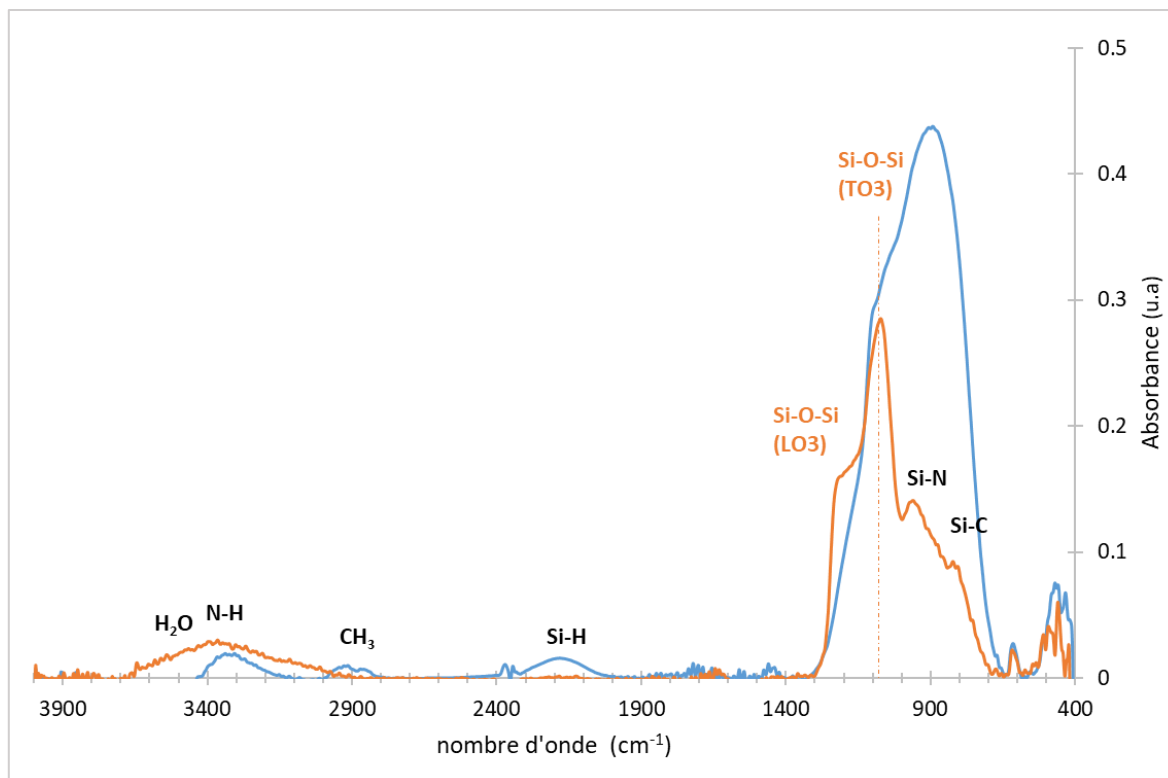


Figure V. 18 : spectres FT-IR du PVD C sain et PVD C altéré

Toutes ces caractérisations éclairent le mécanisme d'altération du film PVD C. L'oxydation semble débuter en surface, notamment au niveau des bords du film, puis progresse vers le centre. Ce processus d'altération repose sur l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si et Si-N-Si, générant des groupements Si-OH et N⁻. Ce dernier (N⁻), capture ensuite des protons pour former des liaisons N-H. L'absence de la bande Si-OH dans le spectre IR du PVD C altéré suggère que des réactions de recondensation entre les groupements Si-OH adjacents ont lieu, formant un réseau de silice (Si-O-Si) et emprisonnant des molécules d'eau dans les pores de ce réseau. L'oxydation diffuse alors progressivement en profondeur, formant peu à peu une couche oxydée et appauvrie en azote et carbone détruisant la structure saine du SiOCN. D'après les analyses IBA, le rapport O/Si passe ainsi d'environ 0,38 dans le film sain à 2,03 dans la couche externe altérée, soit un environnement qui tend vers celui de la silice.

Le même mécanisme peut expliquer la dissolution complète de la couche sur la face 1. Une oxydation plus rapide que sur la face 2 compte-tenu des échanges chimiques avec la solution non saturée, a pu entraîner la progression de la couche d'oxyde, rompant les liaisons Si-N et Si-O-Si jusqu'à atteindre l'interface film-substrat, transformant ainsi l'intégralité du dépôt en une couche d'oxyde fortement

hydratée, qui finit par se dissoudre dans la solution. D'un point de vue cinétique, les étapes d'oxydation-dissolution pourraient également être progressives et avancer peu à peu vers les couches saines, jusqu'à la disparition totale du dépôt.

Après exposition à la solution aqueuse, le film PVD C a subi une dégradation spectaculaire de ses propriétés mécaniques, avec une réduction significative du module d'Young, qui est passé de $116,0 \pm 1,6$ GPa à $68,3 \pm 0,9$ GPa. Cette valeur finale est typique d'un film de silice, dont le module d'élasticité avoisine généralement 64 à 75 GPa, ce qui correspond bien à la nouvelle composition de la face 2 du PVD C altéré désormais plus proche d'un oxyde de silicium que d'un oxycarbonitrure de silicium riche en azote. La nouvelle structure, marquée d'une part, par la perte d'une partie des liaisons Si-N et Si-C plus rigides que Si-O, et d'autre part, par la présence de défauts sous forme de porosités comme le suggère l'augmentation de l'intensité des pics H₂O et N-H sur le spectre FTIR, contribue fortement à la diminution de la rigidité et de la réticulation du réseau, ce qui affecte directement son élasticité, très sensible à ces caractéristiques structurales.

En parallèle, une chute dramatique de la dureté, de $8,6 \pm 0,2$ GPa à $2,8 \pm 0,1$ GPa, a été observée. Ce déclin, sans précédent dans le cadre des échantillons étudiés au cours de cette thèse, illustre l'ampleur de l'altération subie par le film PVD C. Cette perte de dureté est principalement due au remplacement massif de l'azote trivalent par de l'oxygène divalent, ce qui réduit le nombre de liaisons chimiques, diminue la densité d'empilement et affaiblit la réticulation du réseau. Toutefois, pour un film de silice standard, la dureté se situe généralement entre 7,2 et 4,5 GPa, en fonction de la qualité du réseau (chapitre III). La faible dureté mesurée ici indique donc que la couche oxydée formée est d'une très mauvaise qualité structurale. Cette dureté exceptionnellement basse ne résulte pas uniquement de l'oxydation du réseau, mais révèle également une dépolymérisation profonde du matériau, expliquant ainsi la perte dramatique de ses propriétés mécaniques.

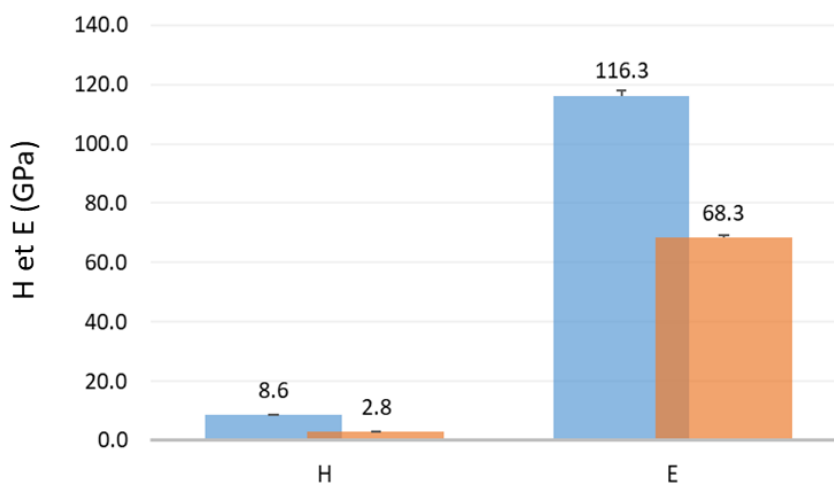


Figure V. 19 : dureté H et module d'Young (E) exprimés en GPa du film PVD C sain et altéré (face 2)

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la comparaison de trois films : le PVD A, riche en carbone avec de faibles concentrations en oxygène et en azote ; le PVD C, fortement enrichi en azote avec une présence notable d'oxygène et une faible teneur en carbone ; et le PVD B, se situant entre les deux avec des quantités comparables de C, N et O. Les analyses mises en œuvre révèlent des écarts importants en termes de résistance chimique et mécanique. D'un côté, les films PVD A et PVD B montrent une excellente résistance, n'enregistrant que de faibles pertes d'épaisseur sur la face 1, la plus exposée à la solution aqueuse. Ces pertes varient de quelques nanomètres pour le PVD A à quelques dizaines de nanomètres près pour le PVD B. Leurs structures et compositions, bien que légèrement altérées, restent proches de celles d'origine, et à la fin de l'altération, les films sont toujours représentatifs de leur système chimique de départ. Cela se traduit à l'échelle macroscopique par des valeurs de dureté inchangées, bien que les modules d'Young subissent une légère diminution en raison de subtils changements dans la composition, et la structure du réseau. Toutefois, ces valeurs restent représentatives d'un oxycarbonitride de silicium stable.

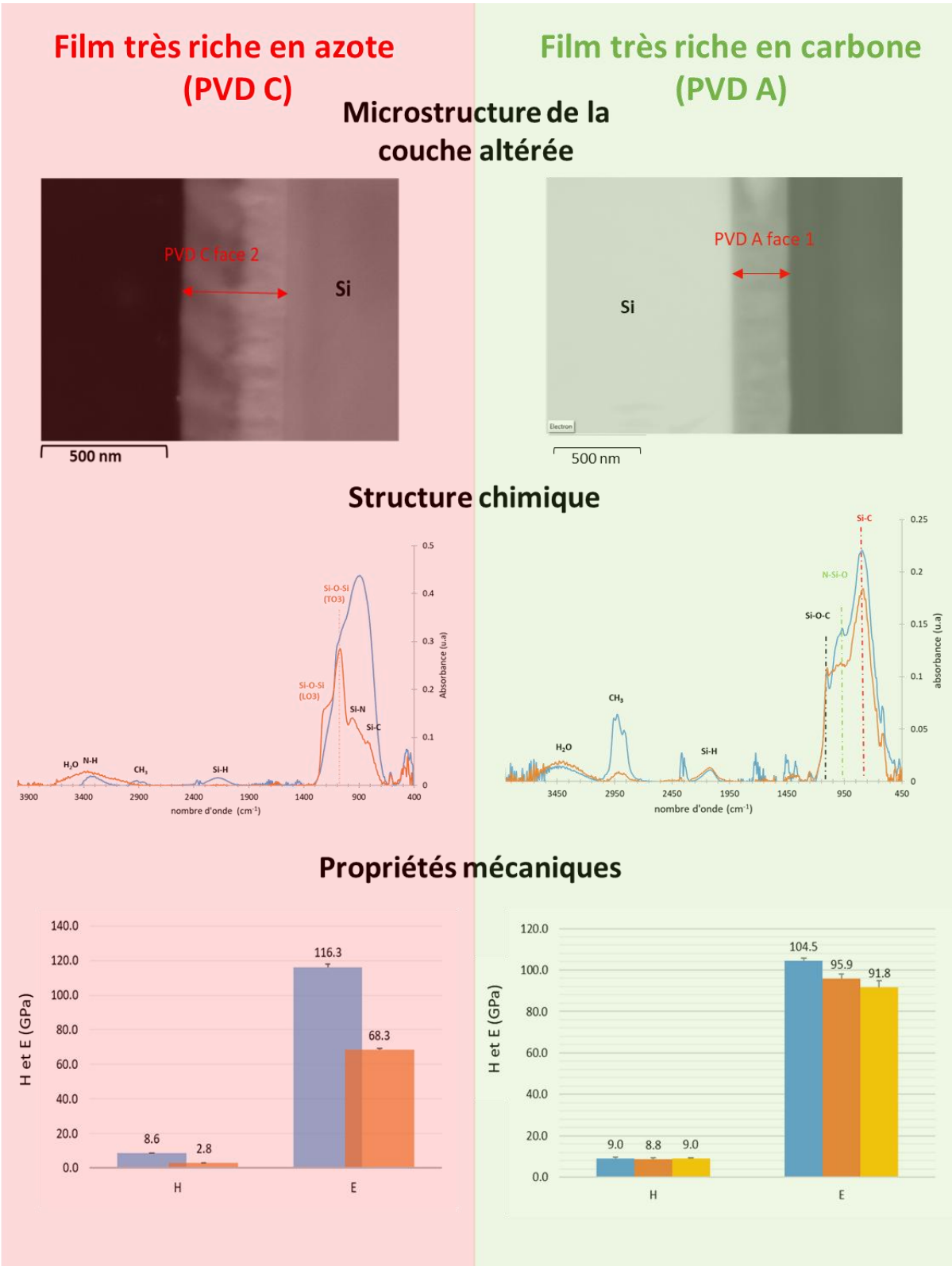
En revanche, le PVD C, bien que riche en azote (27,8 %at.), se montre beaucoup plus vulnérable d'un point de vue chimique et mécanique. Ce film a subi une perte drastique de 434 nm sur sa face 1 supérieure, soit la totalité de la couche déposée, et environ 66 nm sur sa face 2 inférieure, qui a en plus été considérablement modifiée. Une couche externe fortement oxydée d'environ 190 nm a été identifiée, sous laquelle se trouve une sous-couche relativement protégée, conservant une composition proche de celle d'origine. Cette couche restante, fortement modifiée par l'altération, présente des propriétés de dureté et d'élasticité typiques d'un oxyde de silicium fortement hydraté et

dépolymérisé, avec une qualité structurale nettement dégradée, ce qui atteste de la très faible tenue mécanique et chimique de cet échantillon.

Ces résultats démontrent clairement que le carbone joue un rôle beaucoup plus bénéfique et performant que l'azote dans la résistance chimique et mécanique des systèmes d'oxycarbonitrure de silicium. D'une part, la tétravalence du carbone contribue à la formation d'un réseau fortement réticulé avec des tailles d'espaces libres très limitées, freinant ainsi la diffusion des espèces altérantes provenant de la solution, y compris les molécules d'eau et les ions hydroxyles. D'autre part, les liaisons covalentes très fortes entre le carbone et le silicium confèrent au réseau une résistance accrue face aux ruptures par hydrolyse. Le processus d'attaque nucléophile des ions OH^- sur le pôle positif qu'est le silicium, entraînant la formation de groupes silanol (Si-OH), est largement inhibé par la présence de ces liaisons Si-C robustes. Ces deux caractéristiques font du carbone un élément plus performant que l'azote pour la protection contre la dégradation chimique et structurelle du réseau SiO_xNyC_z et la préservation de ses propriétés mécaniques. Il est important de noter que, dans ce type de systèmes, l'azote présente cependant un avantage certain par rapport à l'oxygène en tant que ligand, mais la supériorité du carbone par rapport aux deux autres éléments reste indiscutable.

L'analyse du comportement des films déposés par le même procédé et à la même température, ainsi que la comparaison des deux compositions extrêmes, PVD A et PVD C, confirment les hypothèses formulées dans le chapitre IV et répondent aux questions soulevées quant au rôle et à la contribution du carbone et de l'azote dans la protection chimique et mécanique des systèmes SiO_xNyC_z en couches minces. Il convient de rappeler que, dans ce même chapitre IV, de légères augmentations de la teneur en carbone au détriment de l'azote avaient permis de réduire presque de moitié l'oxydation, bien qu'on soit vraiment sur des compositions et des structures très comparables. Nous avons également démontré que des quantités élevées d'azote, en présence de C et O à des concentrations acceptables, entraînaient d'importantes modifications structurales, réduisant significativement la résistance à la corrosion, bien que ces systèmes soient fortement substitués. La comparaison entre ces deux systèmes, respectivement enrichi en carbone PVD A et enrichi en azote PVDC, dont les compositions et structures diffèrent fortement, et l'évaluation de leur comportement chimique et mécanique dans des conditions identiques, en excluant toute influence du procédé de dépôt, confirment ainsi de manière solide et fiable les observations et hypothèses du chapitre précédent.

Pour aller plus loin et répondre à la question de l'organisation du réseau relative aux modèles RMM et RBM et son influence sur la résistance chimique et mécanique des films, des analyses XPS sont nécessaires. L'examen par microscopie MET de ces réseaux permettra également de mieux élucider le lien entre la substitution de l'oxygène et la mixité des liaisons chimiques.



Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons exploré les performances chimiques et mécaniques de couches minces d'oxycarbonitride de silicium (SiO_xNyCzH), déposées principalement par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à basse température (450-650°C). Une méthodologie rigoureuse a été adoptée, incluant des caractérisations chimiques, structurales, morphologiques et mécaniques avant et après exposition à des environnements aqueux, pour des tests de vieillissement en conditions accélérées et souvent très agressives. Les techniques d'analyses par faisceau d'ions (IBA), notamment la RBS, l'ERDA et la NRA, ont été largement exploitées. Elles nous ont permis de suivre précisément l'épaisseur et la composition des films, ainsi que les profils chimiques dans les couches altérées grâce à la mise en place de protocoles expérimentaux adaptés. Ces analyses chimiques systématiques ont été complétées par des cartographies X (MEB-EDS) dans des sections de couches, et des profils ToF-SIMS pour l'étude de certains films. Les analyses par FTIR et XPS ont permis d'analyser de manière précise et rigoureuse la structure chimique détaillée de ces réseaux complexes et la nature des liaisons chimiques présentes. L'observation microstructurale a été réalisée en surface et sur des coupes transversales par MEB et AFM. La nanoindentation a permis de mesurer la dureté et le module d'élasticité des films pour rendre compte de leurs performances mécaniques.

Dans la première partie de la thèse, une étude approfondie a porté sur la durabilité chimique de trois films minces de silice dans un environnement aqueux à pH modéré. L'évolution de leur composition, structure et propriétés mécaniques a été suivie et corrélée à la qualité initiale de leur réseau, au cours de l'altération. Nous avons quantifié la perte d'épaisseur par dissolution, avec des vitesses initiales comprises entre 2,8 et 4,5 nm/jour, se stabilisant après 11 jours à environ 0,4-0,5 nm/jour. Un mécanisme cyclique d'hydratation et d'hydrolyse a été mis en évidence, montrant que la compacité du réseau initial est un facteur clé déterminant la durabilité des films. Ce paramètre influe sur la perte d'épaisseur, la rugosité, la composition chimique et la diffusion d'éléments comme le potassium, via un échange ionique avec les protons, affectant également la présence d'espèces hydratées.

Une analyse Raman réalisée sur des monolithes de silice de différentes densités, a confirmé que la densification du réseau permet d'améliorer la résistance chimique des films en limitant la pénétration des espèces aqueuses et en freinant l'hydrolyse, vraisemblablement en réduisant la taille des espaces libres.

De même qu'une densification du réseau de silice, obtenue par application d'une pression mécanique a une incidence sur les performances chimiques des systèmes SiO_2 , nous avons examiné les

conséquences de la substitution d'une partie des atomes d'oxygène par des atomes d'azote et de carbone dans le réseau oxyde de nos couches minces. En effet, leur coordinance supérieure à celle de l'oxygène, trivalence et tétravalence respectivement de l'azote et du carbone, va induire un réseau qu'on peut supposer plus réticulé avec des espaces libres de plus petite taille. C'est ce qui a été démontré dans la suite de cette thèse, dans une étude menée sur un large éventail de films minces d'oxycarbonitride de silicium toujours obtenus par CVD, ayant des taux de substitution de l'oxygène variés. Ces films ont été soumis à une altération d'un mois à 80°C, en présence d'acide citrique à pH 8, selon un test dérivé de la pharmacopée USP <1660> servant à évaluer les performances du verre vis-à-vis de la délamination. On a démontré que ce taux de substitution de l'oxygène par l'azote et le carbone est crucial pour améliorer la résistance des films à la dissolution et aux modifications induites par la solution aqueuse. Ainsi, une inertie totale a été démontrée pour des films hautement substitués. Une classification a également été fournie des différents films étudiés selon leur taux de substitution qui impacte directement leur résistance à la corrosion. Des mécanismes et des scénarios d'altération ont été proposés pour chaque famille de films. Comparé à l'azote, une supériorité nette de l'élément carbone dans la protection vis-à-vis de l'altération, a été montrée dans le cadre de cette thèse. Rappelons que les travaux de l'ANR Healthglass focalisés sur la substitution de l'oxygène par l'azote, ont occulté ce rôle stratégique du carbone que nous avons pu mettre en évidence ici, en analysant le comportement à l'altération. Ainsi, même à une teneur faiblement supérieure à celle de l'azote, le carbone permet une meilleure protection de la couche contre l'oxydation et la corrosion. Cette supériorité a été attribuée à son électronégativité très faible donnant des liaisons très covalentes avec le cation formateur qu'est le silicium, inhibant ainsi les attaques nucléophiles des espèces corrosives de la solution. Nos travaux mettent également en évidence le bénéfice de la substitution de l'oxygène par l'azote. Une exception a cependant été relevée pour les films hautement substitués dominés par l'azote qui ont manifesté une faible durabilité chimique. Une configuration structurale serait alors imposée par l'azote, et caractérisée par des clusters Si_3N_4 , SiC et SiO_2 à l'échelle nanométrique, qui s'apparenterait à un réseau décrit par le modèle RMM de mélange aléatoire, étendu ici à la présence d'une troisième phase SiC , avec la configuration macroscopique d'un matériau amorphe de type $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{C}_z\text{H}$. Cette distribution structurale pourrait être à l'origine de cette vulnérabilité des systèmes hautement azotés, où les liaisons mixtes connectant les clusters Si_3N_4 , SiC et SiO_2 au réseau, sont plus vulnérables à l'attaque chimique, libérant ainsi des blocks entiers de Si_3N_4 et SiC et générant un matériau très altéré. Au contraire, une configuration de type RBM pourrait mieux décrire les réseaux substitués et très performants du groupe 3. A ce stade, nos résultats IR-TF et XPS valident ces hypothèses. Des observations TEM sur lame PIPS sont programmées prochainement afin de confirmer l'existence de ces deux types d'arrangement microstructuraux RMM et RBM. Du point de vue des propriétés mécaniques, la dureté semble être gouvernée par les liaisons Si-C qui sont extrêmement

stables. Ainsi les matériaux riches en carbone ont souvent des modules de dureté aussi performants avant et après traitement chimique. Des améliorations de la dureté ont même été repérées après altération des films, quand ceux-ci se sont débarrassés de leurs espèces chimiques vulnérables en extrême surface au cours de l'altération, générant un réseau plus concentré en liaisons Si-C. Le module d'Young s'avère être très sensible à l'état de polymérisation et à la rigidité du réseau ainsi qu'aux défauts et porosités qui peuvent résulter de l'altération. Dans la plupart des cas, le module élastique baisse après traitement chimique quand des modifications majeures touchent la composition et la structure du matériau.

Des films SiOxNyCzH déposés par pulvérisation réactive magnétron assistée par plasma, ayant des écarts importants entre leurs concentrations en azote et en carbone ont été testés dans les mêmes conditions chimiques, dans le but de vérifier nos hypothèses sur le rôle de chaque élément vis-à-vis des performances chimiques et mécaniques des films. Conformément à nos hypothèses, les films très substitués en carbone manifestent une durabilité chimique et une tenue mécanique inégalées alors que de l'autre côté, les films très riches en azote s'avèrent très vulnérables avec une perte d'épaisseur très importante, un changement de composition radical et une dégradation des propriétés mécaniques spectaculaire.

Ce travail a fourni une étude détaillée sur les performances chimiques et mécaniques des couches minces d'oxycarbonitrures de silicium, la description des performances chimiques étant très peu abordée voire inexistante dans la littérature. Ce travail apporte ainsi des données qualitatives et quantitatives très originales et uniques, indispensables pour élargir le champ d'application de ces matériaux à des milieux où leur durabilité chimique remarquable pourra être exploitée.

Dans les perspectives qui peuvent encore enrichir ce travail, on peut proposer les pistes suivantes:

- L'étude du comportement de nos films en conditions climatiques : une série de films est exposée depuis 2 ans à des conditions climatiques accélérées (60% RH – 40°C) et donne lieu à un suivi par IR-TF. Compte-tenu de leur forte durabilité, les évolutions structurales enregistrées à ce stade sont faibles. Ces études se poursuivront au-delà de ma thèse.
- Des simulations par dynamique moléculaire de l'effet de substitution de l'oxygène par le carbone dans le réseau silicaté, étendues à la double substitution par le carbone et l'azote, apporteraient des renseignements structuraux précieux, sur la tailles des anneaux, les angles, les longueurs de liaisons et leurs distributions. Ces simulations pourraient permettre de mieux cerner la transition entre les configurations de type RBM et RMM en fonction de la composition chimique. Cette approche pourrait être complétée par la production de nouveaux films substitués dans les domaines de composition absents ou faiblement représentés dans

notre étude, en vue d'optimiser les taux N, C, O permettant au réseau d'adopter la configuration la plus stable.

- L'étude préliminaire réalisée sur le lien densité-durabilité chimique de la silice pourrait être développée afin de compléter l'étude des caractéristiques de ces silices altérées (mesures RMN, diffusion). Un travail plus vaste pourrait être développé en fonction du milieu altérant et du réseau vitreux.
- Afin d'étendre les applications potentielles de ces films à des domaines réactifs de type biologiques, nous proposons de confronter le comportement de la surface de nos films à des milieux de culture de microorganismes. Ces études apporteraient des informations sur d'éventuelles propriétés antibactériennes qui pourraient être mises à profit dans les applications pharmaceutiques et médicales ou alimentaires.
- Enfin, les potentialités de la fonctionnalisation de ces couches mériteraient d'être étudiées pour ouvrir de nouvelles perspectives d'applications pour ces matériaux dans les milieux corrosifs.

Production scientifique

Communications orales

- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Raphael Laloo, Thierry Sauvage, Cécile Genevois, Emmanuel Veron, Brigitte Caussat, Constantin Vahlas, Diane Samelor, Viviane Turq, Nadia Pellerin. « Propriétés barrière de films minces amorphes SiOxCyNz :H en milieux aqueux » Conférence Internationale Matériaux, Lille, France, 24-28 octobre 2022.
- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Thierry Sauvage, Emmanuel Veron, Raphael Laloo, Brigitte Caussat, Viviane Turq, Constantin Vahlas, Nadia Pellerin. « SiOxNyCz : H coatings inside pharmaceutical glass vials for safer drugs storage ». USTV-DGG Joint Annual Meeting, Orléans, France 22-24 may 2023
- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Emmanuel Veron, Hiba Béji, Eric Tomasella, Thierry Sauvage, Raphael Laloo, Brigitte Caussat, Viviane Turq, Nadia Pellerin. « High chemical barrier properties of CVD and PVD SiOxNyCz films for glass protection ». MATV2L E-séminaires, 18 janvier 2024
- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Thierry Sauvage, Raphael Laloo, Brigitte Caussat, Viviane Turq, Nadia Pellerin. «Chemical vapour deposited SiOxNyCz thin Films for Advanced Barrier Solutions: Probing Chemical and Mechanical properties for better Performance». Surfaces, Interfaces and Coatings Technologies International conference SICT, Vienna, Austria 17-19 april 2024
- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Thierry Sauvage, Raphael Laloo, Brigitte Caussat, Viviane Turq, Nadia Pellerin. « Chemical vapour deposited SiOxNyCz thin Films for Advanced Barrier Solutions: Probing Chemical and Mechanical properties for better Performance ». 50th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2024), 19-24 may 2024, San Diego, California, USA

Posters

- Farah Inoubli, Babacar Diallo, Konstantina Cristina Topka, Raphael Laloo, Thierry Sauvage, Cécile Genevois, Emmanuel Veron, Brigitte Caussat, Constantin Vahlas, Diane Samelor, Viviane Turq, Nadia Pellerin. « Structure, chemical composition and chemical durability of amorphous SiO₂ thin films » International Congress on Glass (ICG 2022), Berlin, Germany, 3-8 July 2022.

Publications

- K. C. Topka et al., « Silicon Oxynitride Coatings Are Very Promising for Inert and Durable Pharmaceutical Glass Vials », ACS Appl. Eng. Mater., vol. 1, no 12, p. 3268-3283, déc. 2023, doi: 10.1021/acsaenm.3c00584.
- F. Inoubli et al., « Chemical and mechanical performances of CVD- silicon oxycarbonitride films for corrosion protection applications: towards inert coatings in aggressive aqueous media », Surface & Coating Technology, 2024 (chez l'éditeur)
- F. Inoubli et al., « Monitoring the chemical and mechanical performances during progressive aqueous alteration of silica films deposited by CVD process », 2024 (soumis)

Annexes

Annexe 1: listes des précurseurs évoquées dans le chapitre I

Nomenclature	Dénomination complète	Structure chimique
HMDS	hexaméthylidisilazane	
Hmdso	hexaméthylidisiloxane	
TMS	tétraméthylsilane	
TMSM	triméthylsilylmorpholine	
SiH ₄	Silane	
SiH ₃ Cl	Chlorosilane	

Annexe 2 : Accélérateur Pelletron du CEMHTI

Pour effectuer toutes les analyses listées plus haut, nous avons besoin d'un accélérateur d'ions. Le CEMHTI dispose d'un accélérateur type Pelletron qui est un générateur électrostatique de structure similaire à celle d'un générateur Van De Graff, qui permet de délivrer des faisceaux d'ions légers (H^+ , D^+ , $^3He^+$ et $^4He^+$) à une énergie maximum de 3 MeV. Il s'agit d'un accélérateur linéaire verticale qui ne sera traversé qu'une seule fois par les ions produits. Il se compose :

- D'une borne haute tension capable de générer une haute tension pouvant atteindre 3 MeV. Cette borne s'appelle le dôme ou le terminal et est située au sommet de l'accélérateur.
- D'une source d'ions RF
- D'un tube accélérateur sous vide secondaire dans lequel les particules sont accélérées

Génération de la haute tension dans le Dôme:

La haute tension dans le dôme ou terminal est obtenue par transport mécanique de charges positives du bas de l'accélérateur vers le terminal ou de charges négatives, du terminal vers le bas de l'accélérateur. Ce transport est assuré par deux chaînes se déplaçant à 18m/s. Ces chaînes sont constituées de maillons électroniques appelés « PELLET » d'où la nomination Pelletron. Ces maillons durant la phase de charge montante appelée « upcharging » sont en manque d'électrons et vont donc capter des e^- du terminal ; une augmentation progressive de la tension est alors attendue. Le courant transporté par les chaînes étant modulable, la tension du terminal peut ainsi être ajustée.

Production d'ions par plasma

Les ions sont produits par une source radiofréquence localisée au sommet de l'accélérateur dans le dôme. Des molécules de gaz sont introduites dans l'ampoule de la source à une pression de l'ordre de 10^{-2} mbar. Une onde électromagnétique radiofréquence est ensuite appliquée permettant la création d'un plasma.

Accélération des particules

Une fois le plasma créé, les ions positifs sont accélérés et extraits de la source à une énergie de quelques dizaines de keV dans ce qu'on appelle le tube accélérateur. Ce dernier est composé d'une chaîne de 126 résistances où la haute tension est appliquée à ses bornes. Cette chaîne est reliée à une succession de gaps constitués de plateaux métalliques isolés par des plaques céramiques. Cette succession de plateaux est portée à une haute tension proportionnelle à la tension appliquée au terminal.

L'ensemble de l'accélérateur est enfermé dans une chambre remplie de gaz SF₆ à une pression absolue de 6 bars. Ce gaz, ayant d'excellentes propriétés diélectriques, permet d'éviter les claquages entre le terminal et son environnement proche.

Trajet du faisceau :

Une fois sortis de l'accélérateur, les ions suivent leur trajectoire verticale assurée par champ magnétique avant d'arriver à l'aimant d'analyse qui délivre un champ magnétique ajusté pour dévier les ions de 90°. On passe donc d'un faisceau vertical à un faisceau horizontal sous l'action de la force de Lorentz. Cet aimant sert aussi à filtrer les ions selon leurs énergies, ou seuls les ions portant l'énergie souhaitée pour l'analyse sont déviés.

Chambre d'analyse

Nos caractérisations sont menées dans le dispositif IBIC (*Ion Beam Implantation and Channeling*). Il s'agit d'une enceinte sous vide secondaire de l'ordre de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar équipée d'un goniomètre 5 axes qui permet de réaliser les trois analyses par les techniques nucléaires. Ce dispositif permet de positionner un ou plusieurs détecteurs avec une résolution angulaire de 0.1°.

Système de détection

Le système de détection comprend un détecteur semi-conducteur PIPS, une alimentation HT pour le polariser, un préamplificateur, un amplificateur un convertisseur analogique numérique (ADC) et un analyseur multicanaux (MCA) relié au PC. Le détecteur est une diode polarisée en inverse avec une zone exempte de charges. Lorsqu'une particule atteint cette zone, des paires e-/trou se créent. Après la collection des e- ainsi que les différents processing du signal, une tension est obtenue à la sortie de l'amplificateur dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie de la particule détectée.

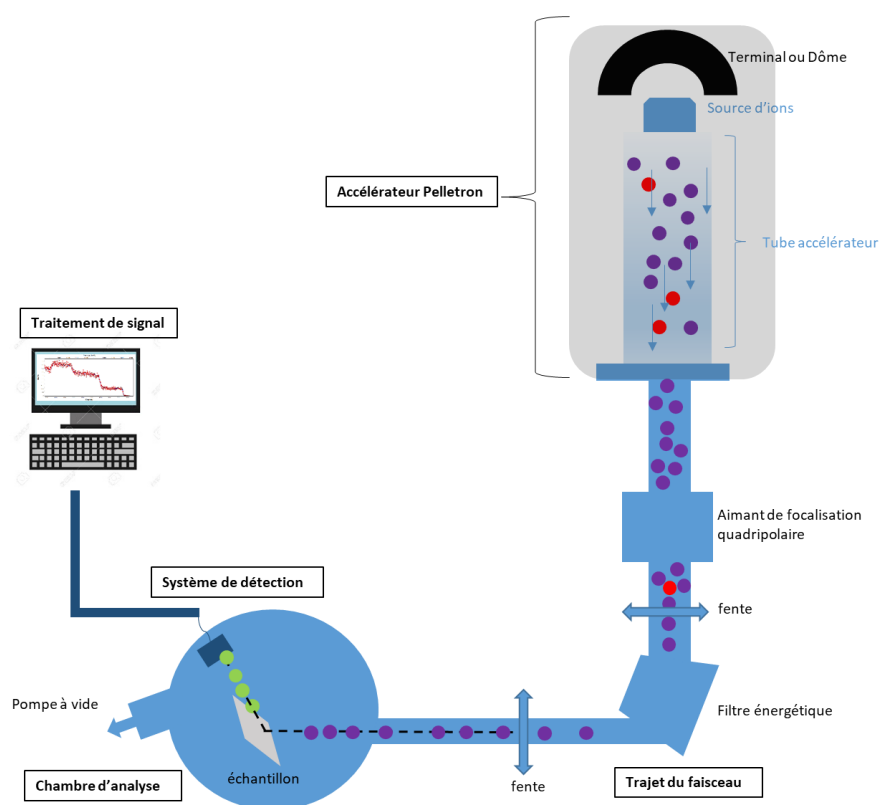


Figure 1 Schéma du Pelletron

Annexe 3 : Liste des bandes d'absorption FT-IR qui peuvent être présentes dans un film de silice ou d'oxycarbonitrure de silicium

	Liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Ref.
Oxyde	Si-O-Si	TO1 balancement	460	[193]
	Si-O-Si	TO2 élongation symétrique	~ 800	[193]
	Si-O-Si	TO3 élongation asymétrique	1080	[194], [195]
	Si-O-Si	TO4	1200	[196]
	Si-O-Si	LO4	1170	[196]
	Si-O-Si	LO3	1254	[196]
Nitrure	Si-N	Elongation symétrique	490	[197]
	Si-N	élongation	940	[198]
Carbure	Si-C	élongation	800	[198]
	Si-CH ₂ -Si	élongation	1000-1020	[199], [200]
	Si-CH ₂ -Si	vibration de balancement hors du plan	1060	[199]
	Si-O-C	élongation	1100	[201]
Carbone organique	C-H _n		967 2898-2954	[202]
	CH ₃	élongation asymétrique	2800	[203]
	CH ₃	élongation symétrique	2960	[202]
	Si-CH ₃	Déformation symétrique dans les groupes Si-(CH ₃) _x	1260-1280	[202]
	H-OH	élongation O- H dans l'eau	3300-3500 1630	[204]
	Si-OH	élongation	950	[205], [206]
	N-H	élongation	3430-3460	[207]
	Si-H	élongation	2160	[208]

Annexe 4 : la Résonnance Magnétique Nucléaire RMN

La RMN est une méthode spectroscopique d'analyse de la matière qui se base sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'analyse consiste à placer l'échantillon à très haut champ magnétique, provoquant une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique. La réponse de l'échantillon dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique des noyaux et de la dynamique des mouvements atomiques. Ainsi le spectre RMN obtenu donne des informations sur l'environnement du noyau étudié.

Dans le chapitre III, c'est la ^1H RMN qui a été exploité, la caractérisation a été réalisée uniquement sur l'échantillon altéré A (t3). Les signaux, obtenus à partir de séquences d'impulsions Hahn écho-mas pour le proton (^1H) avec des délais d'écho différents allant de 218,3 à 2018,9 μs , ont été collectés avec un spectromètre Bruker Avance de 750 MHz, avec un champ magnétique de 17,62 T. Une sonde de 4 mm a été utilisée à cet effet, nous permettant de travailler à une vitesse de rotation de 10 kHz. Le meilleur rapport signal/bruit a été obtenu avec le délai d'écho le plus court, qui a été présenté dans le chapitre III. Les déplacements chimiques du ^1H ont été référencés avec le tétraméthylsilane (TMS) à 0 ppm. La déconvolution du signal RMN du ^1H a été effectuée en utilisant le programme DMfit [209], en considérant un modèle de ligne gaussienne.

Pour caractériser les silices sans et avec densification, c'est la ^{29}Si RMN qui a été employé, avec plus précisément l'expérience CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill). Pour chaque échantillon, 8 scans ont été réalisés avec chaque scan contenant 2048 échos. Cela a permis de booster énormément le signal. Le spectre final sera une sommation de tous les échos cumulés, un processing est ensuite réalisé pour chaque signal pour obtenir l'enveloppe, qui est le spectre final tel qu'il est présenté dans le chapitre III. Un spectromètre Bruker Avance de 400 MHz, avec un champ magnétique de 9,4 T a été utilisé avec une sonde de 2,5 mm.

Annexe 5 : Densification de la silice sous presse Belt : Description de la presse Belt et de la préparation de l'échantillon

L'enceinte « Belt » est composée de deux pistons et d'une chambre, tous les trois en carbure de tungstène. Le système est maintenu en place par des frettes successives. Elle se présente sous la forme de trois plateaux.

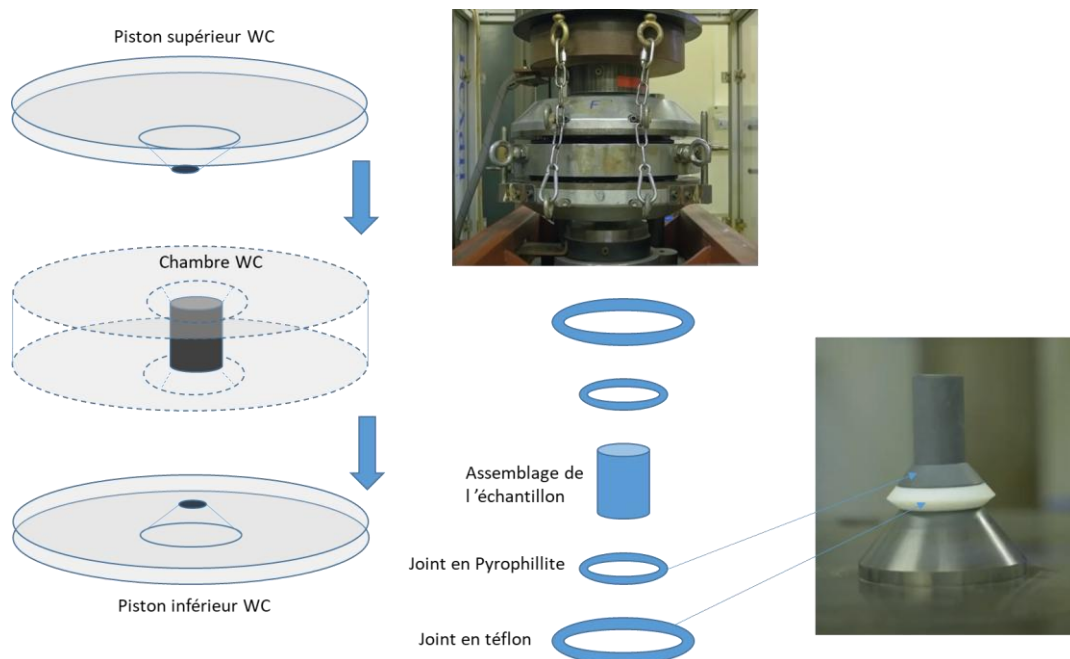


Schéma de la presse Belt et de l'assemblage de l'échantillon de silice

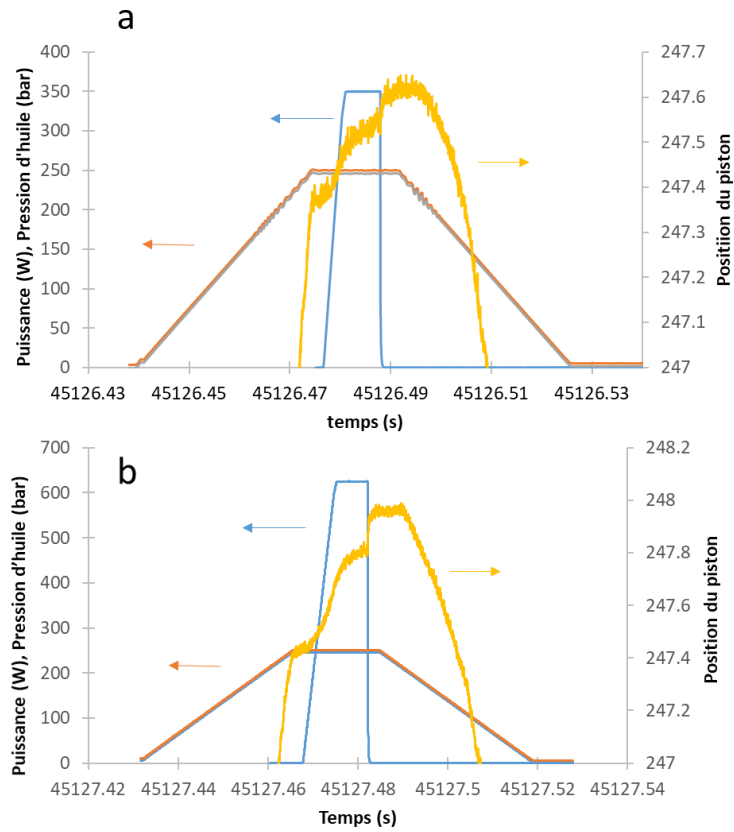
La préparation d'un échantillon dans la cellule de la presse « Belt » suit un processus précis décrit comme suit :

- **Assemblage de l'échantillon** : Un cylindre de silice de $5,7 \pm 0,1$ mm de hauteur et $3,95 \pm 0,05$ mm de diamètre est placé dans une capsule de platine. Cette capsule est ensuite enveloppée dans un creuset de nitrure de bore pour éviter toute réaction avec l'échantillon.
- **Installation dans le four** : La capsule est insérée dans un cylindre de graphite, qui peut être chauffé jusqu'à 1000-1500°C par passage d'un courant électrique à travers les pistons.
- **Isolation et centrage** : Le cylindre est fermé avec des bouchons de pyrophyllite qui isolent électriquement la capsule des pistons et la centrent dans le four.
- **Transmission de la pression** : Le cylindre de graphite est placé dans un joint en pyrophyllite, qui répartit la pression de manière quasi-isotrope. Le tout est fermé avec des rondelles en acier conductrices.

-
- **Encapsulation et application de pression** : L'ensemble est placé dans l'enceinte « Belt », avec des joints anti-extrusion en téflon pour limiter le fluage. La pression est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique.
 - **Chauffage et contrôle** : Le courant circule à travers le cylindre de graphite, et la température de l'échantillon est contrôlée par la puissance dissipée dans le tube de graphite. La calibration du dispositif permet de mesurer la température de l'échantillon.

Pour densifier le cylindre de silice, un cycle programmé de température et de pression est initié. La pression appliquée sur le cylindre de silice (en GPa) est équivalente à la pression hydraulique d'huile, déterminée à l'aide d'une courbe de calibration reliant la pression de l'échantillon à celle de l'huile. Cette courbe a été construite en observant les transitions ou transformations de matériaux de référence, tels que le mercure (Hg), le thallium (Tl), et le bismuth (Bi) qui se produisent toujours à la même pression. Parallèlement, la température souhaitée est obtenue en calibrant la puissance appliquée grâce à une autre courbe de calibration reliant la température à la puissance électrique (W). Un thermocouple inséré dans la chambre de la presse mesure la température en fonction de la puissance fournie.

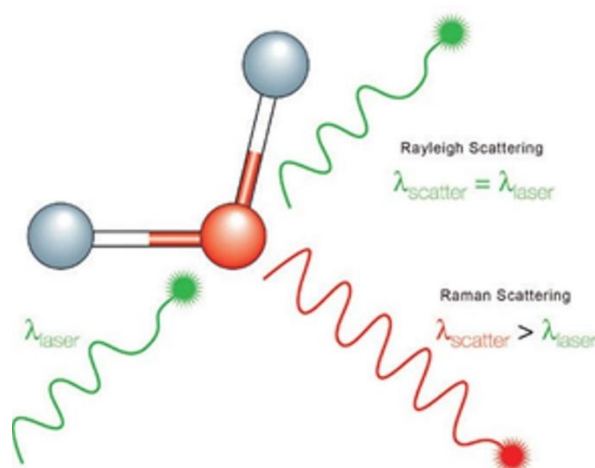
Les graphiques ci-dessous présentent les cycles de densification des deux échantillons 2 et 3. Une fois que la pression de consigne (250 bars, équivalant à environ 5 GPa) est atteinte, représentée par la courbe orange, la température augmente progressivement jusqu'à la valeur de consigne (450°C ou 800°C) où elle est maintenue stable pendant 10 minutes, illustrée par la courbe bleue. La courbe jaune montre la variation de la position du piston supérieur au cours de la densification : au début, le piston avance avec l'application de la pression, puis, une fois le palier de température atteint, il descend à nouveau en raison de la densification du réseau de silice. Enfin, après le palier de température, le mouvement du piston reprend, cette fois en raison du refroidissement de l'échantillon.



Cycle programmé de pression hydraulique (courbe orange) et de puissance appliquée (courbe bleue) et déplacement du piston supérieur (courbe jaune) en fonction du temps lors de la densification de deux cylindres de silice à 5GPa et 450°C (a) et 5GPa et 800°C (b)

Annexe 5 : la spectroscopie Raman

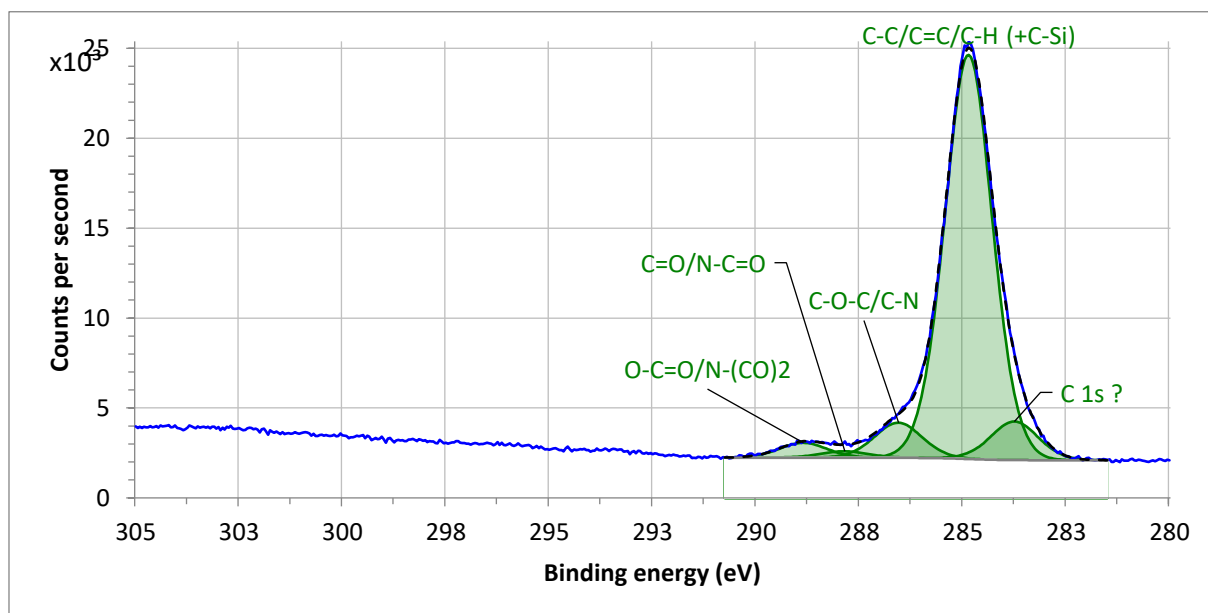
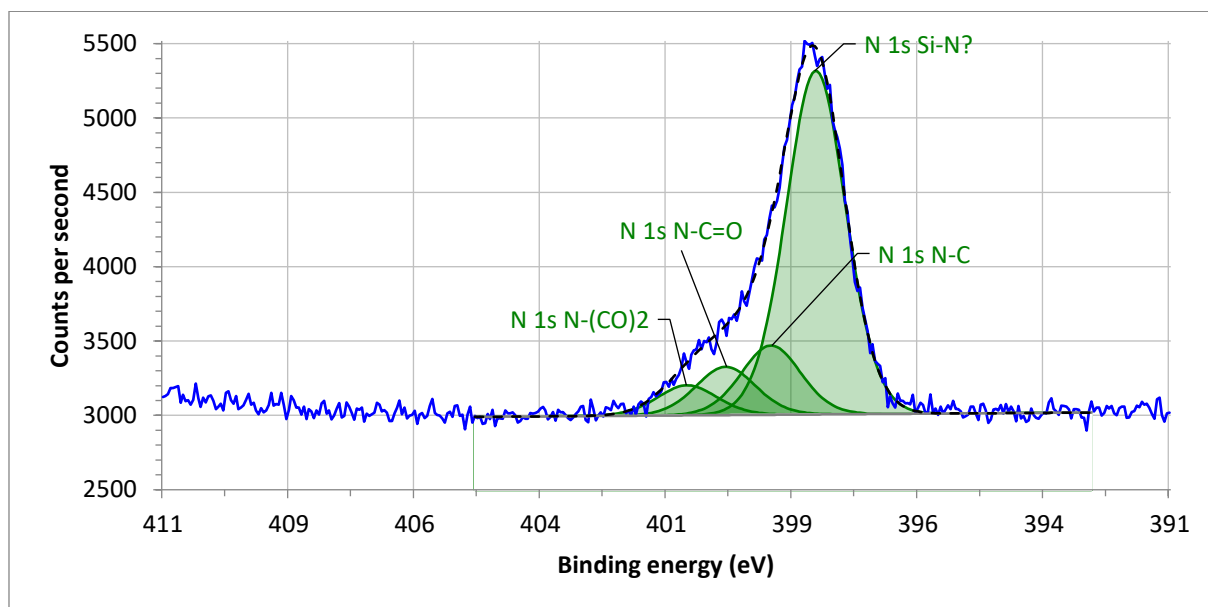
La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation rapide, simple et non destructive qui se base sur l'excitation du matériau pour fournir des informations sur sa composition moléculaire. Elle s'appuie sur le phénomène de diffusion inélastique d'une source monochromatique, qui découle de l'interaction entre les photons de la lumière incidente et les vibrations des molécules du matériau. Une fois le matériau excité par la source lumineuse monochromatique, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie, les photons émis ne change pas de longueur d'onde. Cependant, un autre phénomène apparaît qui concerne une petite partie des photons, qui est diffusée avec des longueurs d'onde différentes, qui dépendent de la structure chimique de l'échantillon. Dans ce cas, les photons échangent de l'énergie avec les électrons des atomes de l'échantillon. Cela concerne généralement les vibrations moléculaires, il s'agit donc de la diffusion inélastique connue sous le nom de l'effet Raman et qui constitue la base de la spectroscopie Raman. Donc, quand un matériau est irradié avec un laser, une partie de la lumière est dispersée de façon inélastique et est analysée à l'aide d'un spectromètre.



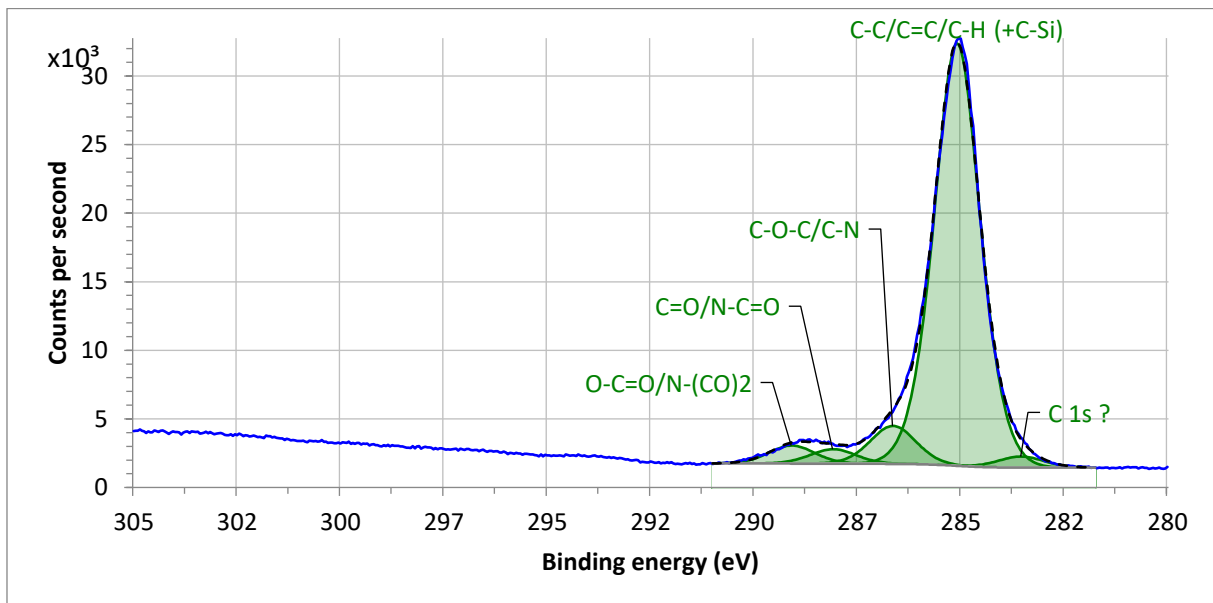
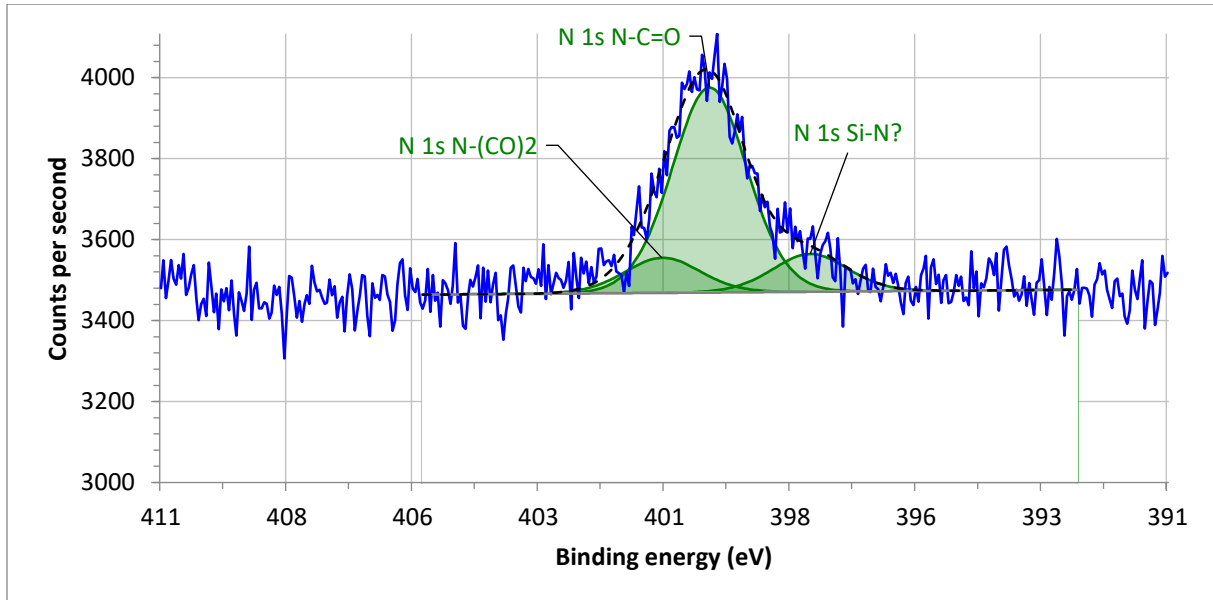
Le spectre Raman représente l'intensité de la lumière diffusée par un échantillon en fonction du déplacement énergétique des photons par rapport à la lumière incidente. L'axe des abscisses représente le décalage Raman, qui correspond à la différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée selon le principe de l'effet Raman exprimé en cm^{-1} (nombre d'onde). Plus le décalage est élevé, plus l'énergie vibratoire associée aux molécules est importante. L'axe des ordonnées indique l'intensité du signal Raman, c'est-à-dire la quantité de lumière diffusée à un certain décalage énergétique.

Annexe 6 : Déconvolution des Pics N 1s et C 1s des films

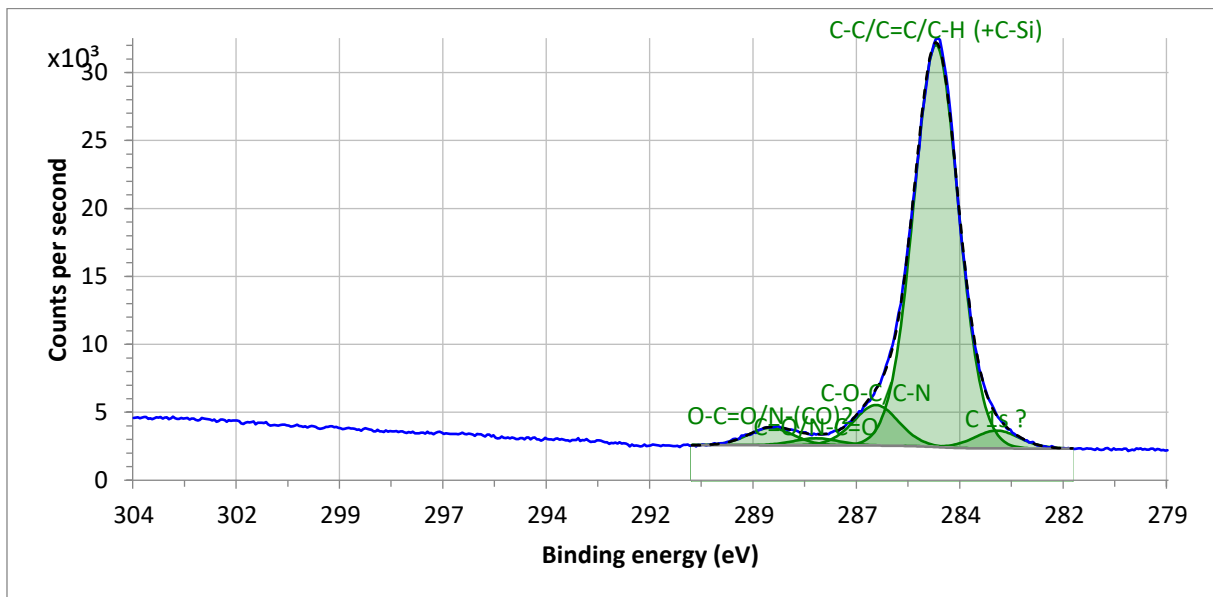
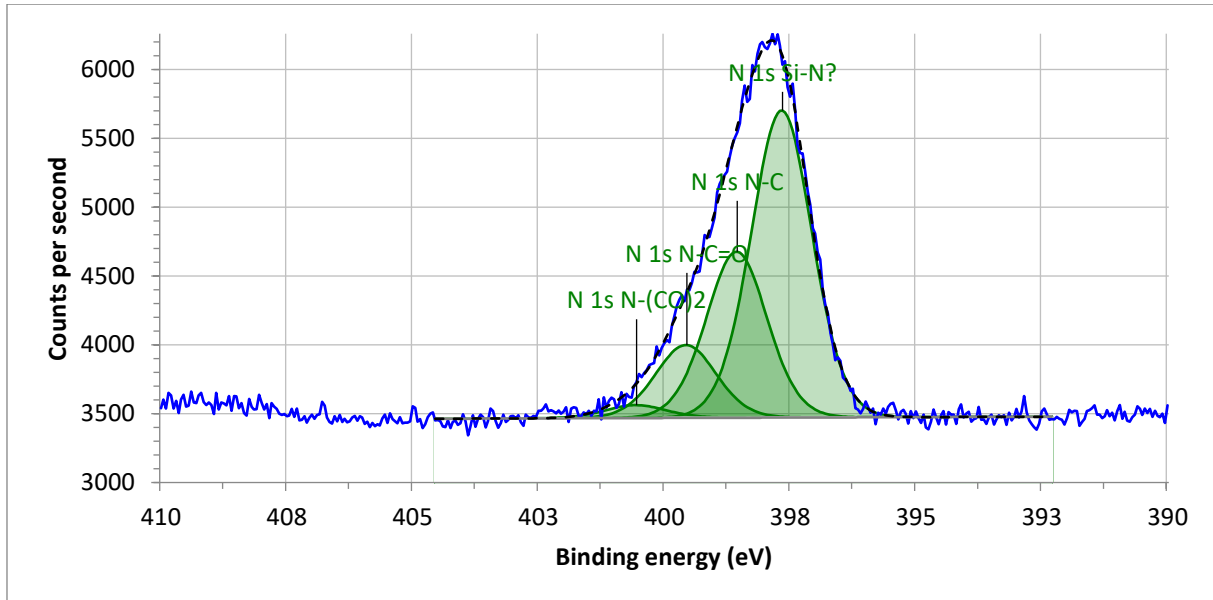
TD14 avant altération



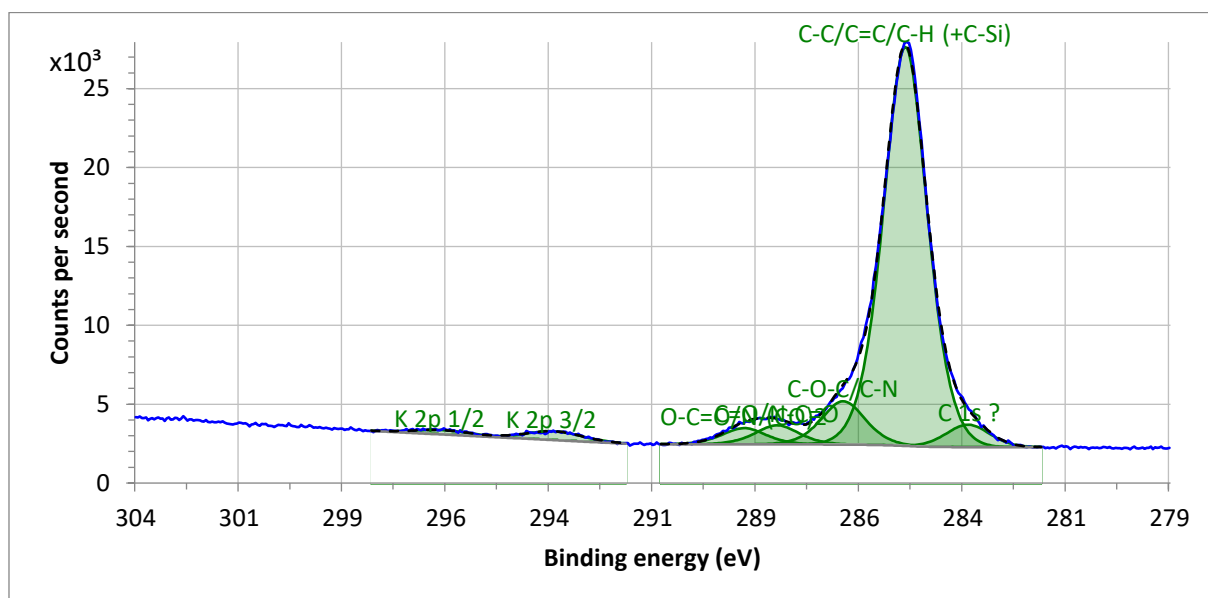
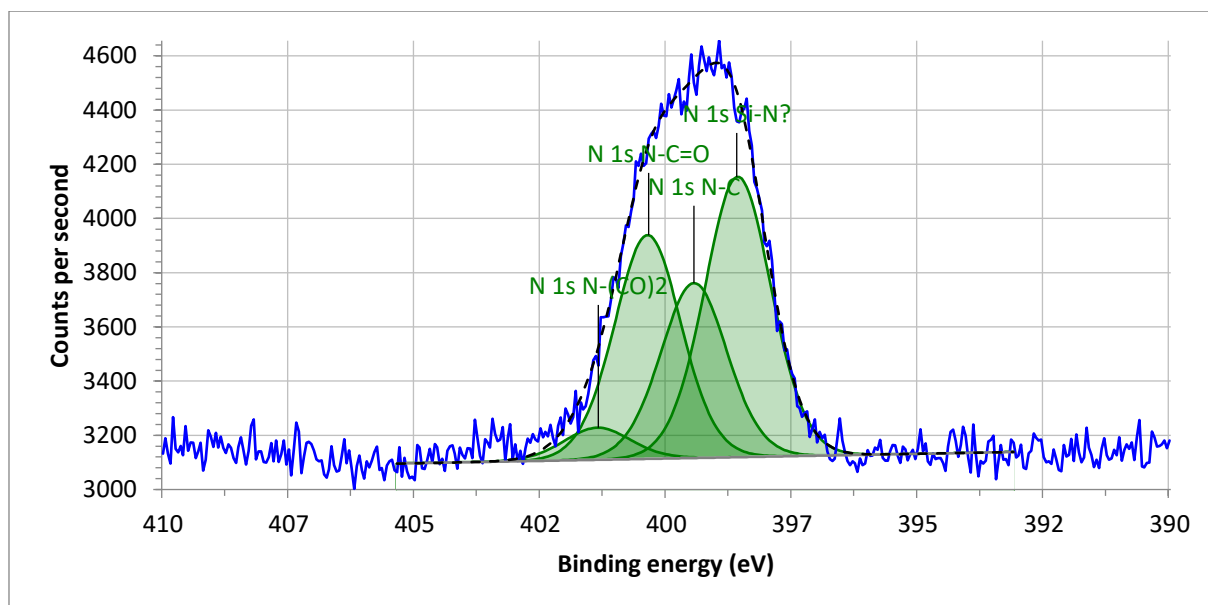
TD14 après altération



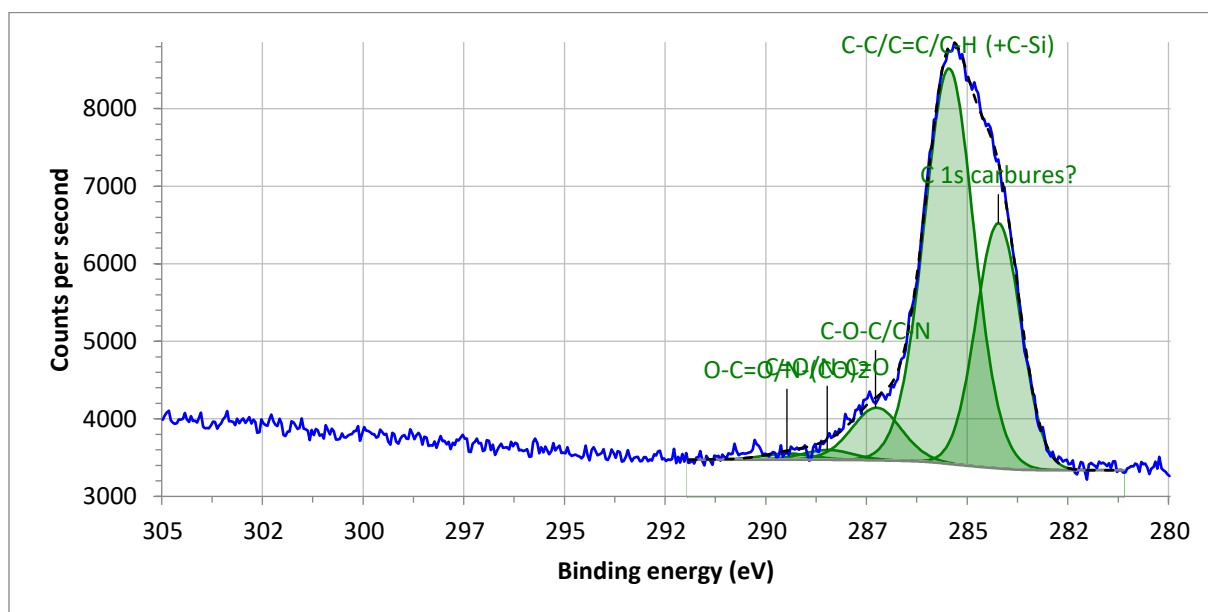
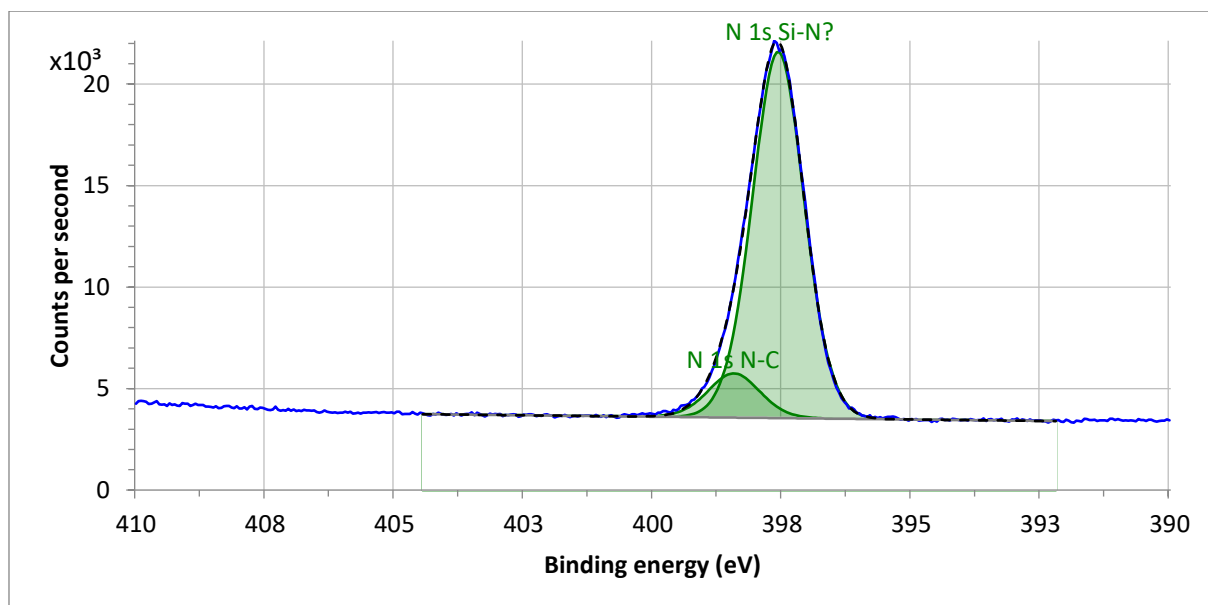
AR1-b avant altération



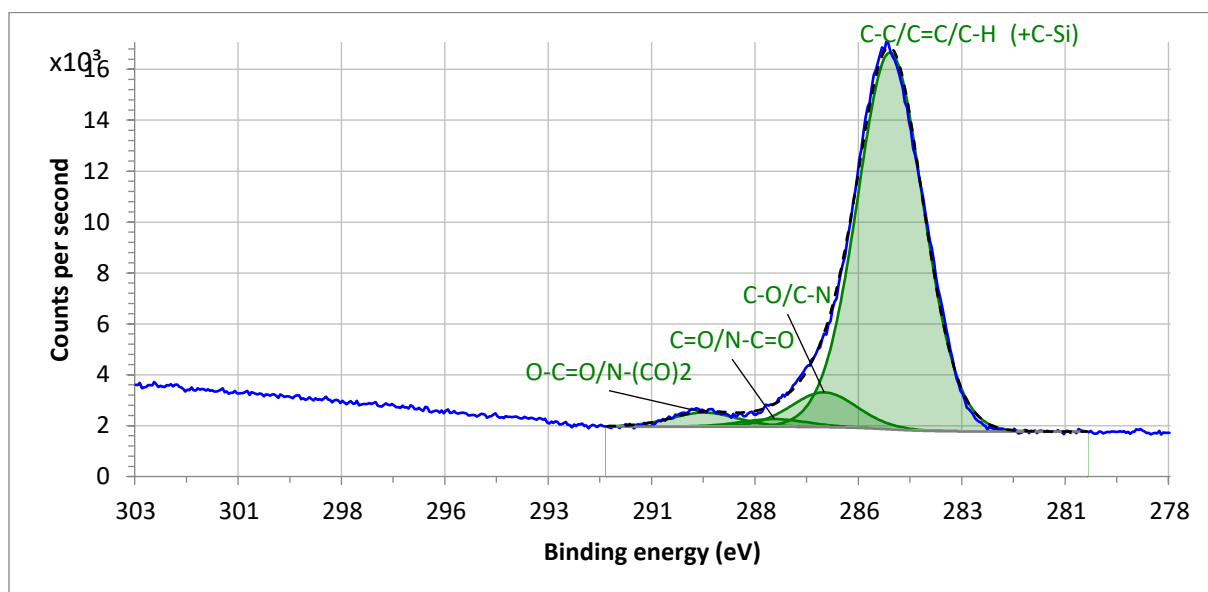
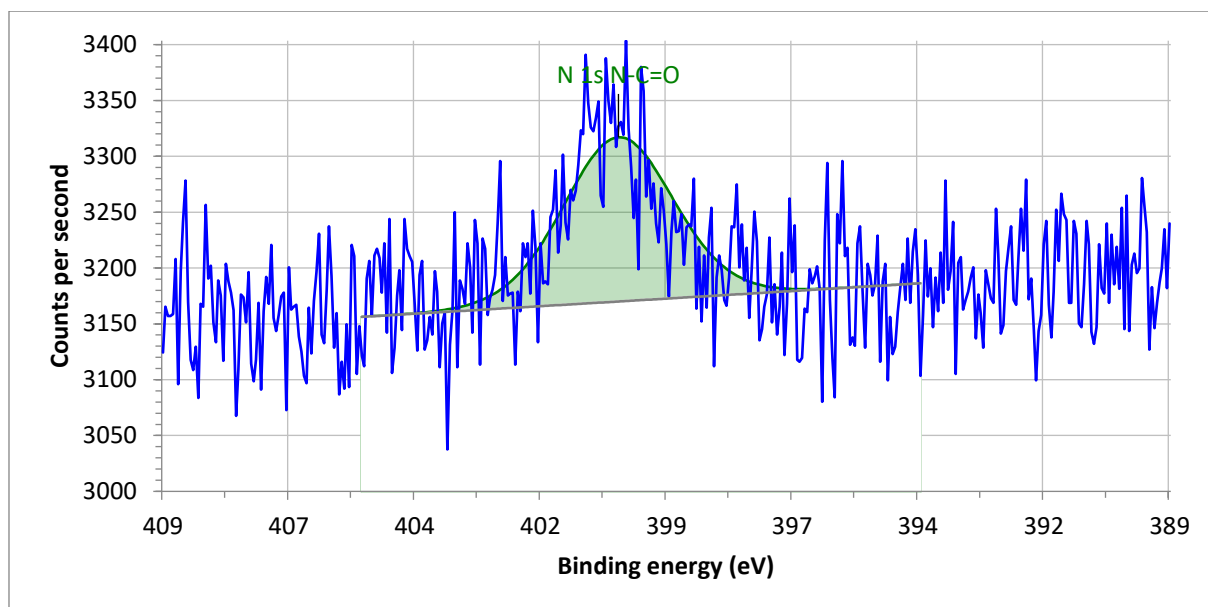
AR1-b avant altération



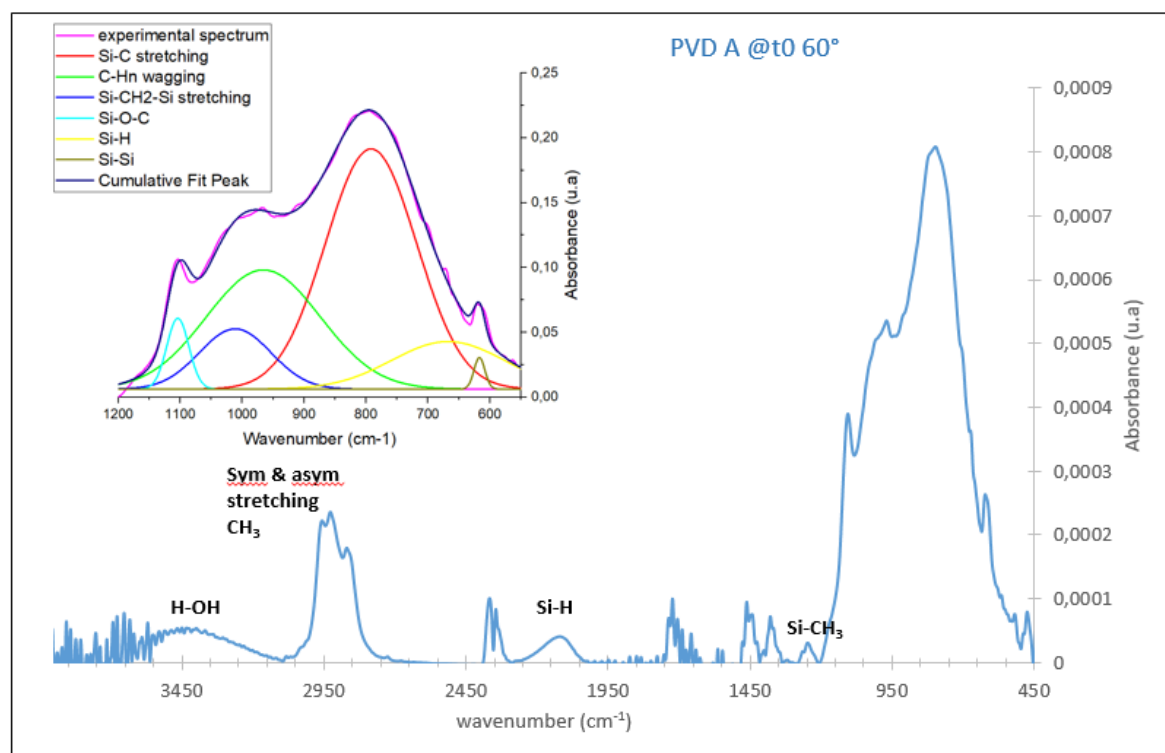
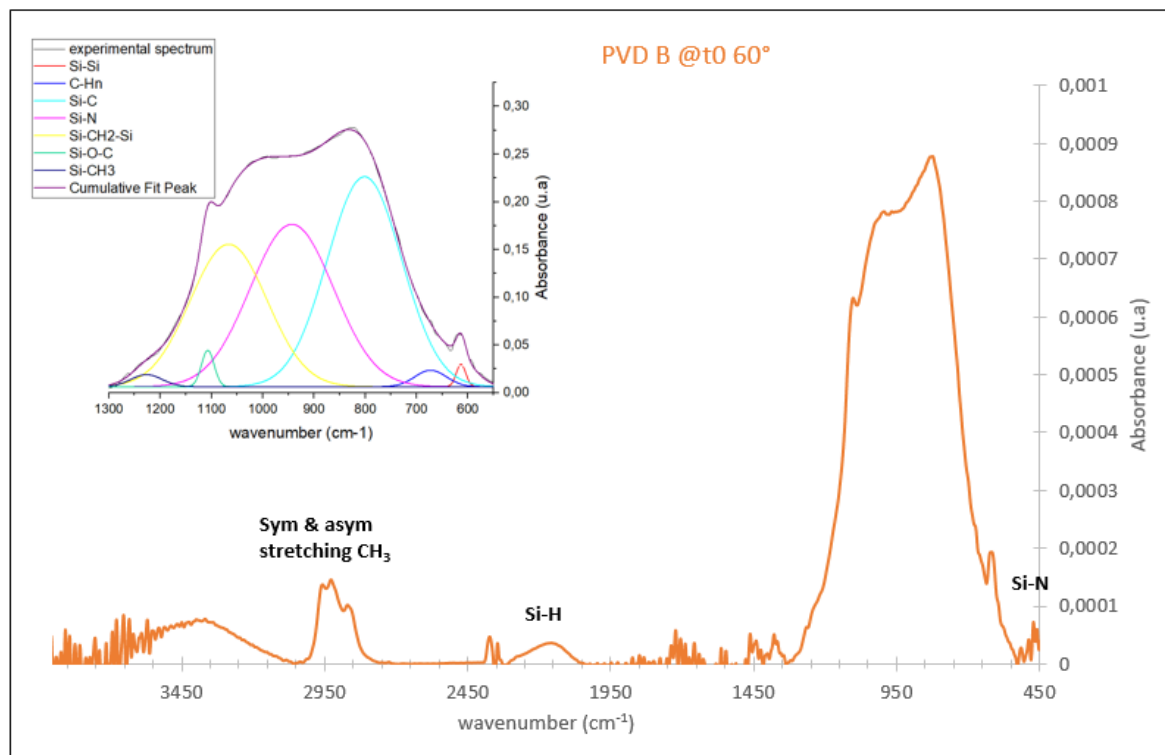
AR6 avant altération

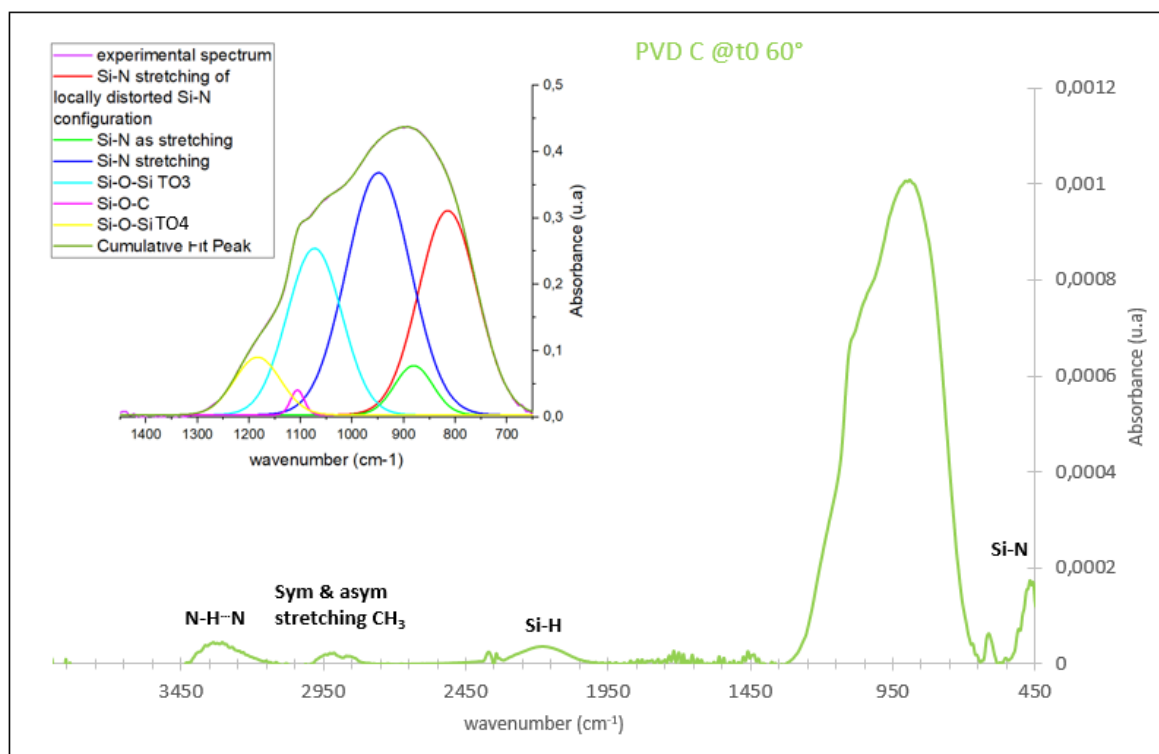


AR6 après altération

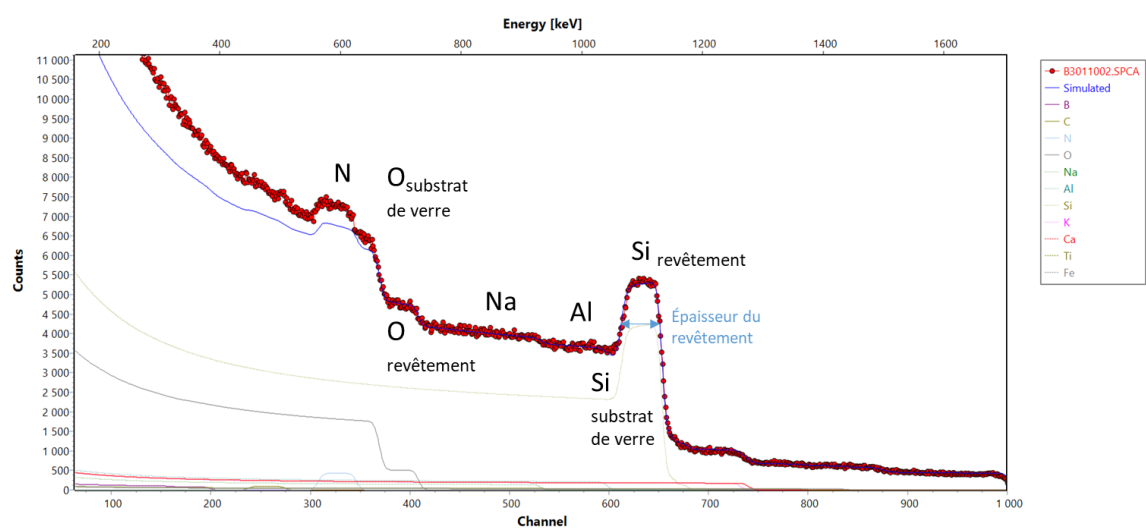
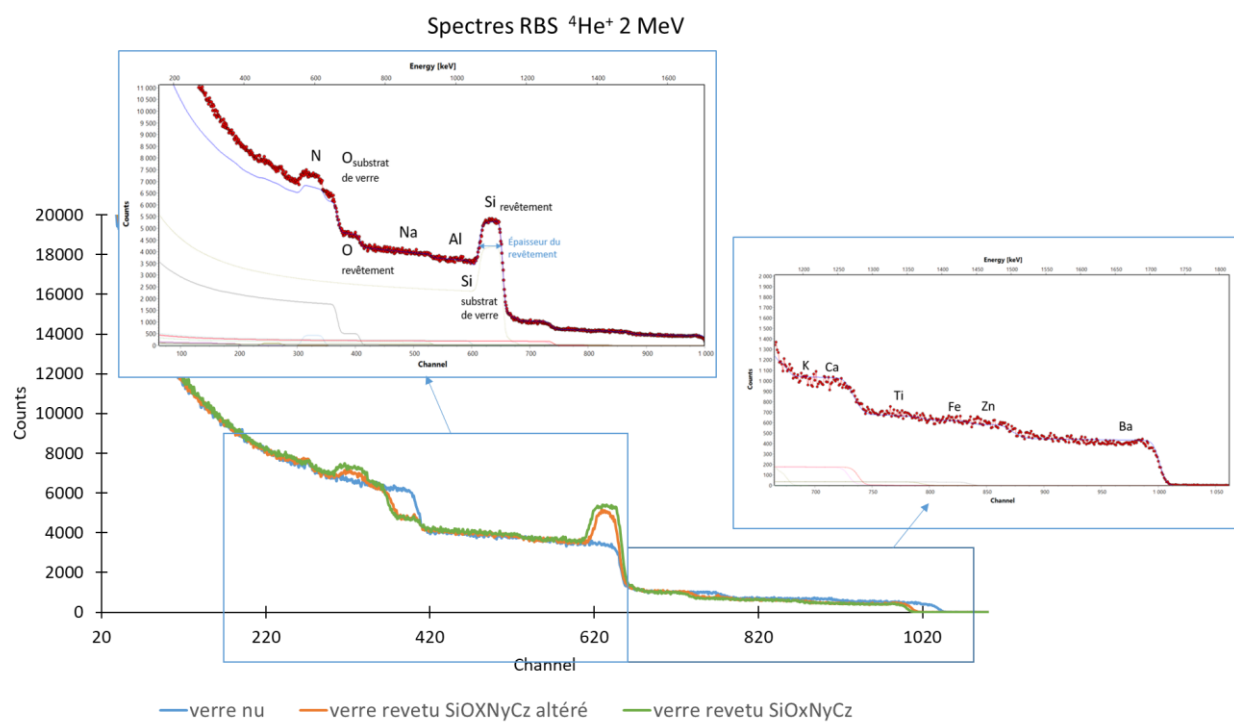


Annexe 7 : déconvolution du spectre FTIR du film PVD B

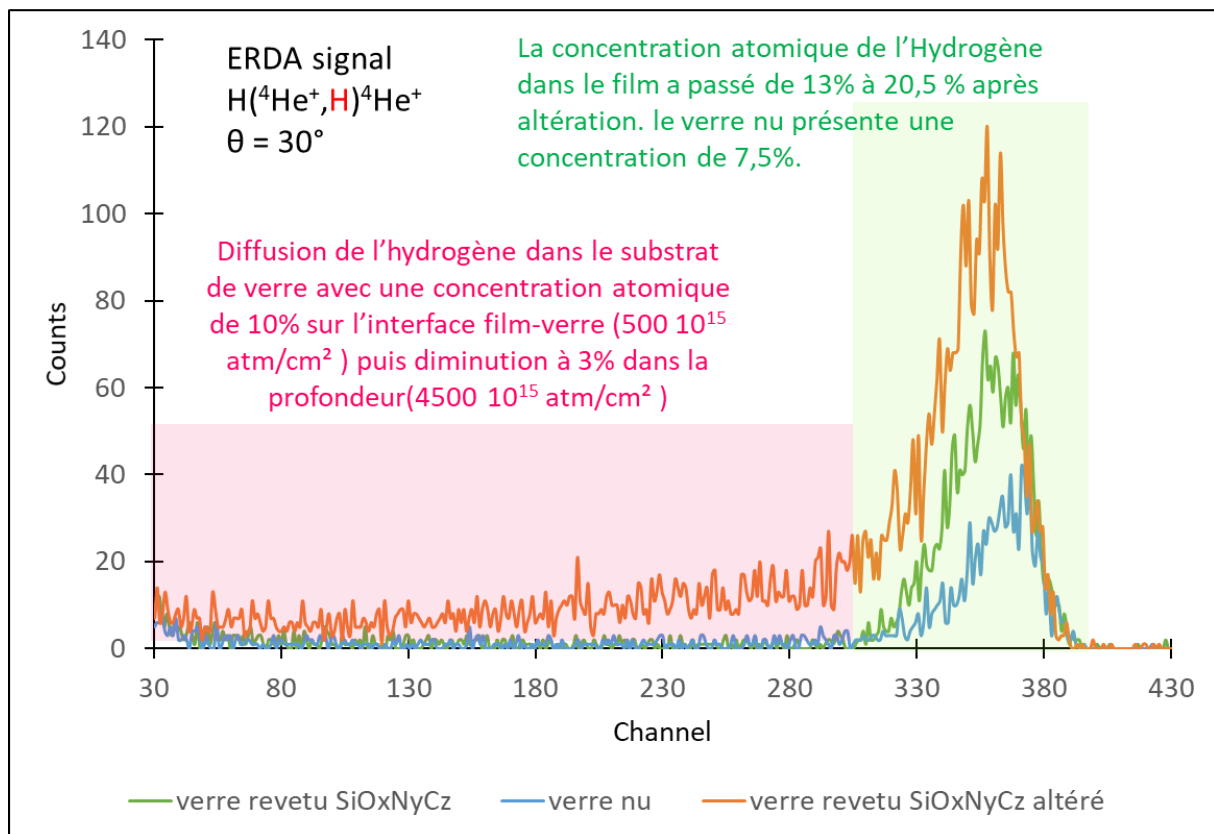




Annexe 8 : Caractérisations IBA des surfaces internes des flacons en verre nu, revêtu (AR6) et revêtu altéré



Spectres ERDA $^4\text{He}^+$ 2,8 MeV



Annexe 9 : vieillissement des films PVD en enceinte climatique à 40°C avec un taux d'humidité de 60%



PVD A							
	Depth	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
T0	2162± 11	29,94 ± 0,9%	6,20 ± 0,25%	1,82 ± 0,12%	37,01 ± 1,13%	25,00 ± 0,76%	0,03 ± 0,00%
T1	2170	30,00%	8,00%	2,00%	36,95%	23,00%	0,05%
T2	2180	28,50%	8,00%	1,00%	40,95%	21,50%	0,05%

PVD B							
	Depth	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
T0	2440± 00	31,00 ± 0,93%	13,56 ± 0,46%	15,10 ± 0,54%	20,50 ± 0,63%	19,78 ± 0,60%	0,07 ± 0,00%
T1	2420	31,00%	15,63%	13,50%	20,81%	19,00%	0,07%
T2	2490	31,00%	17,38%	13,00%	19,56%	19,00%	0,07%

	PVD C						
	Depth	%Si	%O	%N	%C	%H	%Ta
T0	3028 ± 99	42,17 ± 1,27%	15,88 ± 0,52%	27,75 ± 0,89%	4,00 ± 0,13%	9,52 ± 0,29%	0,68 ± 0,02%
T1	3050	41,00%	17,50%	27,03%	4,00%	10,25%	0,65%
T2	3050	39,50%	17,00%	27,00%	6,85%	9,00%	0,65%

Références

- [1] « Total global spending on pharmaceutical research and development from 2014 to 2030 », Statista. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.statista.com/statistics/309466/global-r-and-d-expenditure-for-pharmaceuticals/>
- [2] « Pharmaceutical Glass Packaging Market Report By Product (Vials & Ampoules, Bottles, Cartridges, Syringes), By Drug Type (Generic, Branded, Biologic)By Region and Companies - Industry Segment Outlook, Market Assessment, Competition Scenario, Trends and Forecast 2024-2033 », Market.US. [En ligne]. Disponible sur: <https://market.us/report/pharmaceutical-glass-packaging-market/>
- [3] « pharmaceutical glass packaging global market report 2024 », The business research company. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/pharmaceutical-glass-packaging-global-market-report>
- [4] « Amgen Initiates Voluntary Nationwide Recall of Certain Lots of EPOGEN(R) and PROCRIT(R) (Epoetin alfa) », Amgen. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.amgen.com/newsroom/press-releases/2010/09/amgen-initiates-voluntary-nationwide-recall-of-certain-lots-of-epogenr-and-procritr-epoetin-alfa>
- [5] « CORRECTING and REPLACING Teva Pharmaceuticals Initiates Voluntary Nationwide Recall of Seven Lots of Amikacin Sulfate Injection USP 500mg/2 mL (250 mg/mL) and 1 gram/4 mL (250 mg/mL) Vials Due to Potential of Glass Particulate Matter », TEVA Pharmaceuticals. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.tevapharm.com/news-and-media/latest-news/correcting-and-replacing-teva-pharmaceuticals-initiates-voluntary-nationwide-recall-of-seven-lots-of-amik/>
- [6] « Hospira, Inc. Issues A Voluntary Nationwide Recall For One Lot of Bleomycin for Injection, USP 15 Units Single Dose ONCO-TAIN™ Glass Fliptop Vial Due To The Potential For Presence of Glass Particulate Matter », Pfizer. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.pfizer.com/news/announcements/hospira-inc-issues-voluntary-nationwide-recall-one-lot-bleomycin-injection-usp>
- [7] « Flacon EVERIC® pure SCHOTT ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.schott-pharma.com/en/products/vials/everic-pure>
- [8] P. Richet, « A History of Glass Science », in *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 1^{re} éd., P. Richet, R. Conradt, A. Takada, et J. Dyon, Éd., Wiley, 2021, p. 1413-1440. doi: 10.1002/9781118801017.ch10.11.
- [9] E. D. Zanotto et J. C. Mauro, « The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 471, p. 490-495, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [10] W. H. Zachariasen, « THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 10, p. 3841-3851, oct. 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [11] N. P. Bansal et R. H. Doremus, *Handbook of glass properties*. in Academic Press handbook series. Orlando: Academic Press, 1986.
- [12] R. L. Mozzi et B. E. Warren, « The structure of vitreous silica », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, n° 4, p. 164-172, oct. 1969, doi: 10.1107/S0021889869006868.
- [13] W. Jin, R. K. Kalia, P. Vashishta, et J. P. Rino, « Structural transformation in densified silica glass: A molecular-dynamics study », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 1, p. 118-131, juill. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.118.
- [14] K. Vollmayr, W. Kob, et K. Binder, « Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 22, p. 15808-15827, déc. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.15808.
- [15] J. P. Rino, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, et P. Vashishta, « Structure of rings in vitreous SiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 47, n° 6, p. 3053-3062, févr. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.47.3053.

-
- [16] S. Kohara *et al.*, « Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, n° 36, p. 14780-14785, sept. 2011, doi: 10.1073/pnas.1104692108.
 - [17] B. Karmakar, « Fundamentals of Glass and Glass Nanocomposites », in *Glass Nanocomposites*, Elsevier, 2016, p. 3-53. doi: 10.1016/B978-0-323-39309-6.00001-8.
 - [18] R. Salh, « Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review », in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, S. Basu, Éd., InTech, 2011. doi: 10.5772/22607.
 - [19] C. Büchner *et al.*, « Building block analysis of 2D amorphous networks reveals medium range correlation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 435, p. 40-47, mars 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.020.
 - [20] J. Götze et M. Göbbels, *Introduction to applied mineralogy*. in Textbook. Berlin [Heidelberg]: Springer, 2023.
 - [21] R. Conradt, « Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 3, p. 728-735, mars 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02101.x.
 - [22] J.-C. Dran, J.-C. Petit, et C. Brousse, « Mechanism of aqueous dissolution of silicate glasses yielded by fission tracks », *Nature*, vol. 319, n° 6053, p. 485-487, févr. 1986, doi: 10.1038/319485a0.
 - [23] R. Hellmann, « Mechanisms of Glass Corrosion by Aqueous Solutions », in *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 1^{re} éd., P. Richet, R. Conradt, A. Takada, et J. Dyon, Éd., Wiley, 2021, p. 647-662. doi: 10.1002/9781118801017.ch5.12.
 - [24] B. C. Bunker, « Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 179, p. 300-308, nov. 1994, doi: 10.1016/0022-3093(94)90708-0.
 - [25] S. Gin, J.-M. Delaye, F. Angeli, et S. Schuller, « Aqueous alteration of silicate glass: state of knowledge and perspectives », *Npj Mater. Degrad.*, vol. 5, n° 1, p. 42, août 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00190-5.
 - [26] B. Cagnon, D. Daval, M. Cabié, D. Lemarchand, et S. Gin, « A comparative study of the dissolution mechanisms of amorphous and crystalline feldspars at acidic pH conditions », *Npj Mater. Degrad.*, vol. 6, n° 1, p. 34, avr. 2022, doi: 10.1038/s41529-022-00240-6.
 - [27] F. Alloteau *et al.*, « New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses », *Corros. Sci.*, vol. 122, p. 12-25, juill. 2017, doi: 10.1016/j.corsci.2017.03.025.
 - [28] R. Hellmann *et al.*, « Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 3, p. 307-311, mars 2015, doi: 10.1038/nmat4172.
 - [29] T. Geisler, A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt, et A. Putnis, « Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 28-30, p. 1458-1465, juin 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.033.
 - [30] S. Gin *et al.*, « An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass », *Mater. Today*, vol. 16, n° 6, p. 243-248, juin 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.06.008.
 - [31] D. M. Strachan et T. L. Croak, « Compositional effects on long-term dissolution of borosilicate glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 272, n° 1, p. 22-33, juill. 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(00)00154-X.
 - [32] S. Ribet et S. Gin, « Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media », *J. Nucl. Mater.*, vol. 324, n° 2-3, p. 152-164, janv. 2004, doi: 10.1016/j.jnucmat.2003.09.010.
 - [33] D. Zuccato et E. Guadagnino, « Glass for Pharmaceutical Use », in *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, 1^{re} éd., P. Richet, R. Conradt, A. Takada, et J. Dyon, Éd., Wiley, 2021, p. 879-889. doi: 10.1002/9781118801017.ch7.7.
 - [34] SCHOTT AG, « Glass delamination ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.schott-pharma.com/en/services/pharma-analytics/glass-delamination>
 - [35] G. Kabirdas B et S. Sharda M, « Glass Delamination in sterile formulations and Drug Recalls: A Review », *Int. J. Pharm. Sci. Dev. Res.*, p. 006-115, janv. 2022, doi: 10.17352/ijpsdr.000036.
-

-
- [36] Christophe Wagner, « Le verre à usage pharmaceutique ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.glasssurfacetechology.com/uploads/2/1/0/9/21095362/th743-34-emballages-wagner.pdf>
 - [37] R. D. Ennis *et al.*, « Glass Vials for Small Volume Parenterals: Influence of Drug and Manufacturing Processes on Glass Delamination », *Pharm. Dev. Technol.*, vol. 6, n° 3, p. 393-405, janv. 2001, doi: 10.1081/PDT-100002248.
 - [38] R. G. Iacocca *et al.*, « Factors Affecting the Chemical Durability of Glass Used in the Pharmaceutical Industry », *AAPS PharmSciTech*, vol. 11, n° 3, p. 1340-1349, sept. 2010, doi: 10.1208/s12249-010-9506-9.
 - [39] E. Guadagnino et D. Zuccato, « Delamination Propensity of Pharmaceutical Glass Containers by Accelerated Testing with Different Extraction Media », *PDA J. Pharm. Sci. Technol.*, vol. 66, n° 2, p. 116-125, mars 2012, doi: 10.5731/pdajpst.2012.00853.
 - [40] C. Sloey, C. Gleason, et J. Phillips, « Determining the Delamination Propensity of Pharmaceutical Glass Vials Using a Direct Stress Method », *PDA J. Pharm. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 1, p. 35-42, janv. 2013, doi: 10.5731/pdajpst.2013.00900.
 - [41] F. R. Bacon et F. C. Raggon, « Promotion of Attack on Glass and Silica by Citrate and Other Anions in Neutral Solution », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, n° 4, p. 199-205, avr. 1959, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb12947.x.
 - [42] H. Roehl, P. Lam, et D. Ditter, « Chemical Durability of Glass—Delamination », in *Challenges in Protein Product Development*, vol. 38, N. W. Warne et H.-C. Mahler, Éd., in AAPS Advances in the Pharmaceutical Sciences Series, vol. 38., Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 291-304. doi: 10.1007/978-3-319-90603-4_13.
 - [43] G. M. Renlund, S. Prochazka, et R. H. Doremus, « Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties », *J. Mater. Res.*, vol. 6, n° 12, p. 2723-2734, déc. 1991, doi: 10.1557/JMR.1991.2723.
 - [44] G. D. Sorarù, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, et C. Pantano, « Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, n° 6, p. 1529-1536, juin 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00308.x.
 - [45] G. Leng-Ward et M. H. Lewis, « Oxynitride glasses and their glass-ceramic derivatives », in *Glasses and Glass-Ceramics*, M. H. Lewis, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, p. 106-155. doi: 10.1007/978-94-009-0817-8_4.
 - [46] R. Dupree, « NMR Studies of Glasses and Ceramics », in *Nuclear Magnetic Resonance in Modern Technology*, G. E. Maciel, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, p. 339-357. doi: 10.1007/978-94-011-0756-3_11.
 - [47] H. Unuma, H. Maekawa, H. Kiyono, K. Kawamura, T. Maekawa, et T. Yokokawa, « ²⁹Si MAS NMR of Na-Si-O-N Oxynitride Glasses », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 100, n° 1167, p. 1292-1296, 1992, doi: 10.2109/jcersj.100.1292.
 - [48] T. M. Holmes, G. L. Leatherman, et T. El-Korchi, « Alkali-resistant oxynitride glasses », *J. Mater. Res.*, vol. 6, n° 1, p. 152-158, janv. 1991, doi: 10.1557/JMR.1991.0152.
 - [49] S. Sakka, « Structure, properties and application of oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 181, n° 3, p. 215-224, févr. 1995, doi: 10.1016/S0022-3093(94)00514-1.
 - [50] H. Unuma, K. Komori, et S. Sakka, « Electrical conductivity and chemical durability in alkali-silicate oxynitride glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 95-96, p. 913-920, déc. 1987, doi: 10.1016/S0022-3093(87)80698-1.
 - [51] S. PalDey et S. C. Deevi, « Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 342, n° 1-2, p. 58-79, févr. 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00259-9.
 - [52] R. Mévrel, « State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 120-121, p. 13-24, nov. 1989, doi: 10.1016/0921-5093(89)90713-2.
 - [53] S.-S. Lim *et al.*, « Enhanced thermal stability of Bi₂Te₃-based alloys via interface engineering with atomic layer deposition », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, n° 10, p. 3592-3599, août 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.013.
-

-
- [54] F. Yan *et al.*, « One-step electrodeposition of Cu/CNT/CF multiscale reinforcement with substantially improved thermal/electrical conductivity and interfacial properties of epoxy composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 125, p. 105530, oct. 2019, doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105530.
 - [55] S. Thanka Rajan, B. Subramanian, et A. Arockiarajan, « A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application », *Ceram. Int.*, vol. 48, n° 4, p. 4377-4400, févr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.243.
 - [56] Y. Ju, L. Ai, X. Qi, J. Li, et W. Song, « Review on Hydrophobic Thin Films Prepared Using Magnetron Sputtering Deposition », *Materials*, vol. 16, n° 10, p. 3764, mai 2023, doi: 10.3390/ma16103764.
 - [57] P. Heremans *et al.*, « Mechanical and Electronic Properties of Thin-Film Transistors on Plastic, and Their Integration in Flexible Electronic Applications », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 22, p. 4266-4282, juin 2016, doi: 10.1002/adma.201504360.
 - [58] N. Srinatha, P. Raghu, H. M. Mahesh, et B. Angadi, « Spin-coated Al-doped ZnO thin films for optical applications: Structural, micro-structural, optical and luminescence studies », *J. Alloys Compd.*, vol. 722, p. 888-895, oct. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.182.
 - [59] J. Poortmans et V. Arkhipov, Éd., *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. in Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. Chichester, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2007.
 - [60] H. J. Griesser, Éd., *Thin film coatings for biomaterials and biomedical applications*. in Woodhead Publishing series in biomaterials, no. number 110. Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publishing, 2016.
 - [61] « SHOTT AG Type I plus vial ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.schott-pharma.com/shop/en/SCHOTT-Type-I-plus/c/type_1_plus_vials
 - [62] « SHOTT AG toplyo vial ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.schott-pharma.com/shop/en/schott-toplyo-vials/c/top_lyo_vials
 - [63] V. Harsch, « Otto von Guericke (1602–1686) and His Pioneering Vacuum Experiments », *Aviat. Space Environ. Med.*, vol. 78, n° 11, p. 1075-1077, nov. 2007, doi: 10.3357/ASEM.2159.2007.
 - [64] A. A. Tracton, *Coatings technology: fundamentals, testing, and processing techniques*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
 - [65] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, 2nd ed. Norwich, N.Y., Oxford: William Andrew ; Elsevier Science [distributeur], 2010.
 - [66] J. L. Vossen et W. Kern, *Thin film processes II*. Boston: Academic Press, 1991.
 - [67] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, et G. Pinto, « Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands », *Coatings*, vol. 8, n° 11, p. 402, nov. 2018, doi: 10.3390/coatings8110402.
 - [68] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, et L. Fernandes, « On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications », *Procedia Manuf.*, vol. 17, p. 746-757, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.10.125.
 - [69] A. H. Simon, « Sputter Processing », in *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier, 2018, p. 195-230. doi: 10.1016/B978-0-12-812311-9.00007-4.
 - [70] R. A. Meyers, Éd., *Encyclopedia of physical science and technology*, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2002.
 - [71] C. E. Morosanu et G. Siddall, *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*. Amsterdam: Elsevier Science, 2014.
 - [72] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010.
 - [73] A. C. Jones et M. L. Hitchman, Éd., *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*. Cambridge: RSC Publishing, 2009.
-

-
- [74] J. Kischkat *et al.*, « Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride », *Appl. Opt.*, vol. 51, n° 28, p. 6789, oct. 2012, doi: 10.1364/AO.51.006789.
 - [75] P. Muñoz *et al.*, « Silicon nitride photonics: from visible to mid-infrared wavelengths », in *Silicon Photonics XIII*, G. T. Reed et A. P. Knights, Éd., San Francisco, United States: SPIE, févr. 2018, p. 9. doi: 10.1117/12.2287421.
 - [76] T. Iwahashi, M. Morishima, T. Fujibayashi, R. Yang, J. Lin, et D. Matsunaga, « Silicon nitride anti-reflection coating on the glass and transparent conductive oxide interface for thin film solar cells and modules », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 14, p. 145302, oct. 2015, doi: 10.1063/1.4932639.
 - [77] M. Vila, D. Cáceres, et C. Prieto, « Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 12, p. 7868-7873, déc. 2003, doi: 10.1063/1.1626799.
 - [78] Y. Y. Kim, « Young's modulus measurement of a silicon nitride thin-film using an ultrasonically actuated microcantilever », *Measurement*, vol. 115, p. 133-138, févr. 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2017.10.029.
 - [79] S. I. Raider, R. Flitsch, J. A. Aboaf, et W. A. Pliskin, « Surface Oxidation of Silicon Nitride Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 4, p. 560-565, avr. 1976, doi: 10.1149/1.2132877.
 - [80] Jayadeep Deva Reddy, « Mechanical Properties of Silicon Carbide (SiC) Thin Films », University of South Florida, 8 novembre 2007.
 - [81] J. H. Lee *et al.*, « Microfabricated silicon carbide thermionic energy converter for solar electricity generation », in *2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Paris, France: IEEE, janv. 2012, p. 1261-1264. doi: 10.1109/MEMSYS.2012.6170386.
 - [82] R. G. Azevedo *et al.*, « A SiC MEMS Resonant Strain Sensor for Harsh Environment Applications », *IEEE Sens. J.*, vol. 7, n° 4, p. 568-576, avr. 2007, doi: 10.1109/JSEN.2007.891997.
 - [83] D. R. Myers, « Silicon carbide resonant tuning fork for microsensing applications in high-temperature and high G-shock environments », *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS*, vol. 8, n° 2, p. 021116, avr. 2009, doi: 10.1117/1.3143192.
 - [84] R. Maboudian, C. Carraro, D. G. Senesky, et C. S. Roper, « Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nanoscales », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 31, n° 5, p. 050805, sept. 2013, doi: 10.1116/1.4807902.
 - [85] P. G. Neudeck *et al.*, « Extreme temperature 6H-SiC JFET integrated circuit technology », *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, n° 10, p. 2329-2345, oct. 2009, doi: 10.1002/pssa.200925188.
 - [86] P. G. Neudeck *et al.*, « Stable Electrical Operation of 6H-SiC JFETs and ICs for Thousands of Hours at 500 °C », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 29, n° 5, p. 456-459, mai 2008, doi: 10.1109/LED.2008.919787.
 - [87] E. Ermakova *et al.*, « Carbon-Rich Plasma-Deposited Silicon Oxycarbonitride Films Derived from 4-(Trimethylsilyl)morpholine as a Novel Single-Source Precursor », *ChemPlusChem*, p. e202400094, mai 2024, doi: 10.1002/cplu.202400094.
 - [88] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, et R. Dahlmann, « Comparison of HMDSO and HMDSN as precursors for high-barrier plasma-polymerized multilayer coating systems on polyethylene terephthalate films », *Plasma Process. Polym.*, vol. 18, n° 8, p. 2100018, août 2021, doi: 10.1002/ppap.202100018.
 - [89] N. I. Fainer, A. G. Plekhanov, et I. P. Asanov, « Study of chemical bonds and element composition of silicon oxycarbonitride films by the methods of XP-, IR-, and energy-dispersive spectroscopy », *Glass Phys. Chem.*, vol. 43, n° 5, p. 410-416, sept. 2017, doi: 10.1134/S1087659617050042.
 - [90] N. I. Fainer, A. G. Plekhanov, M. N. Khomyakov, E. A. Maksimovskiy, et Yu. M. Rumyantsev, « The influence of the conditions of synthesis on the composition and mechanical properties of silicon oxycarbonitride nanocomposite films », *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, vol. 53, n° 2, p. 253-260, mars 2017, doi: 10.1134/S2070205117020095.
-

-
- [91] S. C. Hamm, J. Waidmann, J. C. Mathai, K. Gangopadhyay, L. Currano, et S. Gangopadhyay, « Characterization and versatile applications of low hydrogen content SiOCN grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 10, p. 104902, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4894843.
 - [92] P. Mandracci et C. Ricciardi, « Silicon–carbon–oxynitrides grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition technique », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 19, p. 7639-7642, juill. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.11.134.
 - [93] Y.-L. Cheng, J. Wu, T.-J. Chiu, S.-A. Chen, et Y.-L. Wang, « Comprehensive comparison of electrical and reliability characteristics of various copper barrier films », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 29, n° 3, p. 031207, mai 2011, doi: 10.1116/1.3591340.
 - [94] R. Maurau, N. D. Boscher, J. Guillot, et P. Choquet, « Nitrogen Introduction in pp-HMDSO Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge: An XPS Study », *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, n° 3, p. 316-323, mars 2012, doi: 10.1002/ppap.201100144.
 - [95] C. Berger, M. Schneider, G. Pfusterschmied, et U. Schmid, « Plasma-enhanced chemical vapor deposition a-SiOCN:H low-Z thin films for bulk acoustic wave resonators », *J. Appl. Phys.*, vol. 135, n° 16, p. 165304, avr. 2024, doi: 10.1063/5.0197261.
 - [96] *Projet ANR HEALTHYGLASS*. [En ligne]. Disponible sur: <https://anr.fr/Projet-ANR-17-CE08-0056>
 - [97] Konstantina Christina Topka, « Etude expérimentale et modélisation cinétique du procédé de dépôt chimique en phase vapeur de couches minces SiOxCy pour des barrières de corrosion aqueuses », Toulouse, INPT, 30 mars 2021.
 - [98] S. Ponton *et al.*, « Investigation of the densification mechanisms and corrosion resistance of amorphous silica films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 515, p. 34-41, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.005.
 - [99] W. A. Pliskin, « Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 14, n° 5, p. 1064-1081, sept. 1977, doi: 10.1116/1.569413.
 - [100] W. A. Pliskin et R. P. Gnall, « Evidence for Oxidation Growth at the Oxide-Silicon Interface from Controlled Etch Studies », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111, n° 7, p. 872, 1964, doi: 10.1149/1.2426271.
 - [101] J. P. Nieto, L. Jeannerot, et B. Caussat, « Modelling of an industrial moving belt chemical vapour deposition reactor forming SiO₂ films », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n° 19, p. 5331-5340, sept. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2005.04.079.
 - [102] K. C. Topka *et al.*, « Large temperature range model for the atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon dioxide films on thermosensitive substrates », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 161, p. 146-158, sept. 2020, doi: 10.1016/j.cherd.2020.07.007.
 - [103] B. Diallo *et al.*, « Network hydration, ordering and composition interplay of chemical vapor deposited amorphous silica films from tetraethyl orthosilicate », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 13, p. 534-547, juill. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.04.067.
 - [104] A. Mitra et J. D. Rimstidt, « Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 73, n° 23, p. 7045-7059, déc. 2009, doi: 10.1016/j.gca.2009.08.027.
 - [105] K. C. Topka *et al.*, « Tunable SiO₂ to SiOxCyH films by ozone assisted chemical vapor deposition from tetraethylorthosilicate and hexamethyldisilazane mixtures », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 407, p. 126762, févr. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126762.
 - [106] I. S. Merenkov *et al.*, « Extraordinary synergetic effect of precursors in laser CVD deposition of SiBCN films », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 16, p. 5123-5131, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006.
 - [107] M. Puyo *et al.*, « Beyond surface nanoindentation: Combining static and dynamic nanoindentation to assess intrinsic mechanical properties of chemical vapor deposition amorphous silicon oxide (SiO_x) and silicon oxycarbide (SiOxCy) thin films », *Thin Solid Films*, vol. 735, p. 138844, oct. 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138844.
-

-
- [108] S. Bec, A. Tonck, et J. L. Loubet, « A simple guide to determine elastic properties of films on substrate from nanoindentation experiments », *Philos. Mag.*, vol. 86, n° 33-35, p. 5347-5358, nov. 2006, doi: 10.1080/14786430600660856.
 - [109] S. Bec, A. Tonck, J.-M. Georges, E. Georges, et J.-L. Loubet, « Improvements in the indentation method with a surface force apparatus », *Philos. Mag. A*, vol. 74, n° 5, p. 1061-1072, nov. 1996, doi: 10.1080/01418619608239707.
 - [110] A. Rar, H. Song, et G. M. Pharr, « Assessment of New Relation for the Elastic Compliance of a Film-Substrate System », *MRS Proc.*, vol. 695, p. L10.10.1, 2001, doi: 10.1557/PROC-695-L10.10.1.
 - [111] G. Huajian, C. Cheng-Hsin, et L. Jin, « Elastic contact versus indentation modeling of multi-layered materials », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 29, n° 20, p. 2471-2492, 1992, doi: 10.1016/0020-7683(92)90004-D.
 - [112] A. M. Korsunsky et A. Constantinescu, « Work of indentation approach to the analysis of hardness and modulus of thin coatings », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 423, n° 1-2, p. 28-35, mai 2006, doi: 10.1016/j.msea.2005.09.126.
 - [113] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, et T. F. Page, « On the hardness of coated systems », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, n° 1-2, p. 171-183, févr. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00522-7.
 - [114] J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, R. I. Davidson, S. J. Bull, et D. M. Elliott, « Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 127, n° 1, p. 1-8, mai 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00537-5.
 - [115] K. C. Topka *et al.*, « An innovative kinetic model allowing insight in the moderate temperature chemical vapor deposition of silicon oxynitride films from tris(dimethylsilyl)amine », *Chem. Eng. J.*, vol. 431, p. 133350, mars 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133350.
 - [116] K. C. Topka *et al.*, « Critical Level of Nitrogen Incorporation in Silicon Oxynitride Films: Transition of Structure and Properties, toward Enhanced Anticorrosion Performance », *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 1741-1755, avr. 2022, doi: 10.1021/acsaelm.2c00018.
 - [117] K. C. Topka *et al.*, « Silicon Oxynitride Coatings Are Very Promising for Inert and Durable Pharmaceutical Glass Vials », *ACS Appl. Eng. Mater.*, vol. 1, n° 12, p. 3268-3283, déc. 2023, doi: 10.1021/acsaenm.3c00584.
 - [118] K.-M. Behrens, E.-D. Klinkenberg, J. Finster, et K.-H. Meiwes-Broer, « Geometric structure of thin SiOxNy films on Si(100) », *Surf. Sci.*, vol. 402-404, p. 729-733, mai 1998, doi: 10.1016/S0039-6028(97)00998-9.
 - [119] D. Yonekura, K. Fujikawa, et R. Murakami, « Influence of film structure on gas barrier properties of SiOxNy films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 1, p. 168-173, sept. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.024.
 - [120] B. Schmidt et K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. in SpringerLink Bücher. Vienna: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-3-211-99356-9.
 - [121] « H. Bethe, Handbuch der Physik, Vol. 24, 1933, p. 491 ».
 - [122] « The Stopping and Range of Ions in Matter SRIM-2011 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.srim.org/SRIM/SRIMPICS/STOPPLOTS.htm>
 - [123] J. LINDHARD, VIBEKE NIELSEN and M. SCIARFF, « APPROXIMATION METHOD IN CLASSICAL SCATTERING BY SCREENED COULOMB FIELDS ». *Matematisk-fysiske Meddelelser* 36, 10, 1968.
 - [124] H. Sugiyama, « Nuclear stopping power and interatomic potentials », *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 153, n° 2-3, p. 485-487, juill. 1978, doi: 10.1016/0029-554X(78)90995-3.
 - [125] G. Konac, Ch. Klatt, et S. Kalbitzer, « Universal fit formula for electronic stopping of all ions in carbon and silicon », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 146, n° 1-4, p. 106-113, déc. 1998, doi: 10.1016/S0168-583X(98)00453-4.
 - [126] G. Konac, S. Kalbitzer, Ch. Klatt, D. Niemann, et R. Stoll, « Energy loss and straggling of H and He ions of keV energies in Si and C », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 136-138, p. 159-165, mars 1998, doi: 10.1016/S0168-583X(98)80016-5.
-

-
- [127] J. F. Ziegler et J. M. Manoyan, « The stopping of ions in compounds », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 35, n° 3-4, p. 215-228, déc. 1988, doi: 10.1016/0168-583X(88)90273-X.
 - [128] M. Roumie, F. Lmai, K. Zahraman, B. Nsouli, A. Zaïour, et M. Hage-Ali, « On the analysis of H in thin layers of Pt electroless contacts using elastic recoil detection technique », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 341, p. 44-47, déc. 2014, doi: 10.1016/j.nimb.2014.06.035.
 - [129] A. F. Gurbich, « SigmaCalc recent development and present status of the evaluated cross-sections for IBA », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 371, p. 27-32, mars 2016, doi: 10.1016/j.nimb.2015.09.035.
 - [130] G. Martin, T. Sauvage, P. Desgardin, P. Garcia, G. Carlot, et M. F. Barthe, « Accurate automated non-resonant NRA depth profiling: Application to the low ^3He concentration detection in UO_2 and SiC », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 258, n° 2, p. 471-478, mai 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2007.01.288.
 - [131] S. Pellegrino, L. Beck, et Ph. Trouslard, « Differential cross-sections for nuclear reactions $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p})^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p})^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ and $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 219-220, p. 140-144, juin 2004, doi: 10.1016/j.nimb.2004.01.042.
 - [132] J. A. R. Pacheco De Carvalho et A. D. Reis, « Differential cross-section measurements for the $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$ reaction and applications to surface analysis of materials », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 266, n° 10, p. 2263-2267, mai 2008, doi: 10.1016/j.nimb.2008.03.045.
 - [133] SIMNRA. [En ligne]. Disponible sur: <https://mam.home.ipp.mpg.de/>
 - [134] P. Innocenzi, P. Falcato, D. Grosso, et F. Babonneau, « Order–Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 20, p. 4711-4717, mai 2003, doi: 10.1021/jp026609z.
 - [135] M. K. Gunde, « Vibrational modes in amorphous silicon dioxide », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 292, n° 3-4, p. 286-295, nov. 2000, doi: 10.1016/S0921-4526(00)00475-0.
 - [136] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, et J. Rivory, « Change of TO and LO mode frequency of evaporated SiO_2 films during aging in air », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 10, p. 7303-7309, mai 2000, doi: 10.1063/1.372984.
 - [137] B. Harbecke, B. Heinz, et P. Grosse, « Optical properties of thin films and the Berreman effect », *Appl. Phys. Solids Surf.*, vol. 38, n° 4, p. 263-267, déc. 1985, doi: 10.1007/BF00616061.
 - [138] F. L. Galeener, « Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses », *Phys. Rev. B*, vol. 19, n° 8, p. 4292-4297, avr. 1979, doi: 10.1103/PhysRevB.19.4292.
 - [139] T. De Los Arcos *et al.*, « Review of infrared spectroscopy techniques for the determination of internal structure in thin SiO_2 films », *Vib. Spectrosc.*, vol. 114, p. 103256, mai 2021, doi: 10.1016/j.vibspec.2021.103256.
 - [140] W. A. Pliskin et H. S. Lehman, « Structural Evaluation of Silicon Oxide Films », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, n° 10, p. 1013, 1965, doi: 10.1149/1.2423333.
 - [141] R. M. Almeida et C. G. Pantano, « Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 8, p. 4225-4232, oct. 1990, doi: 10.1063/1.346213.
 - [142] P. H. Gaskell et D. W. Johnson, « The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 20, n° 2, p. 171-191, mars 1976, doi: 10.1016/0022-3093(76)90131-9.
 - [143] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, et G. Lucovsky, « Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 4, n° 3, p. 689-694, mai 1986, doi: 10.1116/1.573833.
 - [144] G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. K. Srivastava, et E. A. Irene, « Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy », *J. Vac.*
-

-
- Sci. Technol. B Microelectron. Process. Phenom.*, vol. 5, n° 2, p. 530-537, mars 1987, doi: 10.1116/1.583944.
- [145] C. T. Kirk, « Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica », *Phys. Rev. B*, vol. 38, n° 2, p. 1255-1273, juill. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.38.1255.
- [146] P. N. Sen et M. F. Thorpe, « Phonons in A X 2 glasses: From molecular to band-like modes », *Phys. Rev. B*, vol. 15, n° 8, p. 4030-4038, avr. 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.4030.
- [147] C. Martinet et R. A. B. Devine, « Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO₂ films », *J. Appl. Phys.*, vol. 77, n° 9, p. 4343-4348, mai 1995, doi: 10.1063/1.359459.
- [148] Carine Davoisne, « Evolution des silicates dans les milieux interstellaires, circumstellaires et cométaires : le rôle de l'irradiation et de la température », l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 22 septembre 2006.
- [149] Morgan RUSINOWICZ, « Mechanical and electrical properties of dielectric thin films: electrical nanoindentation experiments and numerical simulations », 28 mars 2023.
- [150] W. C. Oliver, B. N. Lucas, et G. M. Pharr, « Mechanical Characterization Using Indentation Experiments », in *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*, M. Nastasi, D. M. Parkin, et H. Gleiter, Éd., Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, p. 417-428. doi: 10.1007/978-94-011-1765-4_27.
- [151] I. N. Sneddon, « The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile », *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 3, n° 1, p. 47-57, mai 1965, doi: 10.1016/0020-7225(65)90019-4.
- [152] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, n° 6, p. 1564-1583, juin 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [153] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 1, p. 3-20, janv. 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [154] Sébastien Roy, « Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical », 23 juin 2008.
- [155] C. Moore, T. S. Perova, B. J. Kennedy, K. Berwick, I. I. Shaganov, et R. A. Moore, « Study of structure and quality of different silicon oxides using FTIR and Raman microscopy », présenté à OPTO Ireland, T. J. Glynn, Éd., Galway, Ireland, mars 2003, p. 1247. doi: 10.1117/12.464024.
- [156] I. I. Shaganov, T. S. Perova, R. A. Moore, et K. Berwick, « [No title found] », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 12, n° 4/6, p. 351-355, 2001, doi: 10.1023/A:1011256730555.
- [157] J. E. Olsen et F. Shimura, « Infrared spectroscopy of thin silicon dioxide on silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, n° 20, p. 1934-1936, nov. 1988, doi: 10.1063/1.100487.
- [158] I. W. Boyd et J. I. B. Wilson, « A study of thin silicon dioxide films using infrared absorption techniques », *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 6, p. 4166-4172, juin 1982, doi: 10.1063/1.331239.
- [159] A. Oufakir, L. Khouchaf, M. Elaamani, A. Zegzouti, G. Louarn, et A. Ben Fraj, « Study of structural short order and surface changes of SiO₂ compounds », *MATEC Web Conf.*, vol. 149, p. 01041, 2018, doi: 10.1051/mateconf/201814901041.
- [160] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, et G. E. Maciel, « Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, n° 7, p. 2023-2026, mars 1988, doi: 10.1021/ja00215a001.
- [161] C. C. Liu et G. E. Maciel, « The Fumed Silica Surface: A Study by NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 21, p. 5103-5119, janv. 1996, doi: 10.1021/ja954120w.
- [162] M. Collin, B. Diallo, H. Lecoq, S. Ory, E. Chauvet, et N. Pellerin, « Chemical durability of lead crystal glass: Comparison of short-term aqueous and atmospheric alteration at 90°C », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 12, n° 1, p. 158-174, janv. 2021, doi: 10.1111/ijag.15843.
-

-
- [163] T. R. Walsh, M. Wilson, et A. P. Sutton, « Hydrolysis of the amorphous silica surface. II. Calculation of activation barriers and mechanisms », *J. Chem. Phys.*, vol. 113, n° 20, p. 9191-9201, nov. 2000, doi: 10.1063/1.1320057.
 - [164] H. Scholze, « Glass-water interactions », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 102, n° 1-3, p. 1-10, juin 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90105-6.
 - [165] A. Pelmenschikov, J. Leszczynski, et L. G. M. Pettersson, « Mechanism of Dissolution of Neutral Silica Surfaces: Including Effect of Self-Healing », *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, n° 41, p. 9528-9532, oct. 2001, doi: 10.1021/jp011820g.
 - [166] P. M. Dove, N. Han, A. F. Wallace, et J. J. De Yoreo, « Kinetics of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, n° 29, p. 9903-9908, juill. 2008, doi: 10.1073/pnas.0803798105.
 - [167] M. Klause, U. Rothhaar, M. Bicker, et W. Ohling, « Dissolution of thin SiO₂-coatings – Characterization and evaluation », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, n° 3, p. 141-146, févr. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2009.11.003.
 - [168] J. A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier, et J. R. Morante, « Analysis of geometrical effects on the behavior of transverse and longitudinal modes of amorphous silicon compounds », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n° 4, p. 1933-1942, févr. 1997, doi: 10.1063/1.364049.
 - [169] D. De Sousa Meneses, M. Eckes, L. Del Campo, C. N. Santos, Y. Vaills, et P. Echegut, « Investigation of medium range order in silicate glasses by infrared spectroscopy », *Vib. Spectrosc.*, vol. 65, p. 50-57, mars 2013, doi: 10.1016/j.vibspec.2012.11.015.
 - [170] L. H. Allen et E. Matijević, « Stability of colloidal silica », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 31, n° 3, p. 287-296, nov. 1969, doi: 10.1016/0021-9797(69)90172-6.
 - [171] W. Shen, Q.-B. Fan, F.-C. Wang, et Z. Ma, « The influence of defects on the effective Young's modulus of a defective solid », *Chin. Phys. B*, vol. 22, n° 4, p. 044601, avr. 2013, doi: 10.1088/1674-1056/22/4/044601.
 - [172] A. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, et D. G. Kvashnin, « The Theoretical Study of Mechanical Properties of Graphene Membranes », *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 18, n° 4-6, p. 497-500, oct. 2010, doi: 10.1080/1536383X.2010.488160.
 - [173] J. J. Gilman, *Chemistry and Physics of Mechanical Hardness*, 1^{re} éd. Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470446836.
 - [174] M. Yamane et J. D. Mackenzie, « Vicker's Hardness of glass », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 15, n° 2, p. 153-164, juin 1974, doi: 10.1016/0022-3093(74)90044-1.
 - [175] A. Perriot *et al.*, « Raman Microspectroscopic Characterization of Amorphous Silica Plastic Behavior », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n° 2, p. 596-601, févr. 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00747.x.
 - [176] F. L. Galeener, « Planar rings in glasses », *Solid State Commun.*, vol. 44, n° 7, p. 1037-1040, nov. 1982, doi: 10.1016/0038-1098(82)90329-5.
 - [177] S. Mochizuki et N. Kawai, « Lattice vibrational spectra of vitreous silica densified by pressure », *Solid State Commun.*, vol. 11, n° 6, p. 763-765, sept. 1972, doi: 10.1016/0038-1098(72)90265-7.
 - [178] M. Tomozawa, Y.-K. Lee, et Y.-L. Peng, « Effect of uniaxial stresses on silica glass structure investigated by IR spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 242, n° 2-3, p. 104-109, déc. 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00780-7.
 - [179] C. Martinet *et al.*, « Permanently densified SiO₂ glasses: a structural approach », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, n° 32, p. 325401, août 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/32/325401.
 - [180] N. M. Trease, T. M. Clark, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins, et S. Sen, « Bond length-bond angle correlation in densified silica—Results from 17O NMR spectroscopy », *J. Chem. Phys.*, vol. 146, n° 18, p. 184505, mai 2017, doi: 10.1063/1.4983041.
 - [181] A. E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff, et B. Arkles, « Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and
-

- Applications », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 9, n° 6, p. 063006, janv. 2020, doi: 10.1149/2162-8777/aba447.
- [182] A. E. Kaloyeros et B. Arkles, « Silicon Carbide Thin Film Technologies: Recent Advances in Processing, Properties, and Applications - Part I Thermal and Plasma CVD », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 12, n° 10, p. 103001, oct. 2023, doi: 10.1149/2162-8777/acf8f5.
- [183] H. Bartzsch, D. Glöß, B. Böcher, P. Frach, et K. Goedicke, « Properties of SiO₂ and Al₂O₃ films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, p. 774-778, sept. 2003, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00384-0.
- [184] K. C. Topka *et al.*, « Silicon Oxynitride Coatings Are Very Promising for Inert and Durable Pharmaceutical Glass Vials », *ACS Appl. Eng. Mater.*, vol. 1, n° 12, p. 3268-3283, déc. 2023, doi: 10.1021/acsaenm.3c00584.
- [185] P. Cova, S. Poulin, O. Grenier, et R. A. Masut, « A method for the analysis of multiphase bonding structures in amorphous SiO_xN_y films », *J. Appl. Phys.*, vol. 97, n° 7, p. 073518, avr. 2005, doi: 10.1063/1.1881774.
- [186] K. Chen, Z. Lin, P. Zhang, R. Huang, H. Dong, et X. Huang, « Luminescence Mechanism in Amorphous Silicon Oxynitride Films: Band Tail Model or N-Si-O Bond Defects Model », *Front. Phys.*, vol. 7, p. 144, oct. 2019, doi: 10.3389/fphy.2019.00144.
- [187] R. Maurau, N. D. Boscher, J. Guillot, et P. Choquet, « Nitrogen Introduction in pp-HMDSO Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge: An XPS Study », *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, n° 3, p. 316-323, mars 2012, doi: 10.1002/ppap.201100144.
- [188] B. P. Swain, « The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 3-4, p. 1589-1593, oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.02.029.
- [189] K. C. Topka *et al.*, « Silicon Oxynitride Coatings Are Very Promising for Inert and Durable Pharmaceutical Glass Vials », *ACS Appl. Eng. Mater.*, vol. 1, n° 12, p. 3268-3283, déc. 2023, doi: 10.1021/acsaenm.3c00584.
- [190] A. Tournie, P. Ricciardi, et P. Colomban, « Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis », *Solid State Ion.*, vol. 179, n° 38, p. 2142-2154, nov. 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2008.07.019.
- [191] BACHAR Abdellatif, « Apport de l'excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces SiC_xN_y », UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE, 17 juillet 2019.
- [192] Hiba Beji, « Étude de la nitruration de surface de silicium par plasma N₂ et de son impact sur l'interface avec une couche antireflet de type SiN(O) », UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE, 9 juillet 2024.
- [193] P. Innocenzi, « Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral-microstructure overview », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 316, n° 2-3, p. 309-319, févr. 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(02)01637-X.
- [194] R. J. Bell et P. Dean, « Atomic vibrations in vitreous silica », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 50, p. 55, 1970, doi: 10.1039/df9705000055.
- [195] P. H. Gaskell, « Thermal properties of silica. Part 1.—Effect of temperature on infra-red reflection spectra of quartz, cristobalite and vitreous silica », *Trans Faraday Soc.*, vol. 62, n° 0, p. 1493-1504, 1966, doi: 10.1039/TF9666201493.
- [196] P. Lange et W. Windbracke, « Characterization of thermal and deposited thin oxide layers by longitudinal optical-transverse optical excitation in fourier transform IR transmission measurements », *Thin Solid Films*, vol. 174, p. 159-164, juill. 1989, doi: 10.1016/0040-6090(89)90885-7.
- [197] L. M. Zambov, B. Ivanov, C. Popov, G. Georgiev, I. Stoyanov, et D. B. Dimitrov, « Characterization of low-dielectric constant SiOCN films synthesized by low pressure chemical vapour deposition », *J. Phys. IV*, vol. 11, n° PR3, p. Pr3-1005-Pr3-1012, août 2001, doi: 10.1051/jp4:20013126.
- [198] N. I. Fainer, A. G. Plekhanov, A. N. Golubenko, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maksimovskii, et V. R. Shayapov, « Structure and elemental composition of transparent nanocomposite silicon

-
- oxycarbonitride films », *J. Struct. Chem.*, vol. 58, n° 1, p. 119-125, janv. 2017, doi: 10.1134/S0022476617010188.
- [199] J. H. Lee, C. H. Jeong, J. T. Lim, V. A. Zavaleyev, S. J. Kyung, et G. Y. Yeom, « SiO_xN_y thin film deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition at low temperature using HMDS–O₂–NH₃–Ar gas mixtures », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 9-11, p. 4957-4960, févr. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.075.
- [200] D. Trunec, Z. Navrátil, P. Stahel, L. Zají Ková, V. Bur Íková, et J. Cech, « Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 15, p. 2112-2120, août 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/15/010.
- [201] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rżanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusznierevich, et M. Misiak, « [No title found] », *Plasmas Polym.*, vol. 5, n° 3/4, p. 173-190, 2000, doi: 10.1023/A:1011314420080.
- [202] *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2018. doi: 10.1016/C2015-0-00806-1.
- [203] G. Cicala, P. Capezzuto, G. Bruno, L. Schiavulli, et G. Amato, « Plasma deposition of amorphous SiC:H,F alloys from SiF₄-CH₄-H₂ mixtures under modulated conditions », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 11, p. 8856-8858, juin 1996, doi: 10.1063/1.362473.
- [204] « Mistry, B.D. (2009) A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry (UV, JR, PMR, JCNMR and Mass Spectroscopy). Oxford Book Company, Jaipur. »
- [205] R. M. Almeida et C. G. Pantano, « Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 68, n° 8, p. 4225-4232, oct. 1990, doi: 10.1063/1.346213.
- [206] A. Agarwal et M. Tomozawa, « Correlation of silica glass properties with the infrared spectra », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209, n° 1-2, p. 166-174, janv. 1997, doi: 10.1016/S0022-3093(96)00542-X.
- [207] J. Brzeska, A. M. Elert, M. Morawska, W. Sikorska, M. Kowalczyk, et M. Rutkowska, « Branched Polyurethanes Based on Synthetic Polyhydroxybutyrate with Tunable Structure and Properties », *Polymers*, vol. 10, n° 8, p. 826, juill. 2018, doi: 10.3390/polym10080826.
- [208] M. Owińska, A. Chechelska-Noworyta, Z. Olejniczak, et M. Hasik, « Functionalization of polyhydromethylsiloxane with nitrogen-containing organic compounds », *J. Polym. Res.*, vol. 28, n° 5, p. 169, mai 2021, doi: 10.1007/s10965-021-02503-3.
- [209] D. Massiot et al., « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, janv. 2002, doi: 10.1002/mrc.984.
-

Farah INOUBLI

Caractérisation des performances physiques et chimiques de couches minces d'oxycarbonitride de silicium SiOxCyNz soumises à des attaques chimiques en solution aqueuse

La délamination des verres représente un défi persistant dans l'industrie de la production d'emballages pharmaceutiques en verre depuis de nombreuses années. Avec les avancées constantes et la recherche de nouveaux principes actifs sensibles, la nécessité de conditions de stockage rigoureuses pour garantir la stabilité et l'intégrité des médicaments jusqu'à leur administration est devenue primordiale. Par conséquent, il est impératif d'améliorer la résistance chimique et mécanique des flacons pharmaceutiques classiques. Ces améliorations visent à prévenir la délamination, qui pourrait compromettre la sécurité et l'efficacité des médicaments, ainsi qu'à répondre aux normes de qualité et de sécurité de l'industrie pharmaceutique en constante évolution. Les couches minces représentent une route prometteuse pour renforcer la résistance et la stabilité des flacons pharmaceutiques, en offrant une barrière supplémentaire contre les facteurs environnementaux et chimiques qui peuvent provoquer la délamination. Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif d'étudier les performances chimiques et mécaniques de couches minces amorphes d'oxycarbonitride de silicium, vis-à-vis de l'altération chimique, en comparaison avec le flacon de verre vierge. Les films minces ont été déposés par CVD (Chemical Vapor Deposition) atmosphérique à basse température (450-650°C) en collaboration avec le LGC de Toulouse. Les études portent sur des dépôts issus de plusieurs voies chimiques et pour différents jeux de paramètres expérimentaux (température, débits...) déployant une large gamme de compositions allant de la silice SiO₂ à des réseaux silicatés SiOxCyNz fortement substitués. La durabilité chimique et la tenue mécanique de ces films ont été évaluées après avoir exposé ces couches à des atmosphères humides ou à des solutions aqueuses acides et basiques, et à des températures variables pour des périodes de temps successives. En appliquant une gamme diversifiée de techniques de caractérisation des matériaux, telles que les techniques IBA (Analyses par faisceau d'ion), ToF-SIMS (Spectroscopie de masse des ions secondaires par temps de vol) XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X), la spectroscopie FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier), la RMN du solide (Résonance Magnétique Nucléaire), ainsi que des techniques d'imagerie telles que le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et l'AFM (Microscopie à Force Atomique), nous avons été en mesure de suivre de manière approfondie l'évolution des profils chimiques élémentaires de surface, l'évolution de la structure, de l'état de liaison des motifs moléculaires et des changements de rugosité et de morphologie des matériaux au cours de leur altération. Parallèlement, les propriétés mécaniques, telles que la dureté et le module de Young, ont également été scrutées et analysées au cours du processus d'altération, en collaboration avec le CIRIMAT de Toulouse. Ces évolutions ont été étroitement corrélées à la composition chimique et à la qualité du réseau atomique initial du matériau. Des essais effectués sur des systèmes complémentaires obtenus par pulvérisation réactive assistée par Plasma ECR en collaboration avec les instituts de chimie ICCF et l'institut Pascal de Clermont-Ferrand, ont offert des perspectives complémentaires pour interpréter les phénomènes observés avec les films CVD (Dépôt Chimique en Phase Vapeur) et affiner l'interprétation des mécanismes en jeu. Ces expériences ont permis de mesurer les vitesses d'altération de couches SiOxCyNz extrêmement performantes, et de mieux comprendre leur réactivité vis-à-vis des conditions environnementales. Ces résultats sont essentiels pour évaluer leur stabilité et leur durabilité dans des applications réelles pour lesquelles ces films constituent des matériaux d'intérêt.

Mots clés : couches minces, SiOxCyNzH, durabilité chimique, analyses par faisceaux d'ions, propriétés physico-chimiques, structure

Characterization of the physical and chemical performance of silicon oxycarbonitride thin films (SiOxCyNz) subjected to chemical attacks in aqueous solution

Glass delamination has been a persistent challenge in the pharmaceutical glass packaging industry for many years. With continuous advancements and the development of new sensitive active ingredients, the need for stringent storage conditions to ensure the stability and integrity of medications until their administration has become paramount. Consequently, it is crucial to improve the chemical and mechanical resistance of conventional pharmaceutical vials. These improvements aim to prevent delamination, which could compromise the safety and efficacy of drugs, while also meeting the evolving quality and safety standards of the pharmaceutical industry. Thin films represent a promising approach to enhancing the strength and stability of pharmaceutical vials by providing an additional barrier against environmental and chemical factors that may cause delamination. In this context, the objective of this thesis is to study the chemical and mechanical performance of amorphous silicon oxycarbonitride thin films in comparison to bare glass vials, with respect to chemical degradation. The thin films were deposited using low-temperature atmospheric Chemical Vapor Deposition (CVD) (450-650°C) in collaboration with LGC in Toulouse. The studies focus on coatings produced via several chemical routes and under different experimental parameters (temperature, flow rates, etc.), deploying a wide range of compositions from silica (SiO₂) to highly substituted silicate networks (SiOxCyNz). The chemical durability and mechanical resistance of these films were evaluated after exposing the coatings to humid atmospheres or aqueous solutions of varying pH and temperatures for successive periods of time. By applying a diverse range of material characterization techniques such as IBA (Ion Beam Analysis), ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), FTIR spectroscopy (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), solid-state NMR (Nuclear Magnetic Resonance), and imaging techniques like SEM (Scanning Electron Microscopy) and AFM (Atomic Force Microscopy), we were able to thoroughly monitor the evolution of surface elemental chemical profiles, structural changes, bonding states, and alterations in the roughness and morphology of the materials during degradation. In parallel, mechanical properties such as hardness and Young's modulus were also examined and analyzed during the degradation process, in collaboration with CIRIMAT in Toulouse. These changes were closely correlated with the chemical composition and the quality of the material's initial atomic network. Experiments conducted on complementary systems obtained by plasma-assisted reactive sputtering (ECR plasma) in collaboration with l'institut de chimie ICCF and l'institut Pascal de Clermont-Ferrand provided additional insights into interpreting the phenomena observed with CVD films, refining our understanding of the mechanisms of alteration. These experiments enabled the measurement of degradation rates of highly performant SiOxCyNz coatings and a deeper understanding of their reactivity under aqueous degradation, which is crucial for assessing their stability and durability in concrete applications where these films are of interest.

Key words : Thin films, SiOxCyNzH, chemical durability, Ion beam analysis, physical-chemical properties, structure



Condition Extrêmes et Matériaux : Haute Température et
Irradiation
CEMHTI UPR 3079 CNRS

1D Avenue de la recherche scientifique 45071 Orléans Cedex2

