



DOSAGE DES ALCALINS À LA SURFACE DES VERRES SILICATÉS

M. Sfar, J. Lacharme, P. Lepeut, P. Champion

► To cite this version:

M. Sfar, J. Lacharme, P. Lepeut, P. Champion. DOSAGE DES ALCALINS À LA SURFACE DES VERRES SILICATÉS. Journal de Physique Colloques, 1984, 45 (C2), pp.C2-375-C2-378. 10.1051/jphyscol:1984285 . jpa-00224000

HAL Id: jpa-00224000

<https://hal.science/jpa-00224000>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

DOSAGE DES ALCALINS À LA SURFACE DES VERRES SILICATÉS

M. Sfar, J.P. Lacharme, P. Lepeut et P. Champion

Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire des Matériaux Minéraux, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03, France

Résumé - Les verres binaires : $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ et ternaires : Na_2O ou $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ont été fracturés sous ultravide afin d'effectuer l'analyse Auger de surfaces vierges de verres de compositions bien définies. Le dosage des ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} des surfaces de fracture a été rapporté aux compositions massiques des verres. Les résultats ont mis en évidence que les variations des hauteurs des pics Auger des cations au cours de chaque mesure dépendaient à la fois de la nature du cation, de la composition du verre et de la densité du faisceau primaire d'électrons. L'interprétation montre que ces variations sont dues à la migration des cations à l'intérieur de l'échantillon sous l'influence d'un champ électrique qui peut être calculé à l'aide d'un modèle théorique.

Abstract - The binary glasses ($\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$) and the ternary glasses (Na_2O or $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$) have been fractured under ultra high vacuum conditions before the Auger analysis of the freshly-created surfaces. The Na^+ , K^+ and Ca^{2+} Auger signals have been reported against the bulk concentrations of the cations. The results have shown that the heights of the Auger peaks strongly varied during the electron bombardment depending on the glass composition and the electron beam density. This phenomenon is related to the migration of the cations due to an electric field. The characteristics of this field can be described by a theoretical model.

La spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.) a considérablement progressé durant ces dernières années dans le domaine de l'analyse quantitative des surfaces aussi bien au niveau instrumental qu'au niveau de l'analyse théorique. Malgré les progrès acquis il est encore difficile de déduire de la mesure du nombre des électrons Auger émis la concentration de l'élément excité en introduisant cette dernière grandeur dans l'expression analytique de l'émission Auger qui comprend également beaucoup d'autres paramètres (section efficace d'ionisation, probabilité de désexcitation par émission Auger, libre parcours moyens λ ...). Au cours de nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'analyse des surfaces de fracture de verres contenant les ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} et dont la composition en volume est bien connue. Les verres ont été fondus et les échantillons préparés au laboratoire de Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers). Ces fractures ont été faites à l'intérieur de l'enceinte de mesure donc sous ultravide afin d'éviter toute contamination de la surface. Les expériences ont été réalisées à la température ordinaire en bombardant les échantillons par un faisceau d'électrons sous une incidence normale. L'énergie des électrons primaires E_p était égale à 3 KeV, l'intensité I_p du faisceau étant égale, soit à $2 \cdot 10^{-7}$ A, soit à 10^{-6} A. ce qui entraînait une densité de courant J_p égale à 10^{-4} ou $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm². Le spectromètre utilisé était équipé d'un analyseur à miroir cylindrique fabriqué par RIBER. Les spectres Auger ont pu être enregistrés soit en mode direct (dispositif L.M.S.) soit en mode dérivé.

L'une des principales difficultés rencontrées au cours des analyses de surface des verres par spectroscopie Auger réside dans la variation de l'intensité du signal des alcalins au cours de la mesure. Ce phénomène est connu depuis plusieurs années et a donné lieu à de nombreux travaux (1) (2) sans qu'une interprétation rigoureuse ait

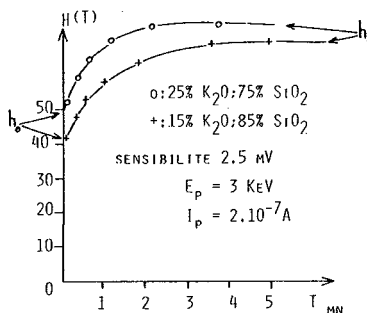
pu être proposée. Dans la première partie de ce travail nous avons voulu vérifier qu'il existait une loi de proportionnalité entre les hauteurs des pics Auger des ions alcalins et alcalinoterreux des surfaces de fracture et leurs concentrations massiques dans les différents verres. L'évolution caractéristique du signal Auger des alcalins au cours du bombardement électronique nous a conduit à extrapoler les mesures des hauteurs des pics Auger à l'instant $t = 0$ du bombardement de la surface et à choisir ces valeurs (h_0) comme grandeurs caractéristiques de la composition de la surface de fracture. Les résultats ainsi obtenus montrent que les hauteurs h_0 des pics Auger des ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont toujours proportionnelles aux concentrations atomiques en sodium, potassium et calcium des verres. La composition de la surface de fracture d'un verre réalisée sous ultravide correspond donc à sa composition en volume, et cette façon de procéder peut donc servir de méthode d'étalonnage dans l'analyse quantitative des surfaces de verres.

Les problèmes posés par la variation souvent rapide du signal Auger des alcalins (en particulier pour l'ion Na) nous ont amenés à étudier ce phénomène dans des verres de compositions différentes. Les mesures ont consisté à enregistrer les variations des hauteurs des signaux des cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} au cours du bombardement électronique de la surface de fracture de verre.

- VARIATION DE L'AMPLITUDE DU PIC AUGER DU POTASSIUM

On constate toujours une augmentation de la hauteur du signal au cours du bombardement électronique ainsi que le montrent les courbes tracées sur la figure 1 relatives aux verres binaires de compositions pondérales suivantes : 15 % K_2O - 85 % SiO_2 et 25 % K_2O - 75 % SiO_2 .

Figure 1
Variation de la hauteur
du pic Auger du potassium



Cette augmentation du signal est d'autant plus rapide que l'intensité primaire I_p ou plus précisément la densité de courant primaire J_p du faisceau d'électrons est grande et que la concentration en K_2O dans le verre est élevée. A cette augmentation du signal correspond un enrichissement en potassium à la surface du verre. Les hauteurs h_1 des paliers observés sur les courbes de la figure 1 à partir de temps t_1 sont fonction des conditions expérimentales et augmentent jusqu'à une valeur limite avec la densité du courant primaire.

- VARIATION DE L'AMPLITUDE DU PIC AUGER DU SODIUM

Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment à partir de verres binaires Na_2O - SiO_2 de compositions pondérales variables entre 10 % de Na_2O et 40 % de Na_2O , ainsi qu'à partir de verres ternaires Na_2O - CaO - MgO - SiO_2 . On constate sur la figure 2 que h_{Na} (ou $h_{\text{Na}}/h_{\text{ONa}}$) reste constante au cours de la mesure pour les verres dont les teneurs en Na_2O sont les plus faibles et diminue pour les verres contenant 33 % et 40 % de Na_2O . Ce dernier résultat ainsi que l'allure caractéristique de cette diminution correspondent aux phénomènes habituellement observés (2) (3).

On peut montrer également que la cinétique de variation du signal dépend fortement de la densité du courant primaire J_p et que la diminution du signal a lieu pour des temps d'autant plus courts et des concentrations en Na_2O d'autant plus faibles que J_p est élevée. La présence de CaO et de MgO dans la composition du verre retarde, pour une même concentration en Na_2O la diminution du signal Auger de l'alcalin.

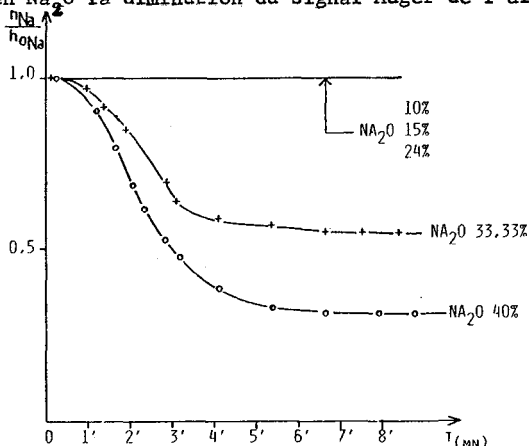


Figure 2

Variation de la hauteur du pic Auger du sodium

- VARIATION DE L'AMPLITUDE DU PIC AUGER DU CALCIUM

La variation des hauteurs des pics Auger dans l'analyse de la surface des verres ne se limite pas aux seuls ions alcalins mais ce phénomène peut également être constaté pour les ions alcalinoterreux. A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 3 les résultats relatifs à l'analyse d'un verre dont la composition pondérale est la suivante : 9,9 Na_2O - 4,65 K_2O - 10,6 CaO - 3,2 MgO - 1,3 Al_2O_3 - 69,7 SiO_2 . On constate que la hauteur du pic Auger du calcium pour une densité de courant primaire $J_p = 5.10^{-4} \text{ A/cm}^2$ varie dans les mêmes proportions que celles du sodium et du potassium.

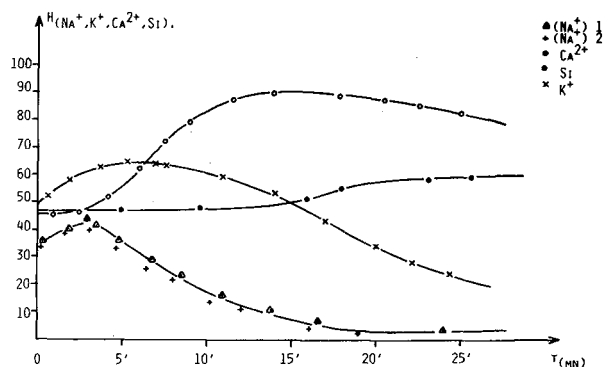


Figure 3

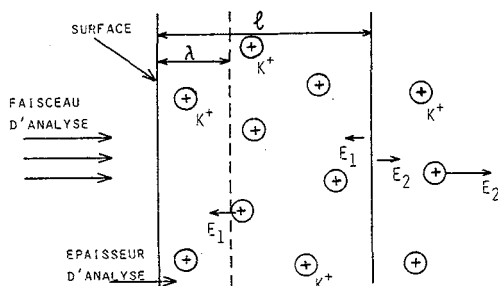
Variation des hauteurs des pics Auger du sodium, du potassium & du calcium

- INTERPRETATION DES RESULTATS

Les variations des hauteurs des pics Auger des éléments analysés correspondent à des variations de leurs concentrations dans une couche superficielle de verre d'épaisseur égale ou supérieure au libre parcours moyen λ des électrons Auger ($5 \text{ \AA} \leq \lambda < 15 \text{ \AA}$). L'augmentation de h_K reproduite sur la figure 1 traduit donc un enrichissement en potassium en surface alors que les courbes de la figure 2 correspondent à une diminution de la concentration en ions sodium à la surface de l'échantillon. Dans les deux cas nous mettons en évidence la migration des ions alcalins dans le verre sous l'influence d'un champ électrique orienté perpendiculairement à sa surface. Ce champ électrique peut être calculé à l'aide d'un modèle théorique proposé pour les

diélectriques et pour SiO_2 (4). Le calcul montre qu'un équilibre électrique s'établit dans le matériau isolant au bout d'un temps t de bombardement par le faisceau d'électrons ($t \leq 500$ msec.). A cet équilibre correspondent localement une densité de charge et un potentiel qui varient à l'intérieur de l'échantillon lorsqu'on s'éloigne de la surface. Le modèle montre en particulier que le champ électrique au voisinage de la surface est tout d'abord orienté vers celle-ci (E_1 sur la figure 4), puis vers l'intérieur de l'échantillon (E_2) à partir d'une profondeur l supérieure à λ .

Figure 4
Distribution du champ
électrique dans
l'échantillon (réf.4)



Si les résultats expérimentaux obtenus pour l'ion potassium (figure 1) vérifient bien ce modèle, la diminution de l'intensité du signal Auger du sodium reportée sur la figure 2 montre que dans les verres $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ le champ électrique au voisinage immédiat de la surface est soit nul, soit orienté vers l'intérieur de l'échantillon. Il semble donc que la distribution du champ électrique dans le verre que nous avons reproduite sur la figure 4 dépende de la structure et de la composition du verre conduisant à des valeurs E_1 , de l et même de E_2 très différentes d'un verre à l'autre.

L'augmentation de la hauteur du pic Auger du calcium alors que celles du sodium et du potassium diminuent (figure 3) a déjà été constatée au cours de mesures faites sur d'autres compositions de verre et dans des conditions expérimentales différentes (5). A la migration des ions Na^+ et K^+ vers l'intérieur de l'échantillon correspond donc un flux d'ions Ca^{2+} vers les sites laissés vacants par les alcalins selon un processus qui reste à définir.

La conclusion de cette étude semble indiquer que les variations des intensités des transitions Auger des ions alcalins des verres analysés correspondent à la migration de ces ions vers la surface ou vers l'intérieur de l'échantillon à partir de sa surface. La variation plus ou moins rapide du signal Auger de l'alcalin devrait donc dépendre de la valeur plus ou moins grande de la mobilité électrique (ou du coefficient de diffusion) de cet alcalin dans le verre. L'examen des résultats obtenus montre cependant que d'une expérience à l'autre la cinétique de la variation des hauteurs des pics Auger ne semble pas directement proportionnelle à la valeur du coefficient de diffusion des alcalins. La variation du signal Auger correspond à des déplacements des alcalins sur une distance faible, égale ou peu supérieure au libre parcours moyen des électrons Auger, alors que les mesures des coefficients de diffusion de ces ions dans les mêmes verres mettent en jeu des déplacements à l'échelle macroscopique sur des distances égales à $10^4 \lambda$ ou $10^5 \lambda$. Cette différence fondamentale est à l'origine de la difficulté d'établir une relation simple entre la variation de la hauteur du pic Auger d'un alcalin et sa diffusion dans le réseau vitreux.

- 1 - PANTANO C.G., DOVE D., ONODA G.Y., J. Non-Crystalline Solids 19 (1975) 41.
- 2 - DAWSON P.T., HEAVENS O.S., POLLARD O.M., J. Phys. C 11 (1978) 2183.
- 3 - OHUCHI F., HOLLOWAY P.H., J. Vac. Sci. Technology. 20 (1982) 863.
- 4 - FITTING H.J., GLAEFEKE H., WILDL W., FRANKE M., MÜLLER W. Experimentelle Technik der Physik 27 (1979) 13.
- 5 - MIOTELLO A., MAZZOLDI P., J. Phys. C. 15 (1982) 5615.