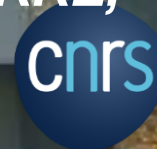


EXEMPLES DU RÔLE DE DIFFUSION CHIMIQUE DANS LES COUCHES MINCES À LA SURFACE DU VERRE PLAT

E.BUROV

*ECOLE SUFRACES ET INTREFACES DU VERRE,
OLÉRON 2023*



LES RÉSULTATS DE 3 THÈSES



H. Montigaud



E. Guillard



J Voronkoff



Sirine Ben Khemis



Jean Thomas Fonné



Alain Portavoce
IM2NP



Dominique Mangelinck
IM2NP



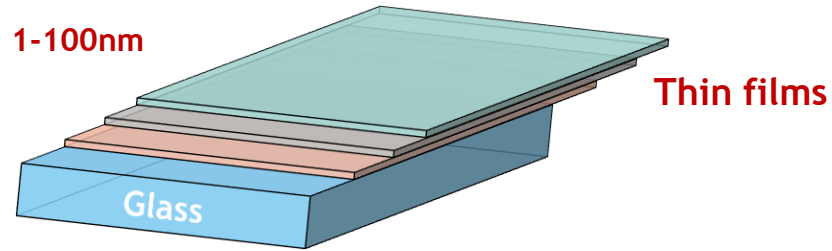
L. Cormier
IPMMC



D. Vandembroucq
PMMH



CONTEXTE INDUSTRIEL: FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE



Vitrage superhydrophobe



Vitrage autonettoyant

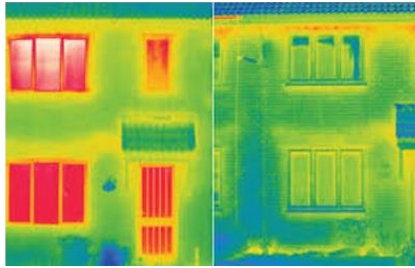


Vitrage bas-émissif et/ou
Vitrage à contrôle solaire



CONTEXTE INDUSTRIEL: EXEMPLE

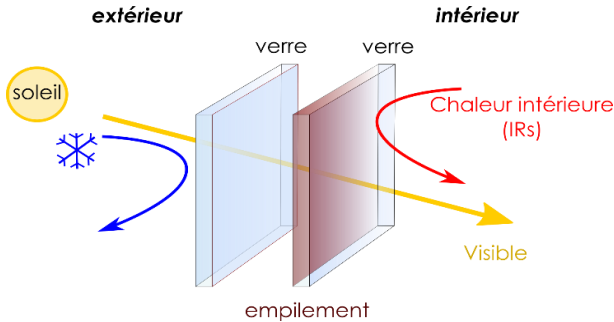
Vitrage bas-émissifs



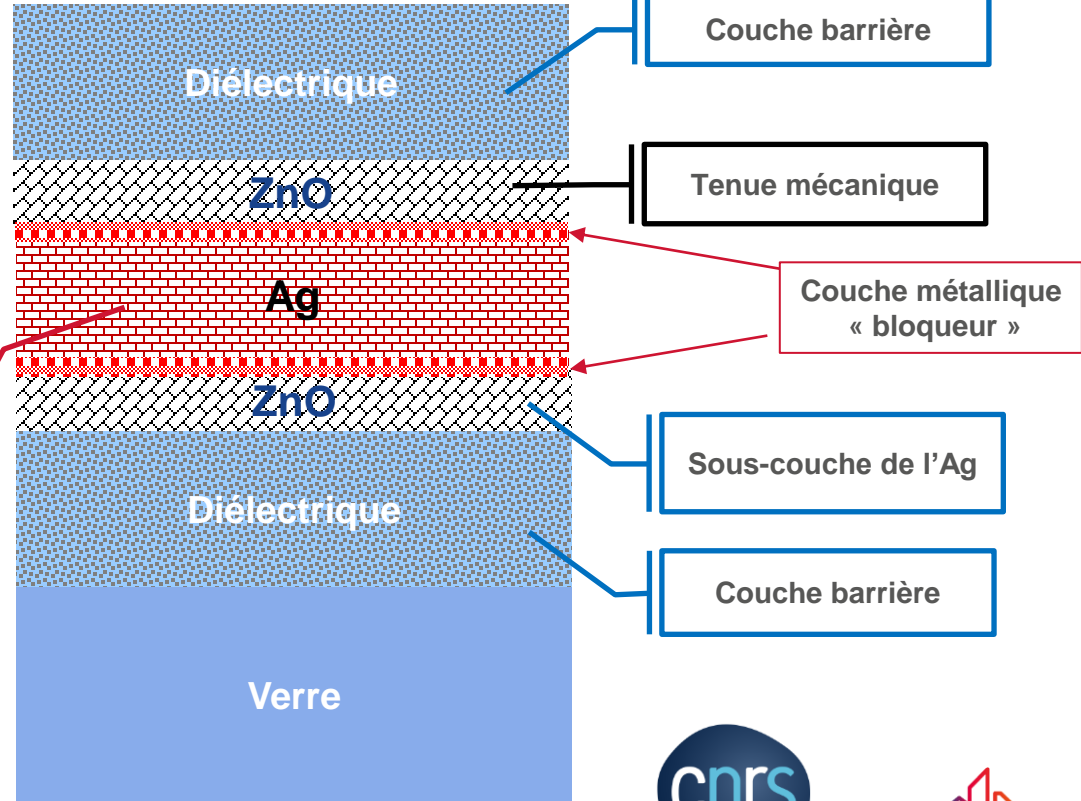
Sans

Avec

Couche fonctionnelle



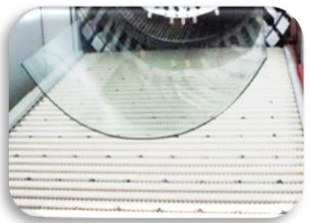
Empilement de couches minces à base d'argent déposées sur verre



CONTEXTE INDUSTRIEL: POST-TRAITEMENTS THERMIQUES

Empilement de couches minces à base d'argent déposées sur verre

❑ Mise en forme



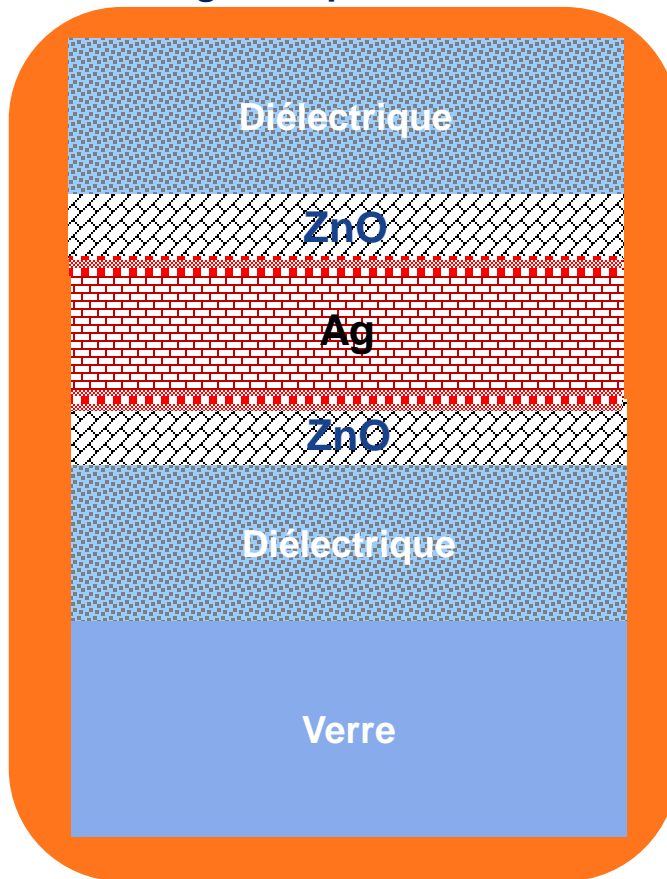
Bombage pare-brise

❑ Optimisation des propriétés mécaniques



Trempe thermique

❑ Activation des propriétés des couches minces

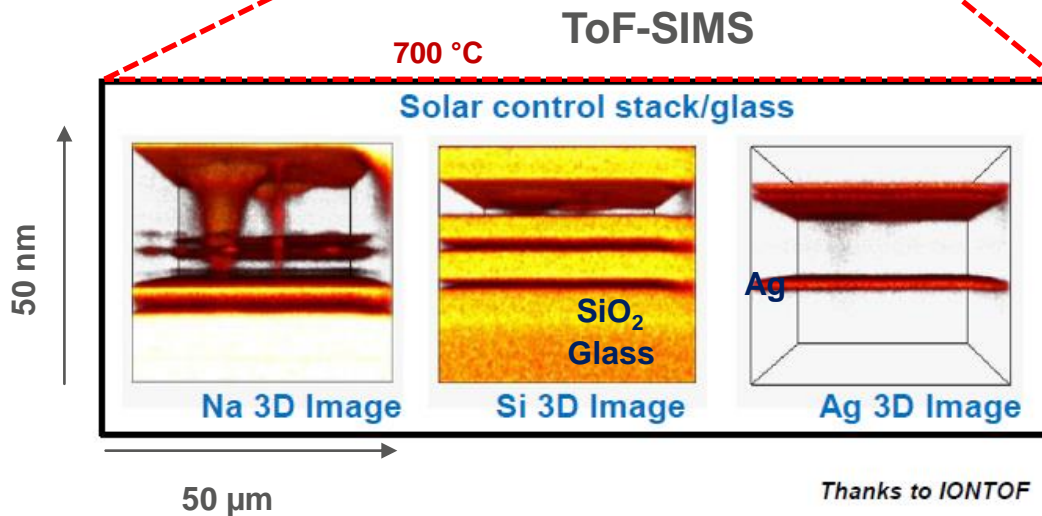
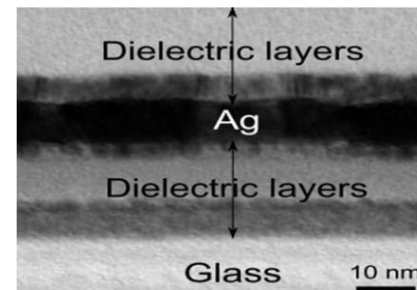


550°C - 700°C
2-10min

CONTEXTE INDUSTRIEL: POST-TRAITEMENTS THERMIQUES

☐ Mise en forme

Pare-brise à contrôle solaire



✗ Diffusion à distance nanométrique de Na⁺



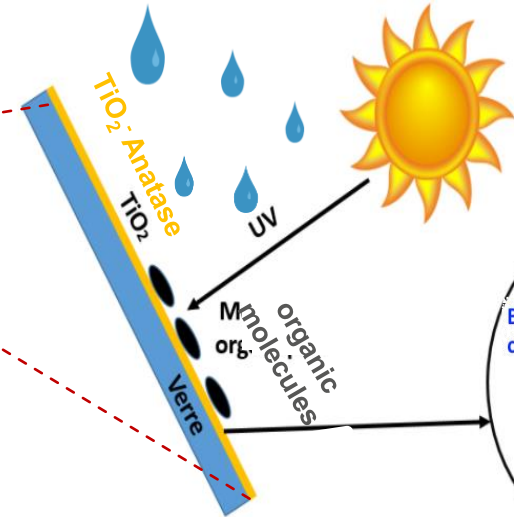
✗ Défauts macroscopiques

Thanks to IONTOF

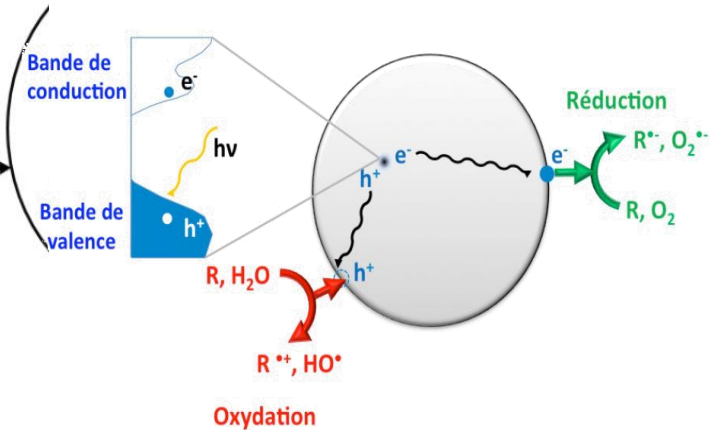


□ Activation des propriétés des couches minces

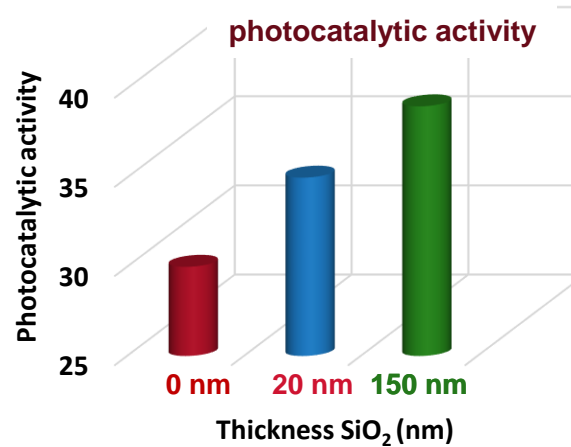
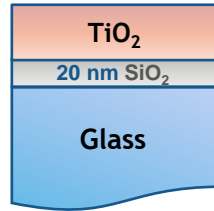
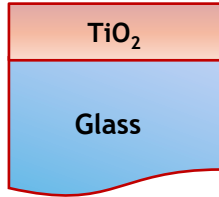
Vitrage autonettoyant



Photocatalytic process

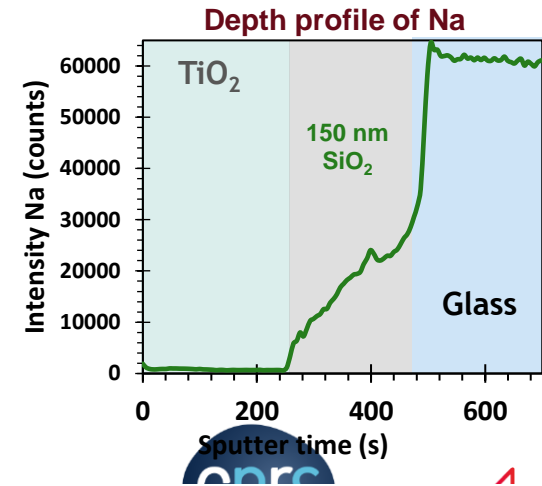
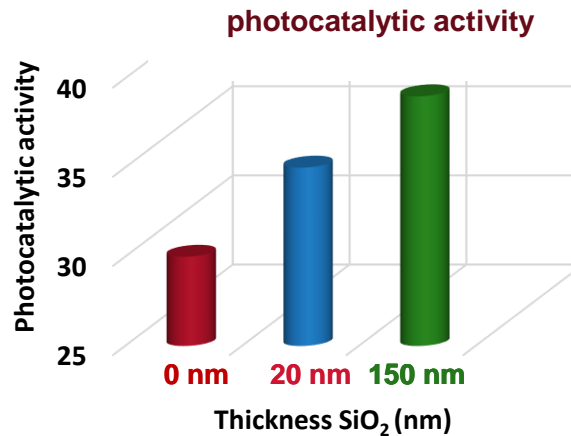
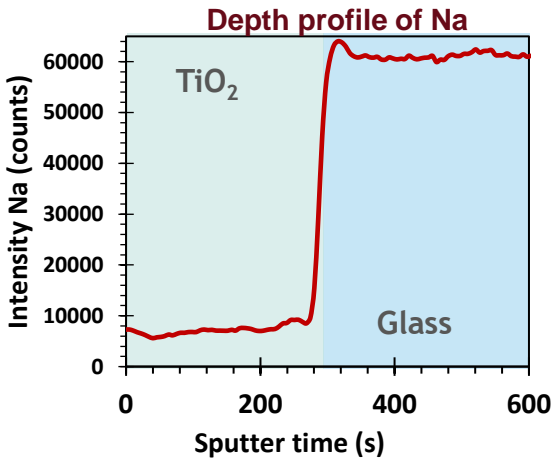
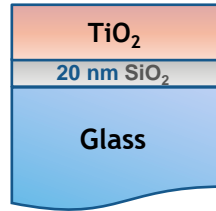
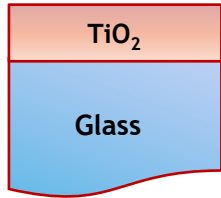


☐ Activation des propriétés des couches minces



➔ Improved photocatalytic activity

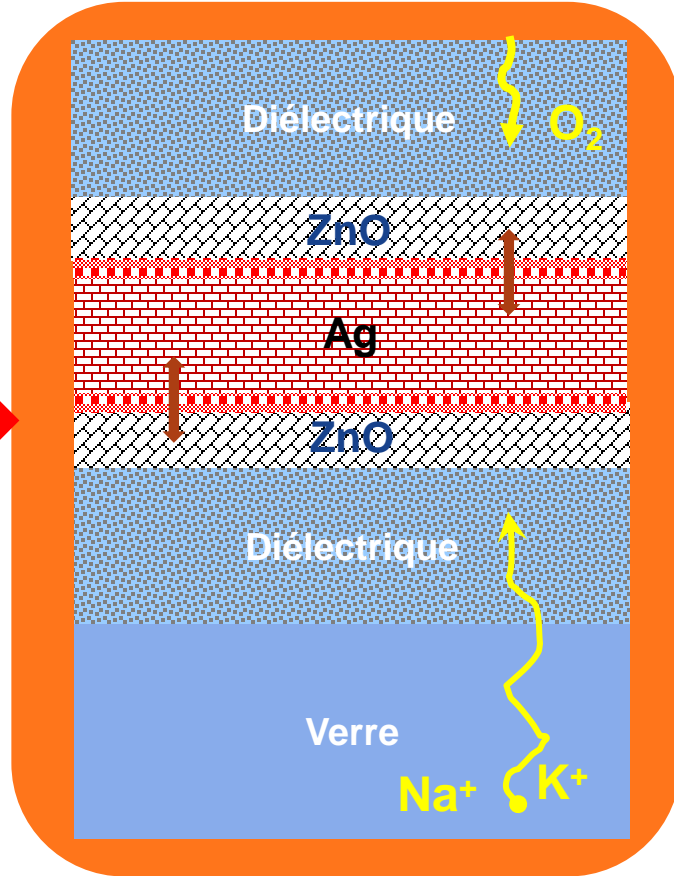
☐ Activation des propriétés des couches minces



✗ Alkali diffusion → ✗ Alteration of the thin films properties

POST-TRAITEMENTS THERMIQUES: DIFFUSION

550°C - 700°C
2-10min





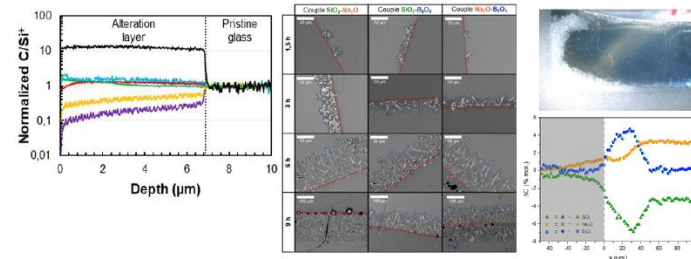
ECOLE THEMATIQUE DU CNRS

« Verres et diffusion »

Diffusion chimique dans les phases vitreuses et liquides

03 au 08 octobre 2021 - La Villa Clythia Fréjus

https://www.ustverre.fr/site/index.php?option=com_content&view=article&id=402&Itemid=966&lang=fr



Ecole sur la diffusion dans les solides

20 au 34 avril 2020, Marseille

26 au 30 avril 2021, Marseille



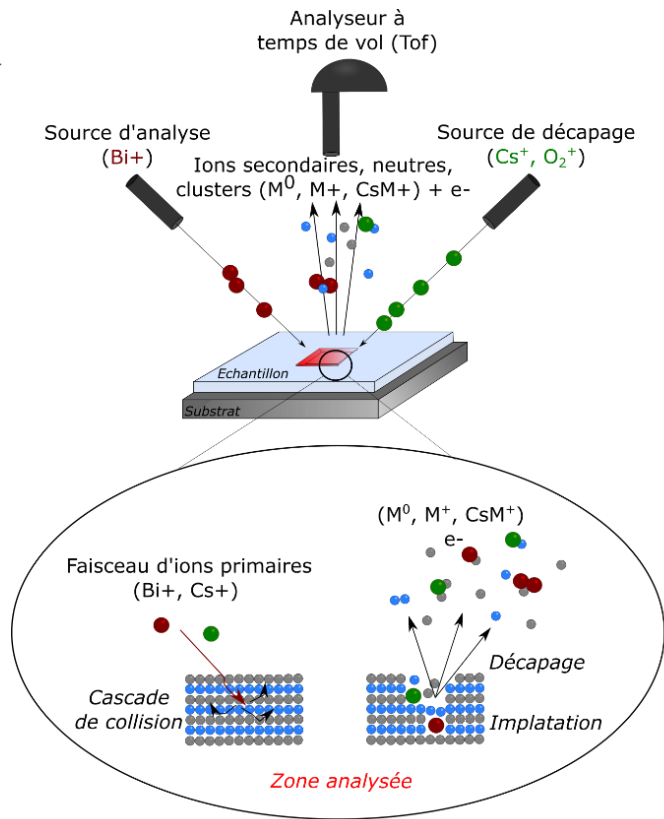
COMMENT CARACTÉRISER LA DIFFUSION DANS LES COUCHES MINCES?

SGR Paris: Thierry Cretin, Hervé Montigaud

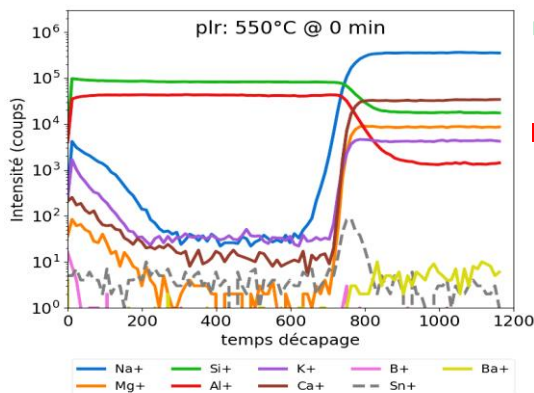


Time-of-Flight Secondary Ion Mass spectrometry (ToF-SIMS)

Principe



Profils des ions secondaires



- Analyse simultanée de tous les éléments (ions secondaires)
- Sensibilité ~ qq ppm
- Effets de matrice

Calibration vitesse de décapage

Détermination des facteurs de sensibilités = mesures quantitatives

COMMENT CARACTÉRISER LA DIFFUSION DANS LES COUCHES MINCES?

SGR Paris: Thierry Cretin, Hervé Montigaud

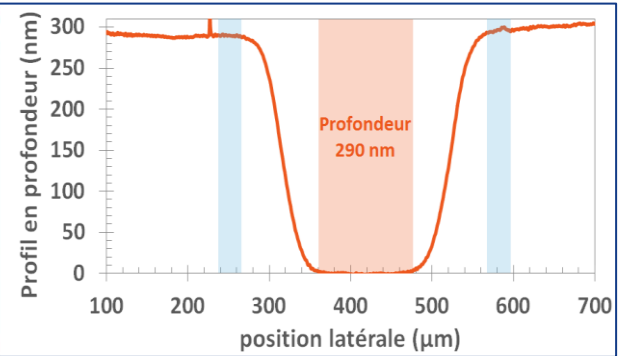
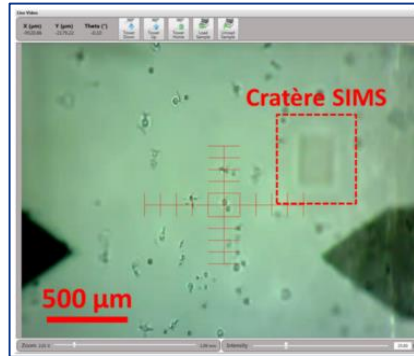
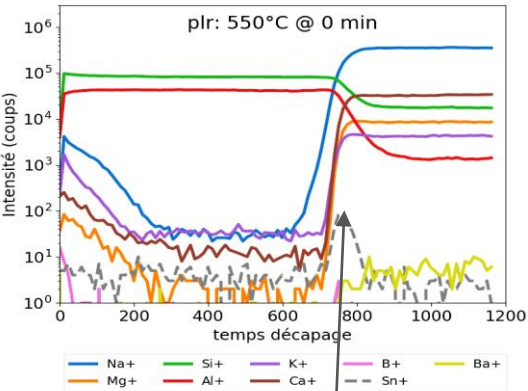


Vers les mesures quantitatives

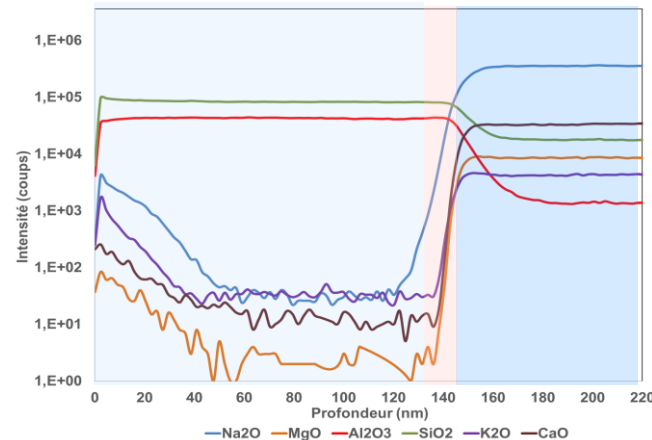
Profils des ions secondaires



Calibration vitesse de décapage



Pic de l'étain = témoin de la surface du verre



COMMENT CARACTÉRISER LA DIFFUSION DANS LES COUCHES MINCES?

SGR Paris: Thierry Cretin, Hervé Montigaud



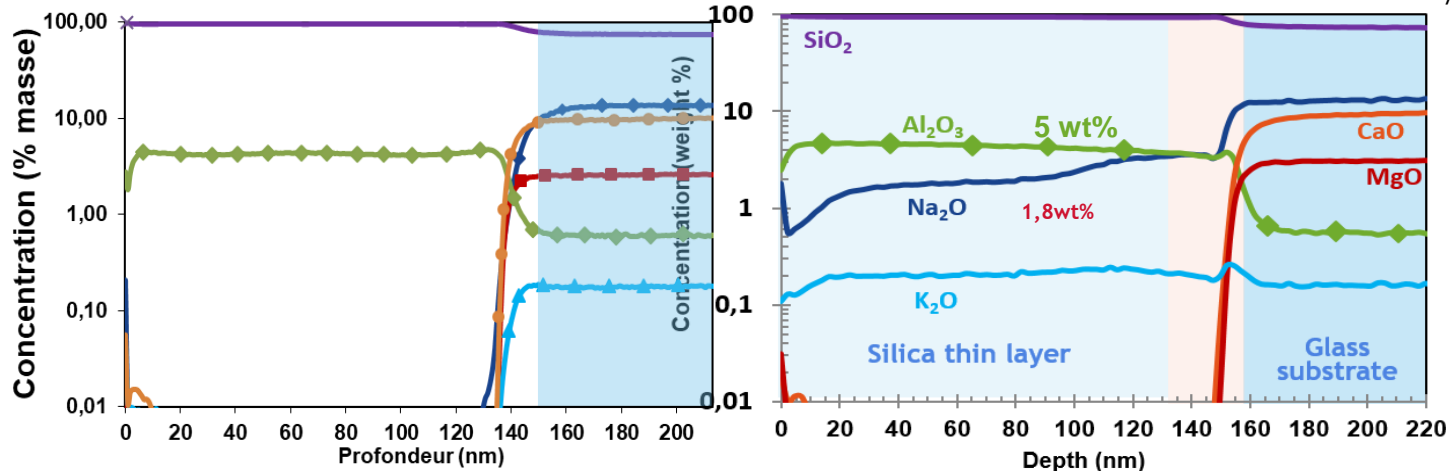
Vers les mesures quantitatives

Détermination des facteurs de sensibilités = mesures quantitatives

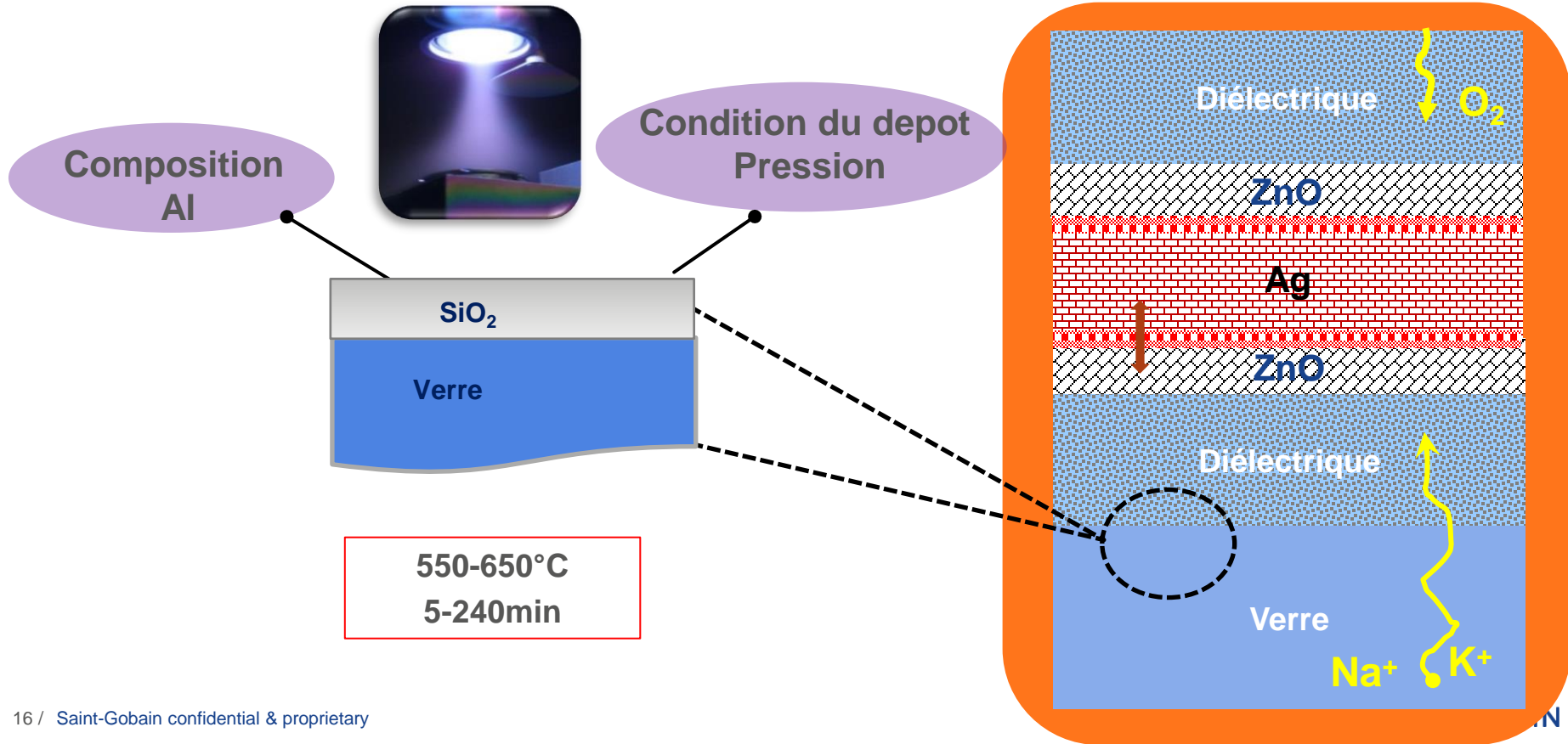
- Utilisation du substrat comme étalon
- Validation par XPS et EPMA et l'analyse de la composition du verre

$$RSF_{X/30Si} = \frac{I_X \times M_X}{A_X \times C_X (\text{poids oxyde})} \times \frac{A_{Si} \times C_{SiO_2} (\text{poids oxyde})}{I_{30Si} \times M_{SiO_2}} \xrightarrow{\text{(Bojan et al., 1994)}} C_{\text{oxyde } X} = \frac{\left(\frac{I_X}{RSF_{X/Si}} \right)}{\sum_{i=1}^N \frac{I_{Xi}}{RSF_{Xi/Si}}}$$

Oxydes (% poids)	Substrat	CM Silice
SiO ₂	73.5	95.65
Al ₂ O ₃	0.59	4.26
Na ₂ O	13.45	<0.01
K ₂ O ₃	0.18	<0.01
CaO	9.9	<0.01
MgO	2.6	<0.01



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: J.-T. Fonné

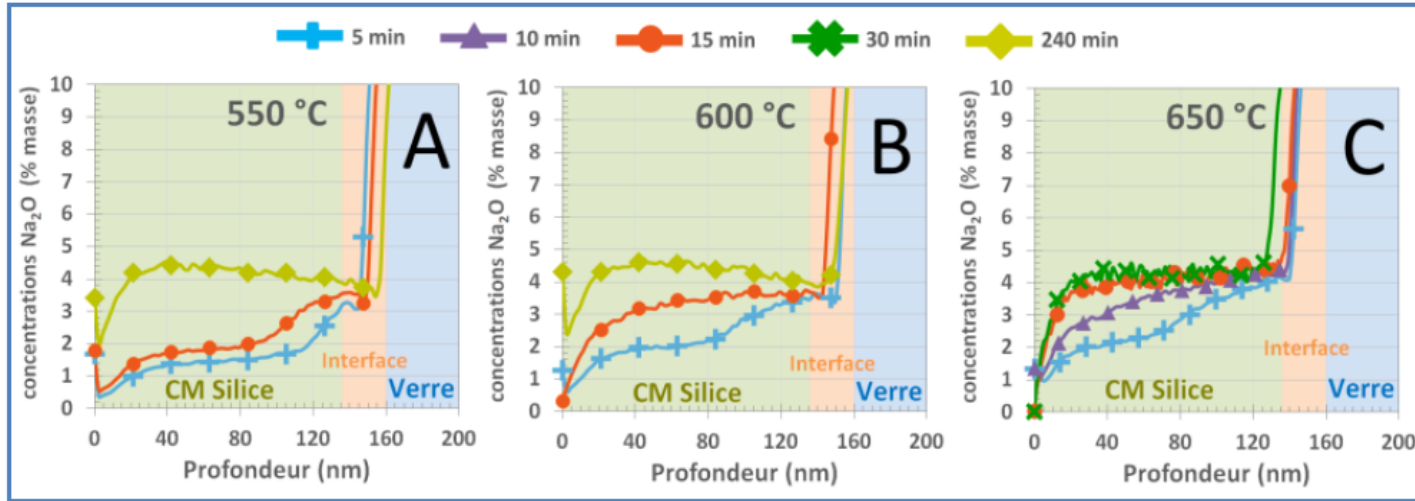


Figure 24 : Profils SIMS de Na_2O pour des couches de silice de 150 nm d'épaisseur dopées Al_2O_3 (4% masse), en fonction du temps de recuit et de la température : A - recuit 550°C, B - recuit 600°C, C - recuit 650°C.

- ✓ Concentration de Na augmente avec T pour le même temps
- ✓ Na augmente avec le temps jusqu'au plateau

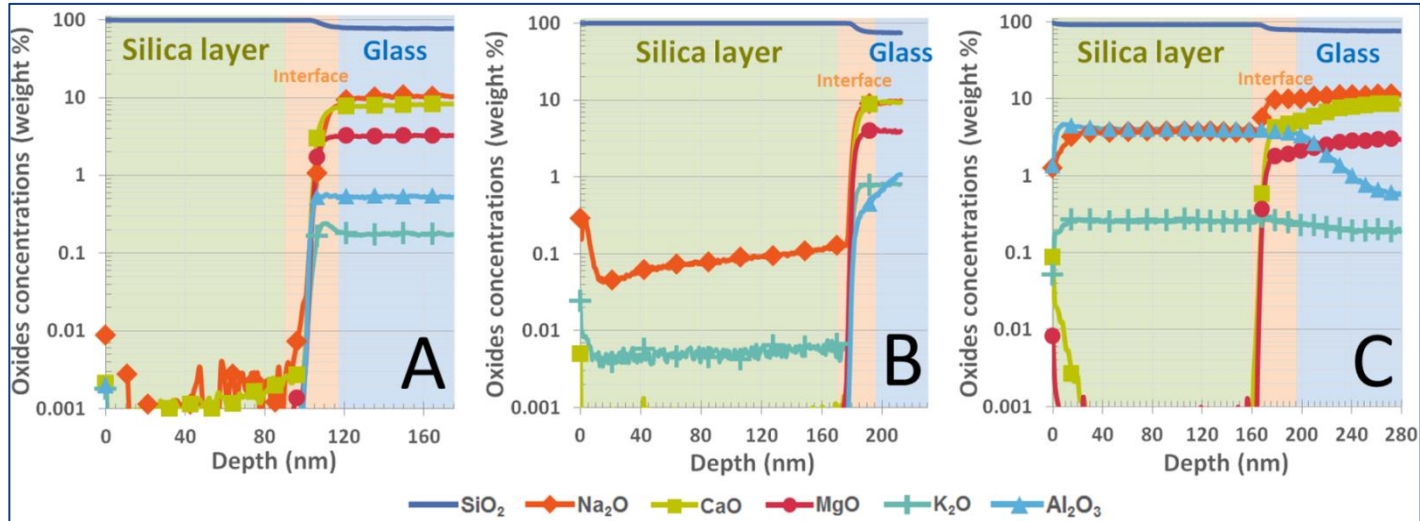
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: J.-T. Fonné

Silice pure
- Avant recuit -

Silice pure
- 1h @ 650 °C -

Silice dopée 4mass%
 Al_2O_3
- 1h @ 650 °C -



Diffusion Na et K ↗ lorsque Al ↗ ??



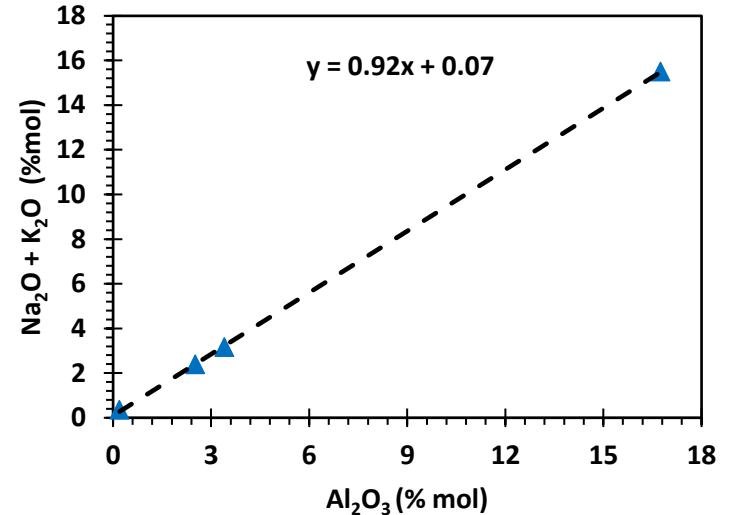
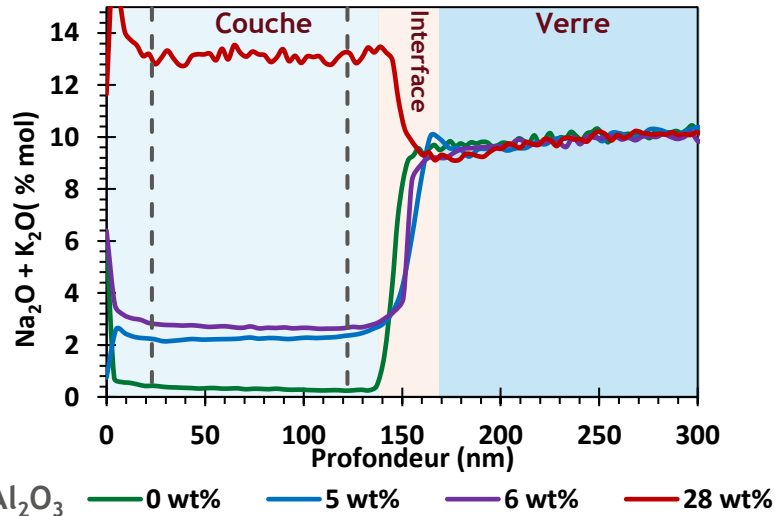
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: S. Ben Khemis

Equilibrium of alkali concentration: 650°C_60 min

Glass + 150 nm SiO₂:Al₂O₃ (0.2=>28 %wt), 2 μbar

Depth profile of Na



→ $[Na_2O + K_2O] \setminus Al_2O_3 \approx 1$

→ Aluminum doping of the film enhances the alkali diffusion

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

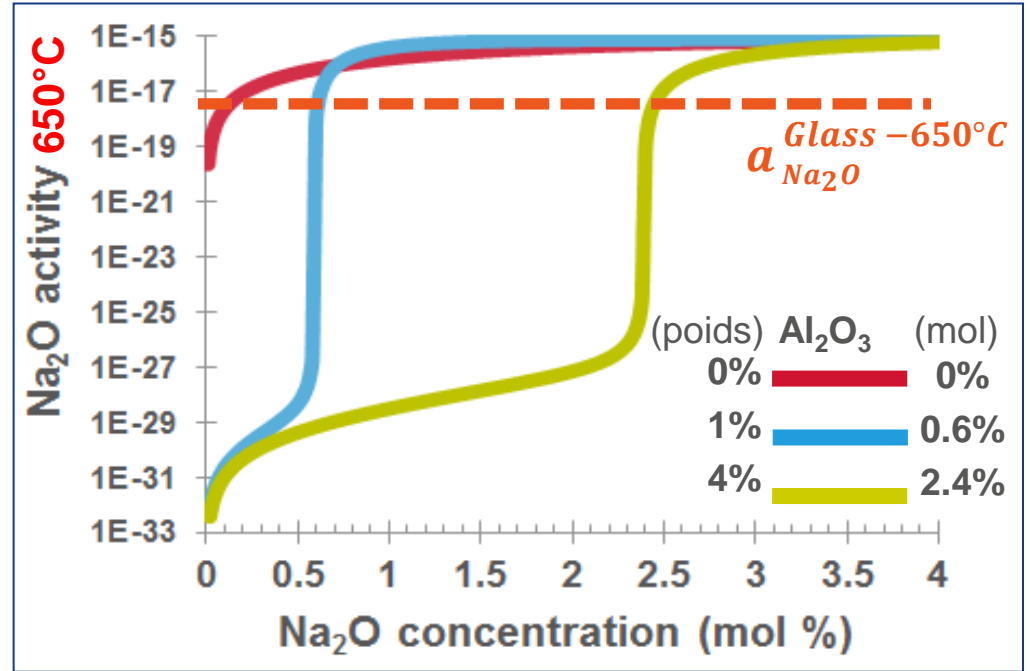
► Mais que dit la thermodynamique

?

↘ Na^+ et K^+ diffusent pour équilibrer les potentiels chimiques entre la CM de silice et le verre :

$$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{SiO}_2} = \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{Glass}}$$

$$a_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{SiO}_2} = a_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{Glass}}$$



1 Relation linéaire Na et K vs Al :



Ratio Na/Al = 1



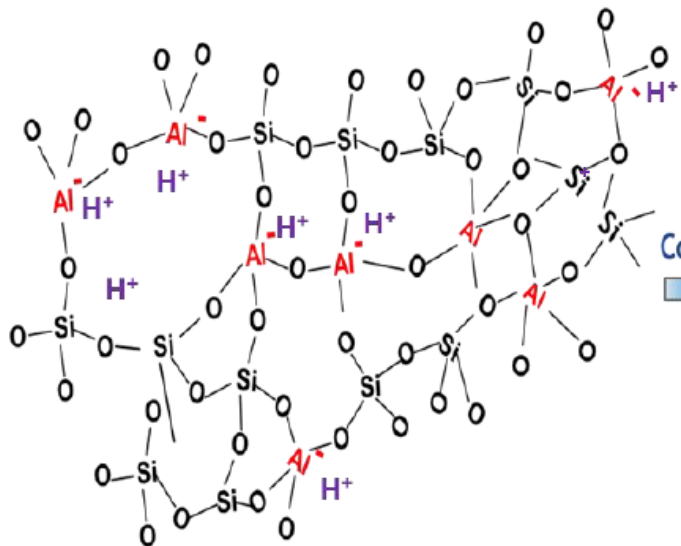
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE / COUCHE AMORPHE

PhD: S. Ben Khemis

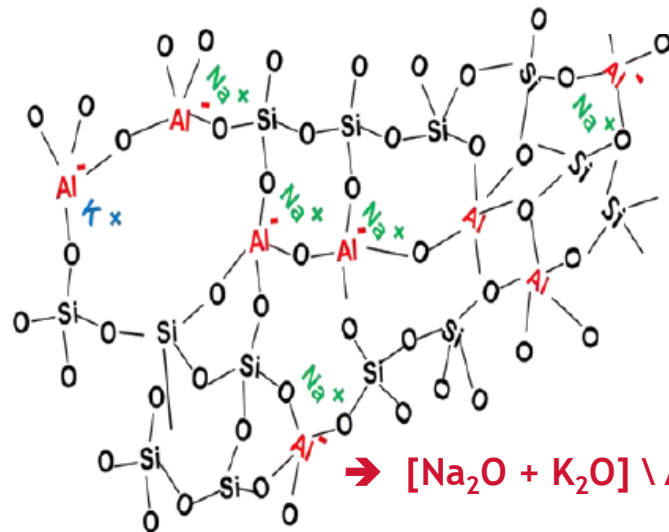
Avant recuit



Après recuit



Compensation
de charge



- ✓ RMN a mis en évidence que 89 % des atomes d'Al se trouvent en coordination 4.

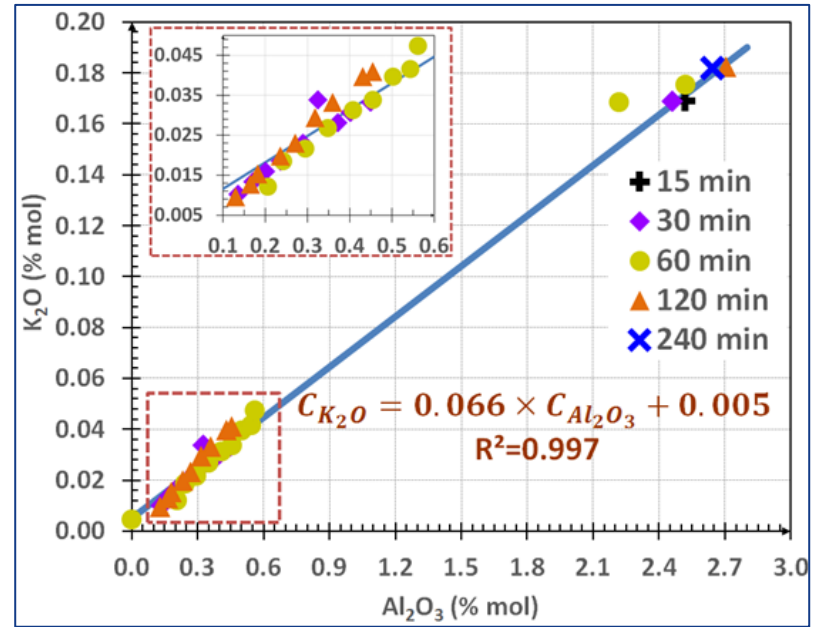
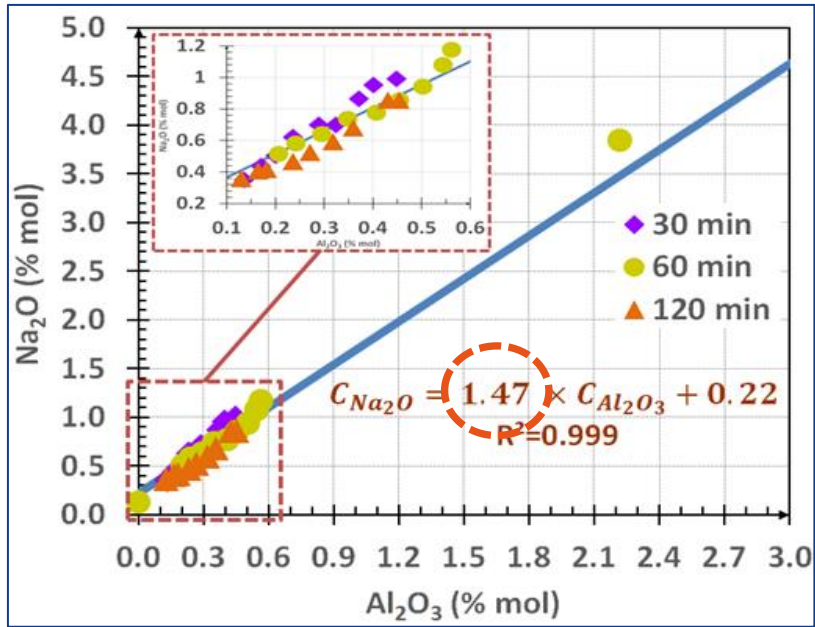
- ✓ Na⁺ est compensateur de charge

Effet de recuit à 650 °C	H Surface (10 ¹⁵ at/cm ²)	H Couche silice (% atomique)
Non recuit	16 ± 1	1.7 ± 0.1
Recuit 5 min	13 ± 1	1 ± 0.08
Recuit 15 min	15 ± 1	0.2 ± 0.02

ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: J.-T. Fonné

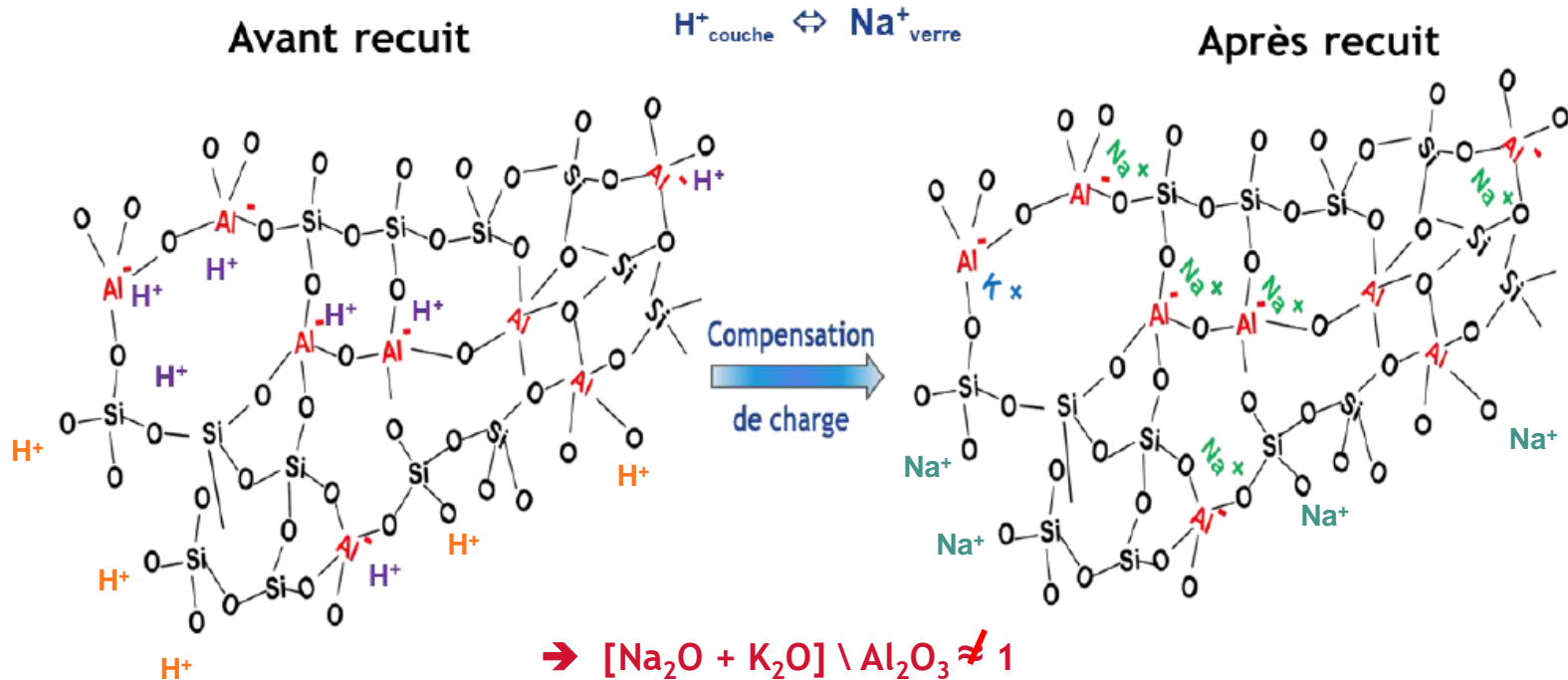


1 Relation linéaire Na et K vs Al

2 Ratio Na/Al = 1,5 ??

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE / COUCHE AMORPHE

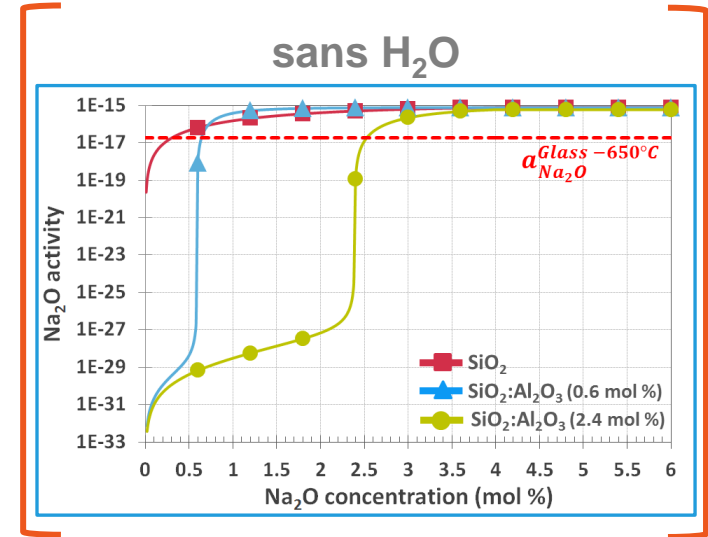
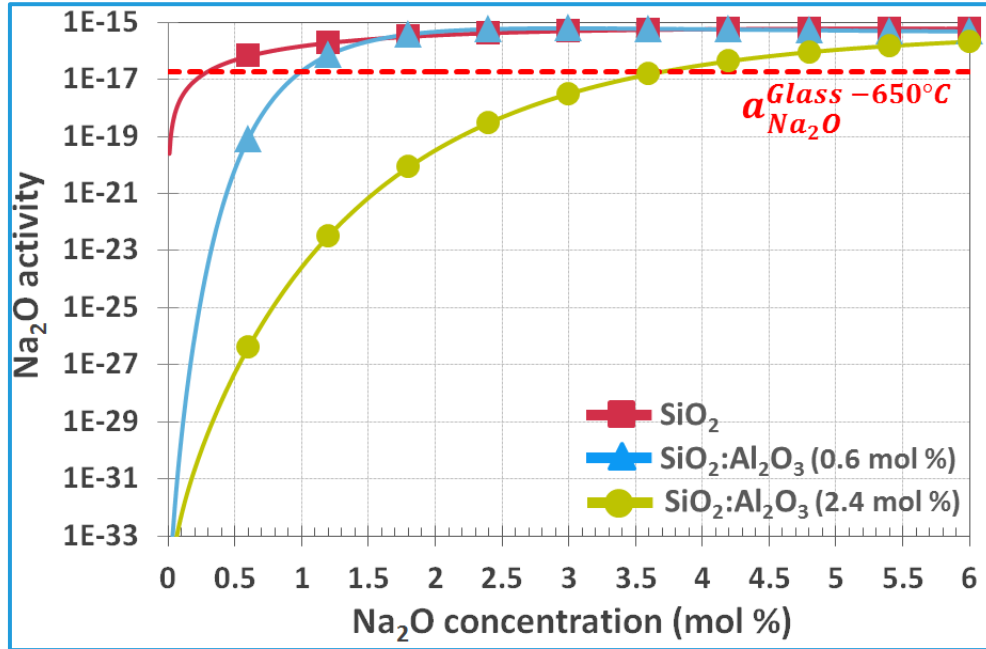
PhD: S. Ben Khemis



- ✓ Na^+ est compensateur et modificateur de charge

► Retour à la thermodynamique ... mais avec de l'eau :

Pour 6000 ppm d'eau dans la silice

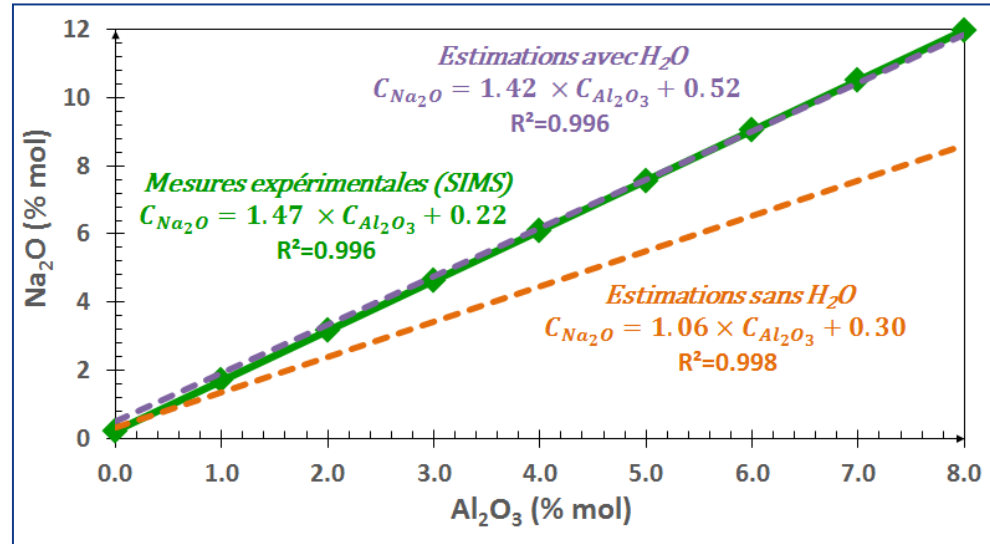
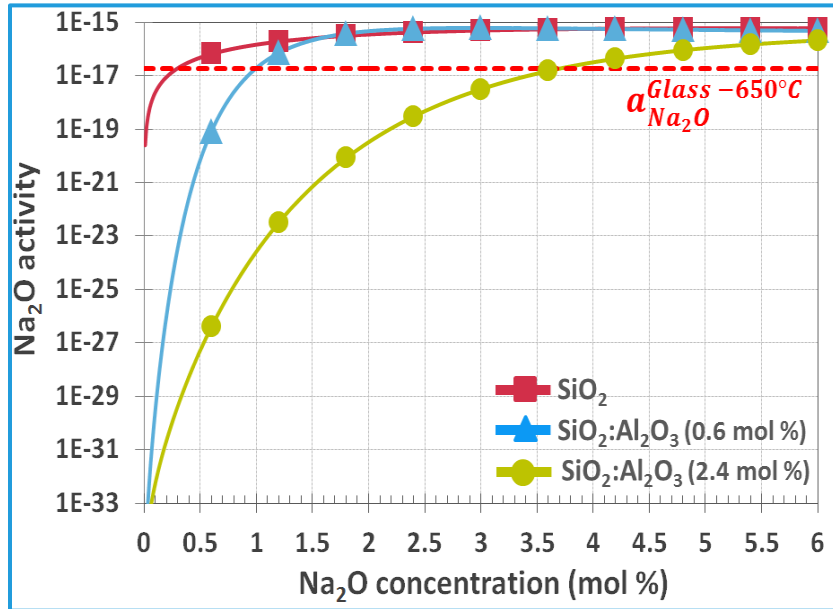


DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: J.-T. Fonné

► Retour à la thermodynamique ... mais avec de l'eau :

Pour 6000 ppm d'eau dans la silice



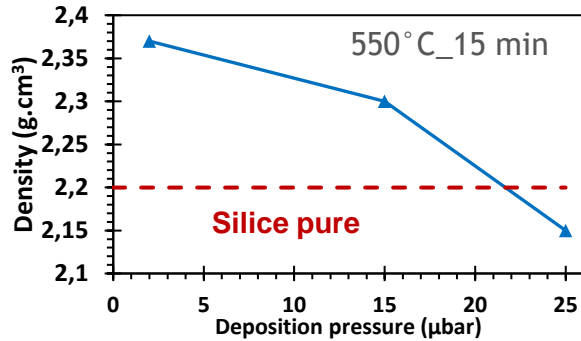
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: S. Ben Khemis

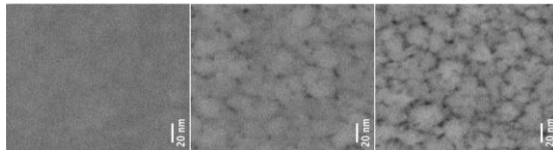


IMPACT DE LA PRESSION DU DÉPÔT

Glass + 150 nm $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 %wt)



✓ Une diminution de la densité macroscopique de la couche est liée à l'augmentation de porosité interconnectée



2 µbar 15 µbar 25 µbar

Porosité augmente



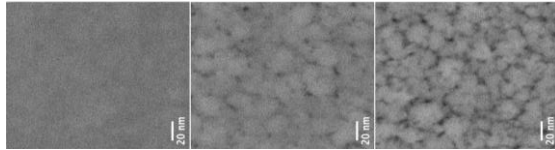
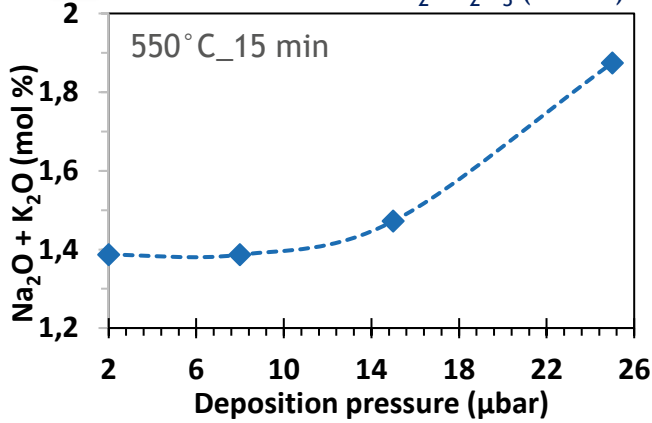
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

PhD: S. Ben Khemis



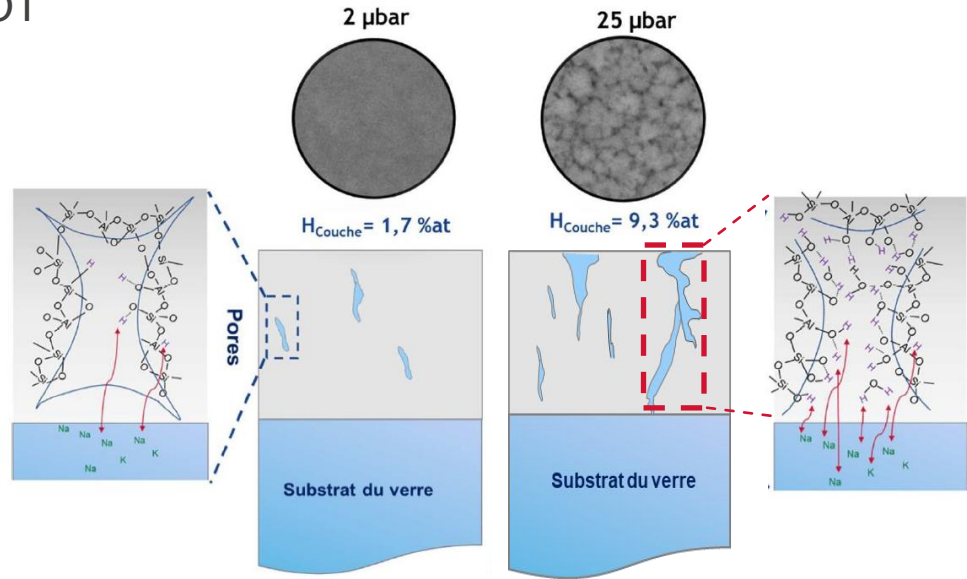
IMPACT DE LA PRESSION DU DÉPÔT

Glass + 150 nm SiO₂:Al₂O₃ (5 %wt)



2 µbar 15 µbar 25 µbar

Porosité augmente



ToF-SIMS

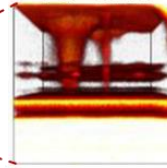


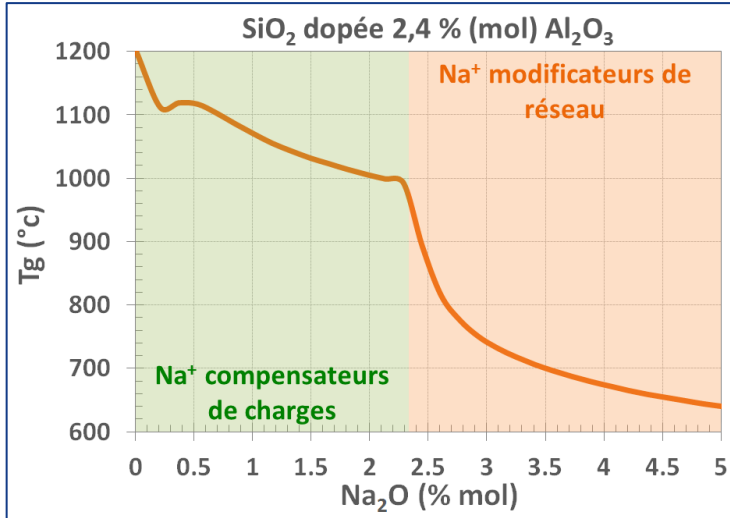
Image 3D - Na



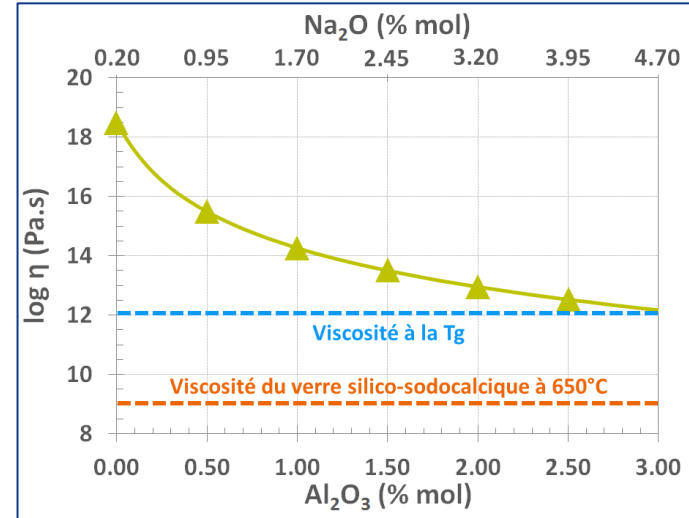
DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

- Modification des propriétés de la couche avec la diffusion de Na^+ :

Evolution de la T_g de SiO_2 dopée 2,4% Al_2O_3 au fur et à mesure de la diffusion du sodium



Evolution de la viscosité de SiO_2 pour un ratio $\text{Na}/\text{Al} = 1,5$ $T=650^\circ\text{C}$

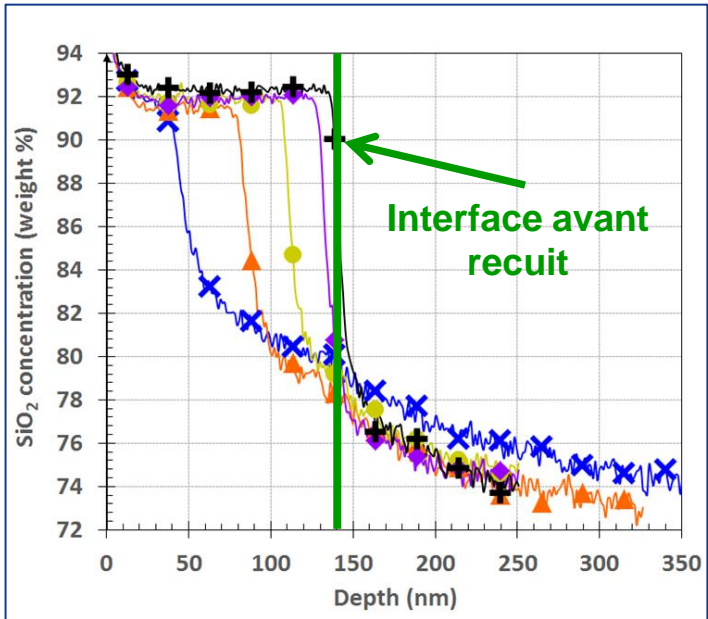


- T_g de la couche diminue => mobilité des ions augmente

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

- ▶ Décalage de l'interface silice/verre au cours du temps : couches silice – épaisseur 150nm – recuit 650°C

Silice dopées 4% Al_2O_3 (wt %)

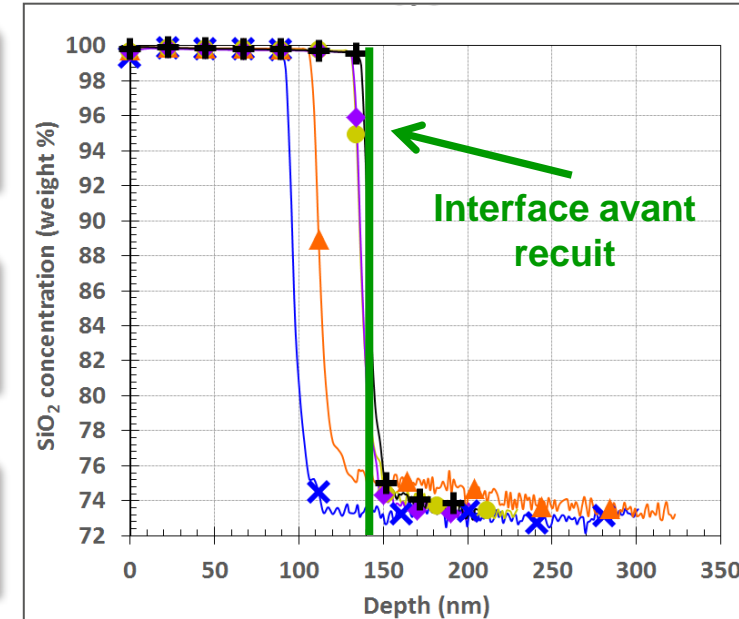


Homogénéisation
silice/verre =
échanges couplés

① Un phénomène
diffusif

② Un phénomène
identique

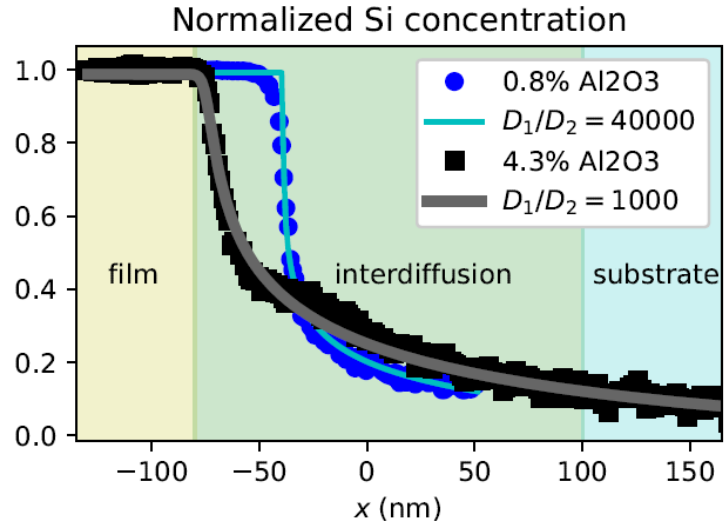
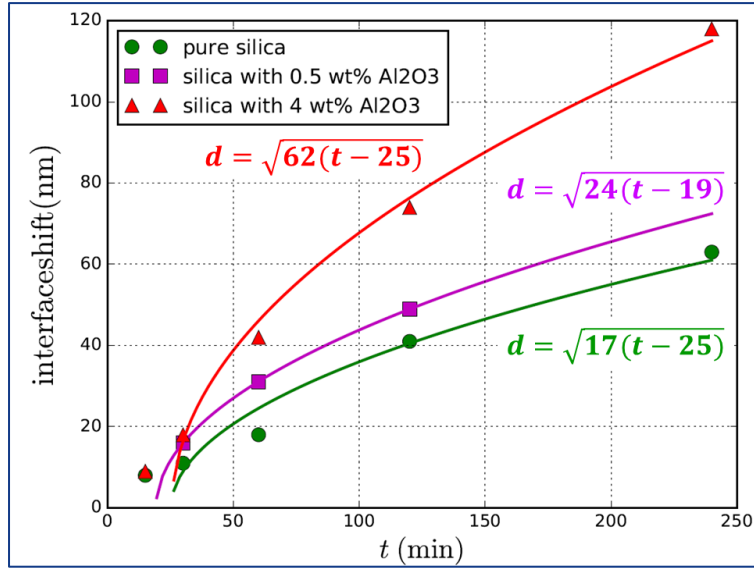
Silice pure



—+ 15 min —◆ 30 min —● 60 min —▲ 120 min —✖ 240 min



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

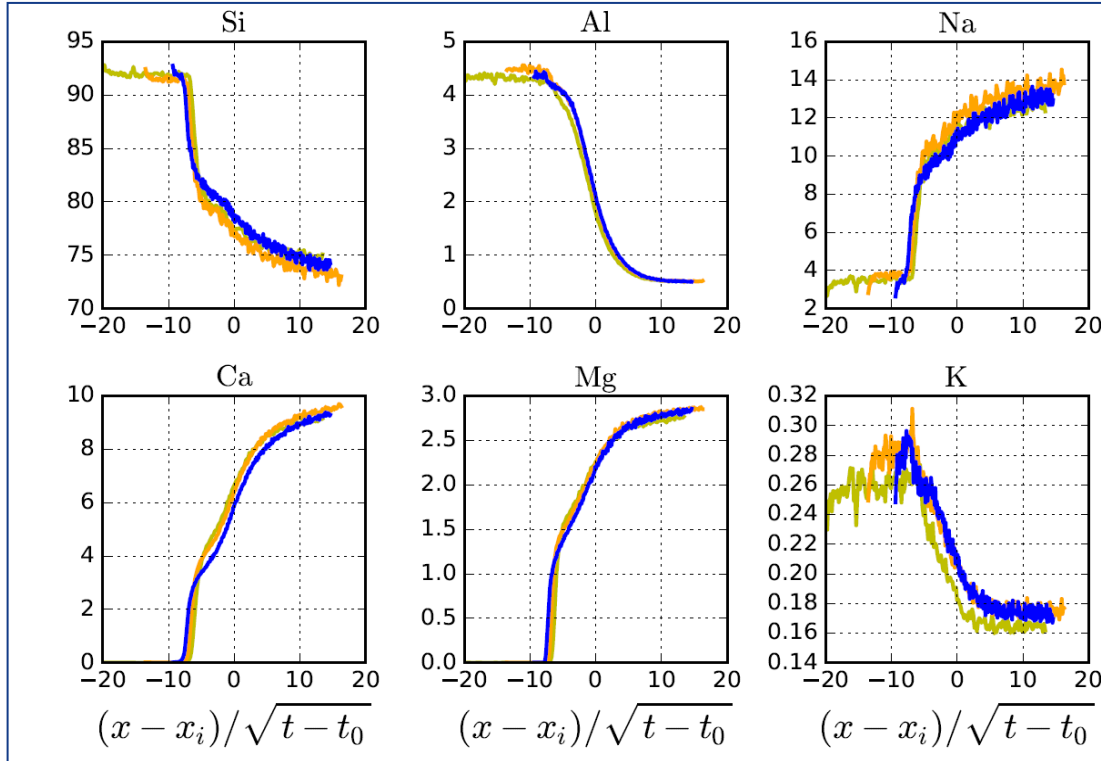


$$D = D_a \exp \left[\beta \left\{ C - \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \right\} \right]$$

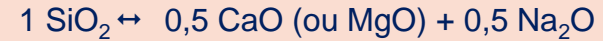
$$\beta = \frac{1}{C_1 - C_2} \ln \left(\frac{\eta_2}{\eta_1} \right)$$

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

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE AMORPHE

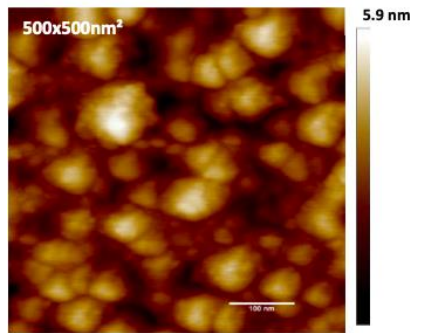


► Diffusion par échanges

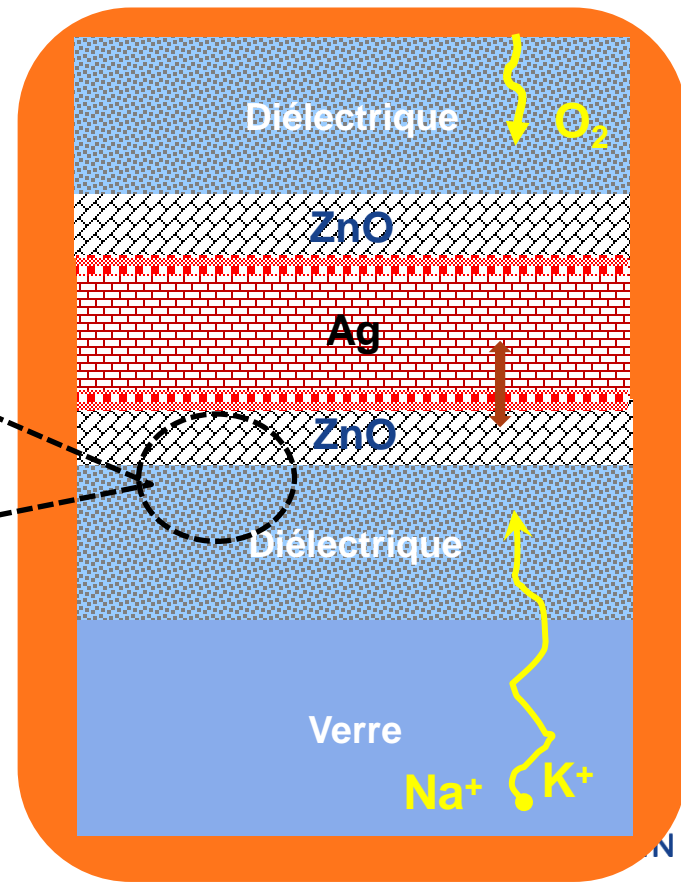
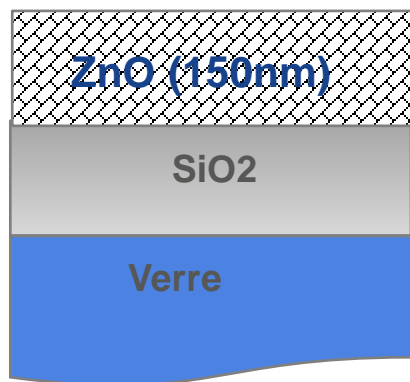


DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE

650°C
5-180 min

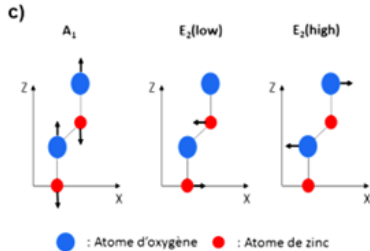
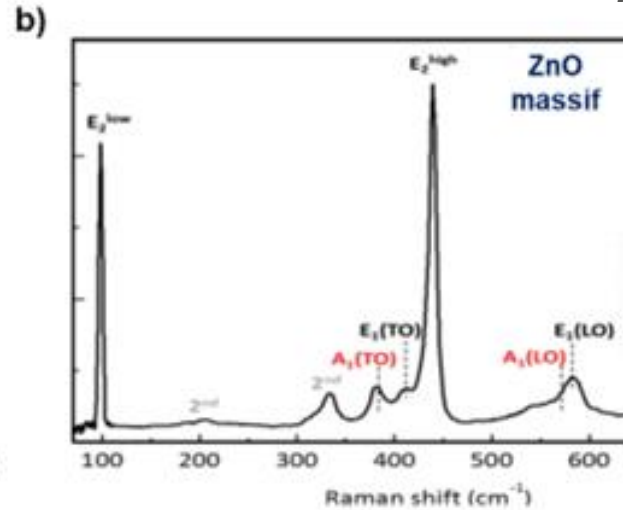
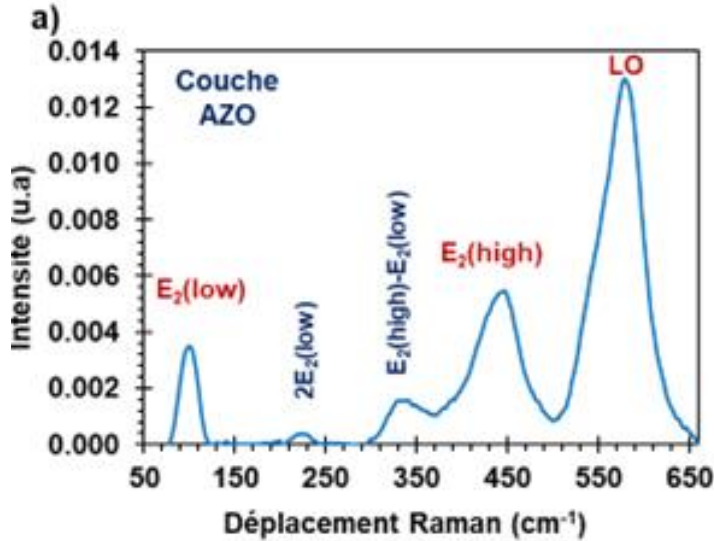


(a) PLC-AZO-Non recuit



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE

PhD: S. Ben Khemis



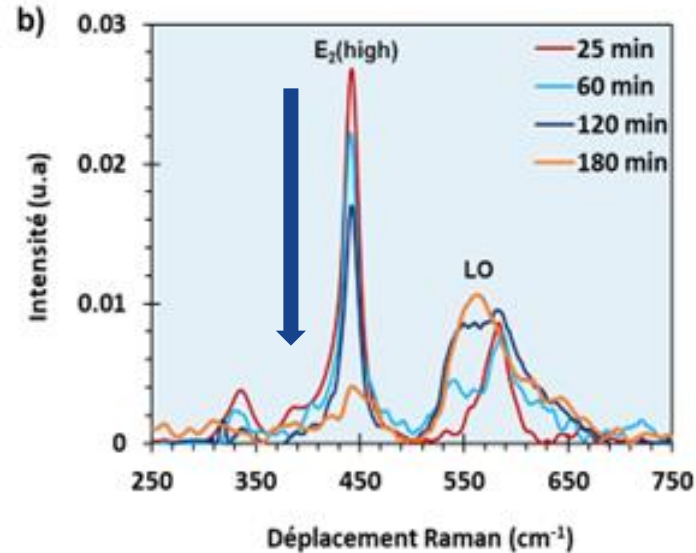
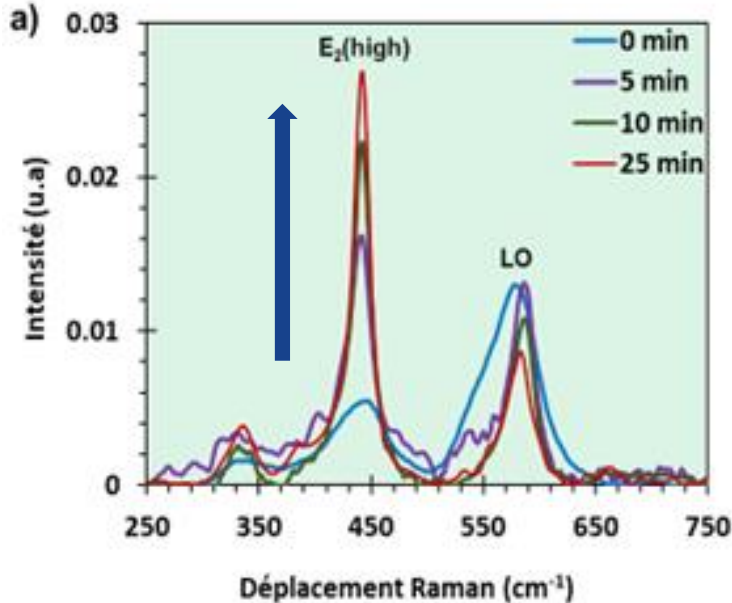
↑ LO reflète la présence de lacunes d'oxygène
 ↓ E_2^{high} montre la présence d'un désordre local important

Liu et al., *Ferroelectrics*, 1999



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE

PhD: S. Ben Khemis



Annealing effect (≤ 10 min):

- Intensity inversion of intensity E_2^{high} and $A_1(\text{LO})$ peaks
- Increase in ratio intensity $E_2^{\text{high}}/A_1(\text{LO})$

➔ Crystallinity improvement of AZO film

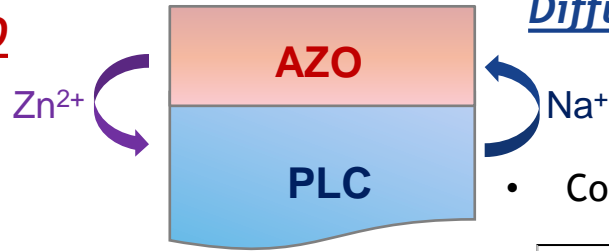
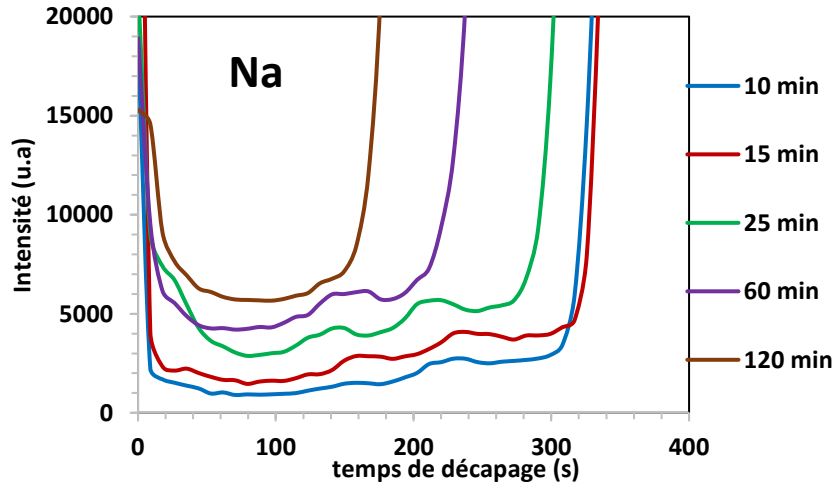
Annealing effect (> 25 min):

- Reduction of the $E_2^{\text{high}} / A_1(\text{LO})$ ratio

➔ Degradation of crystalline quality of AZO

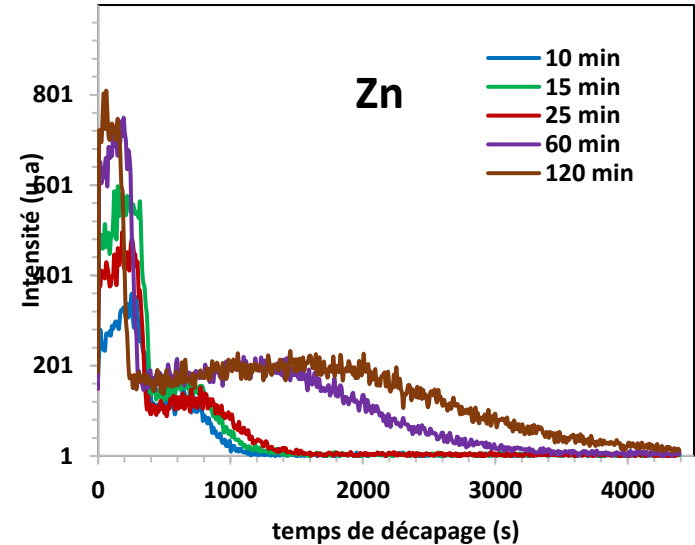
Diffusion vers la couche d'AZO

- Augmentation de la diffusion de Na dans AZO en fonction de temps de recuit



Diffusion vers le substrat de verre

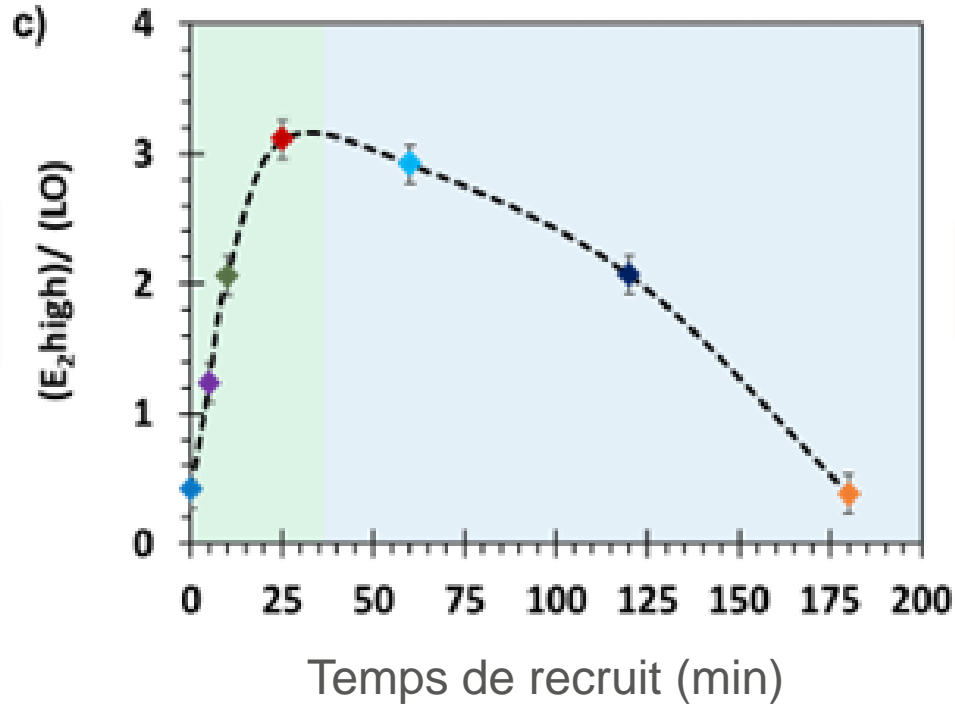
- Contre-diffusion de Zn dans le verre



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE

PhD: S. Ben Khemis

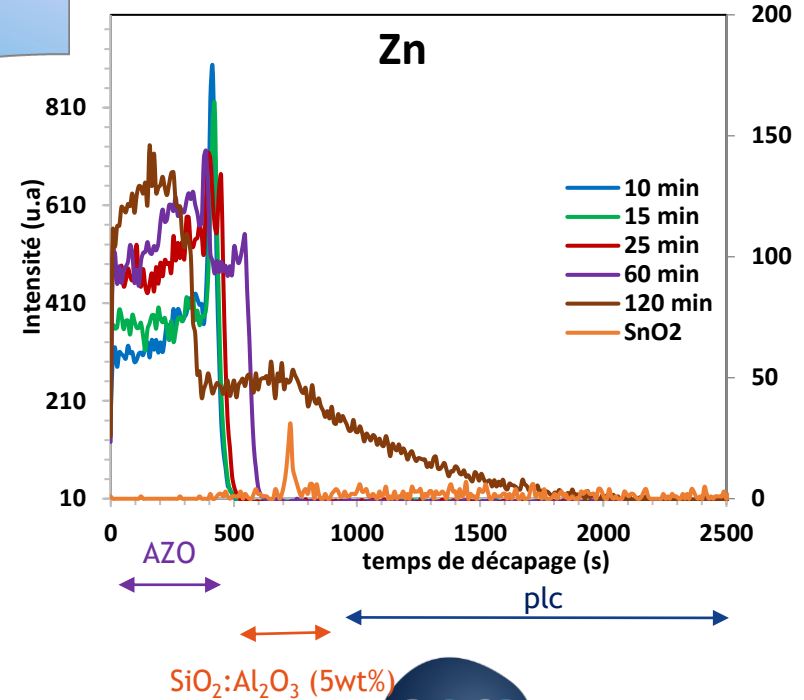
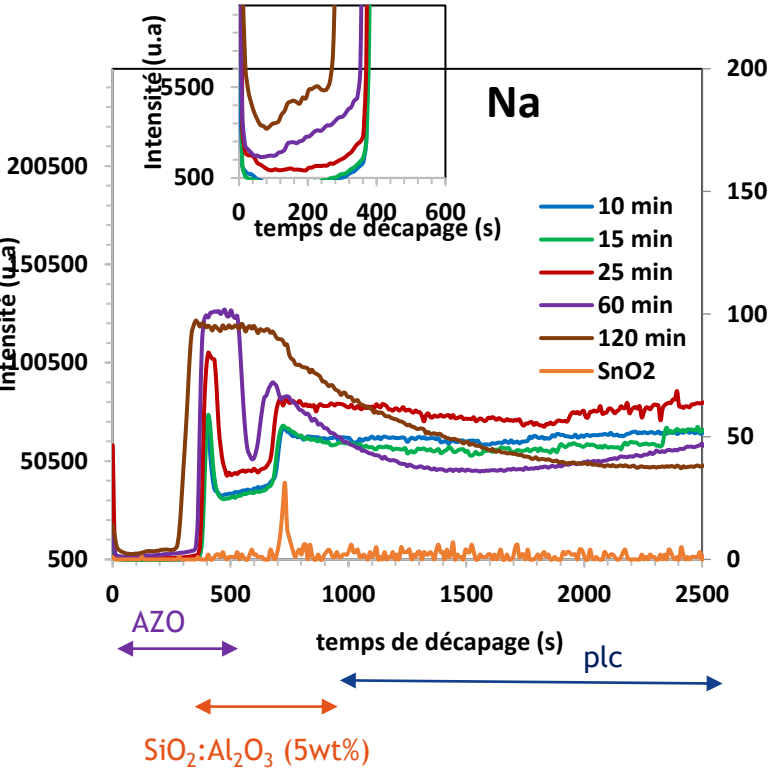
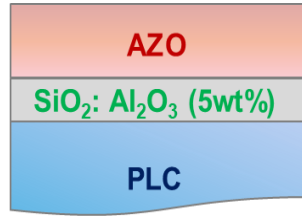
Controle
par relaxation
thermique



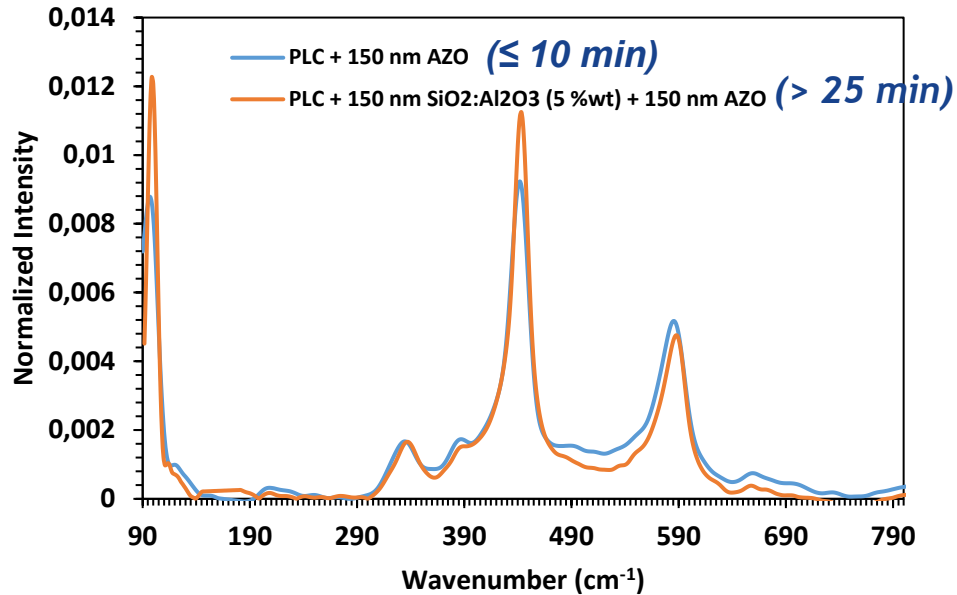
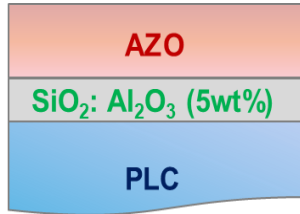
Controle
par Diffusion

DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE

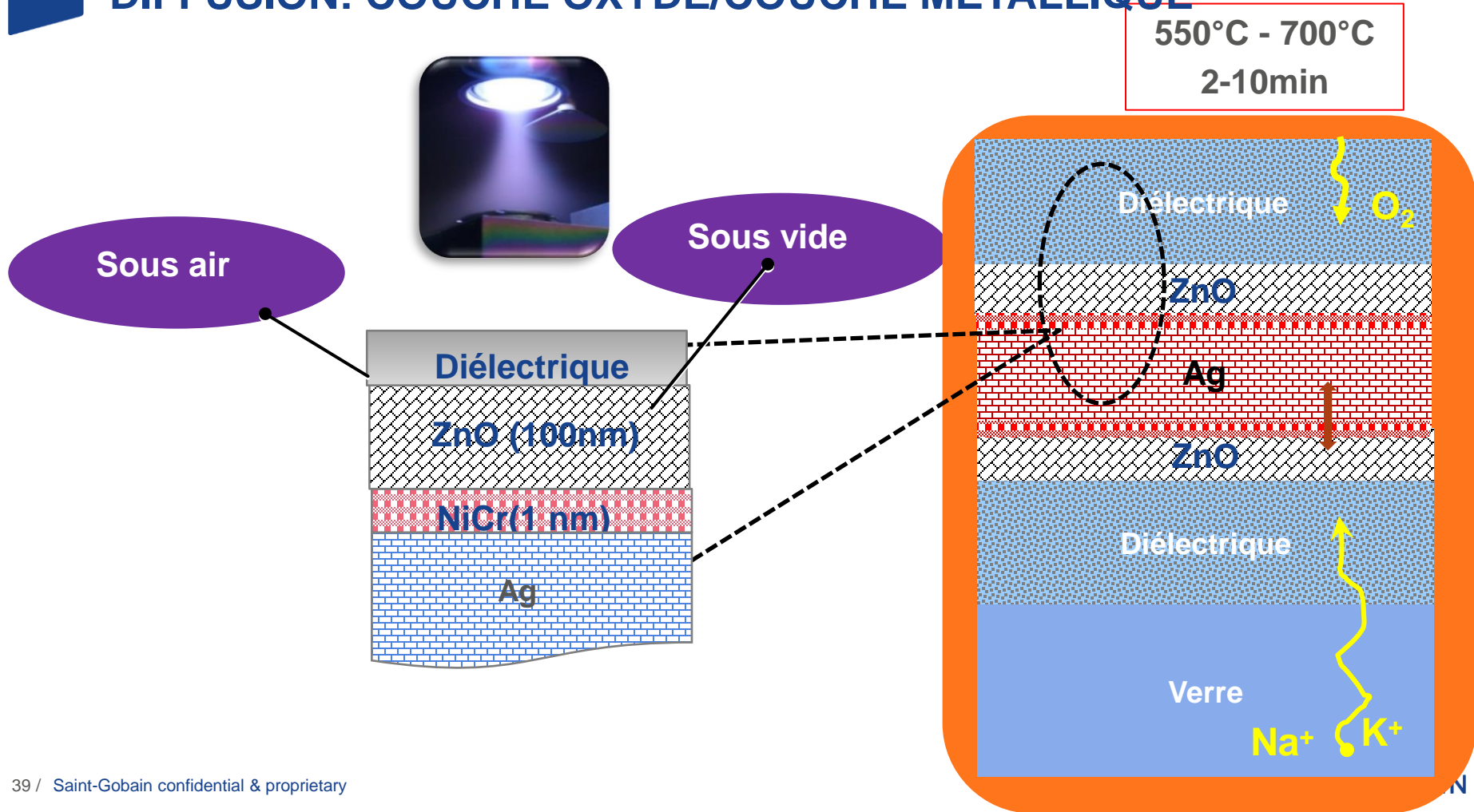
PhD: S. Ben Khemis



DIFFUSION: SUBSTRAT VERRE /COUCHE OXYDE



DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE



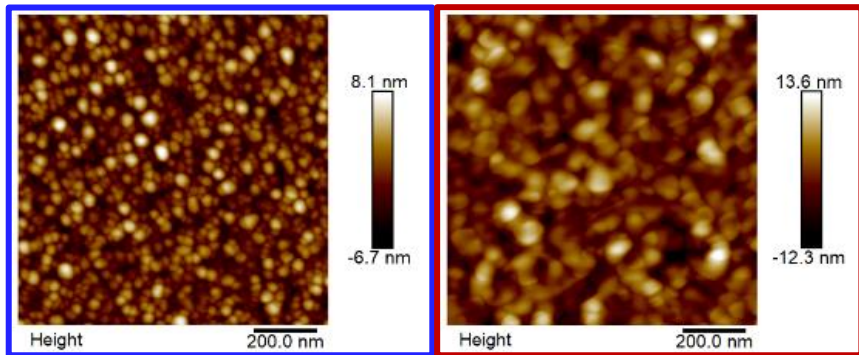
DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE



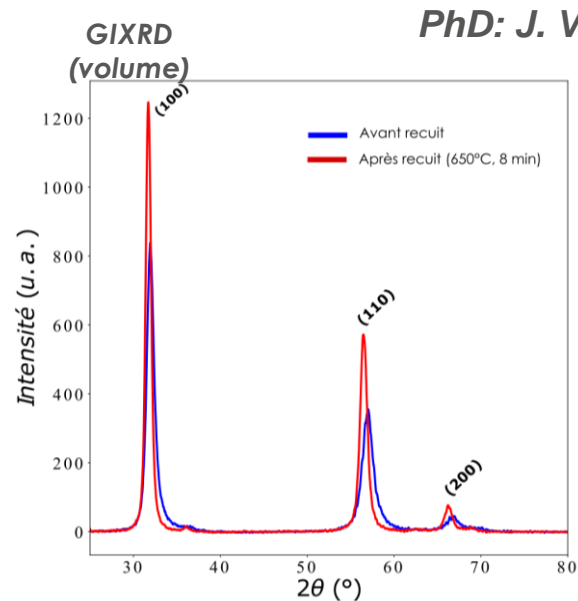
Recuit sous air (650°C, 8 min)

Evolution des microstructures

AFM (surface)



Croissances des grains de ZnO
Augmentation de la rugosité



NR/R	Texturation (%)	Taille des Cristallites (nm)	Déformations internes
NR	95	32	9.10^{-3}
R	98	26	4.10^{-3}

Texturation conservée
Diminution des déformations internes

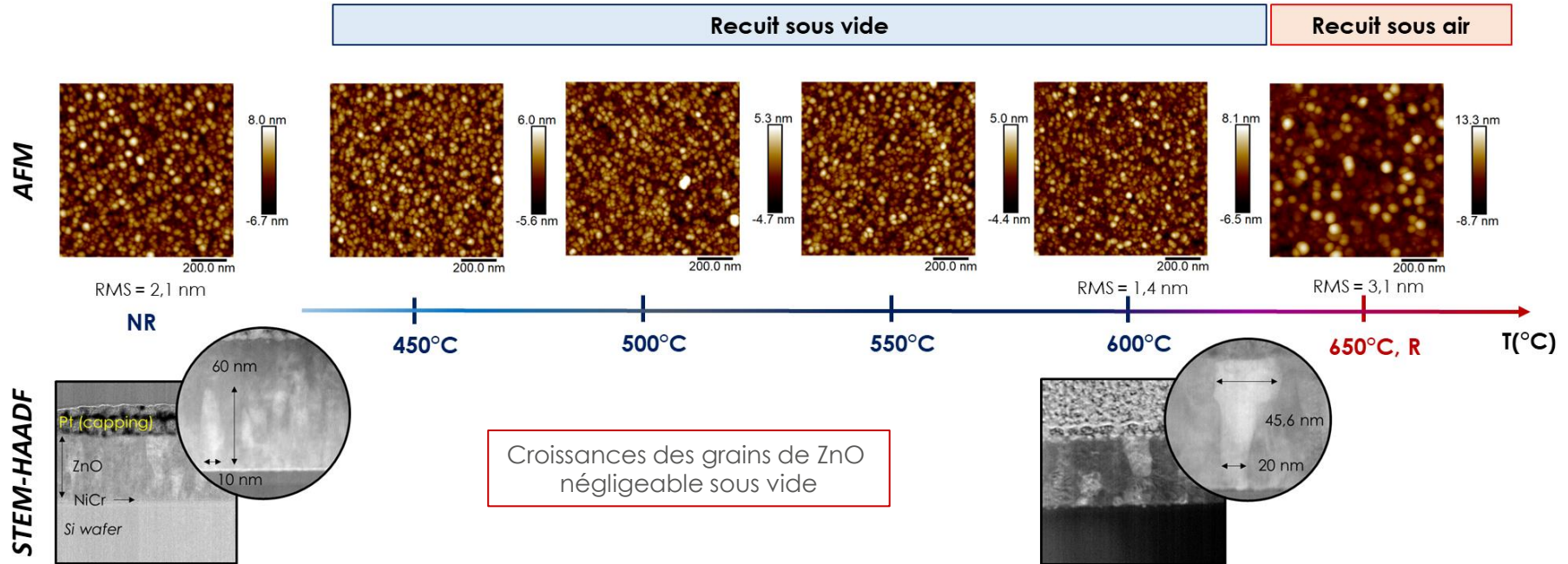


DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE

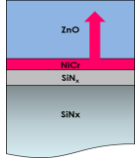


Recuit sous vide (300-600°C, 1h)

Evolution des microstructures

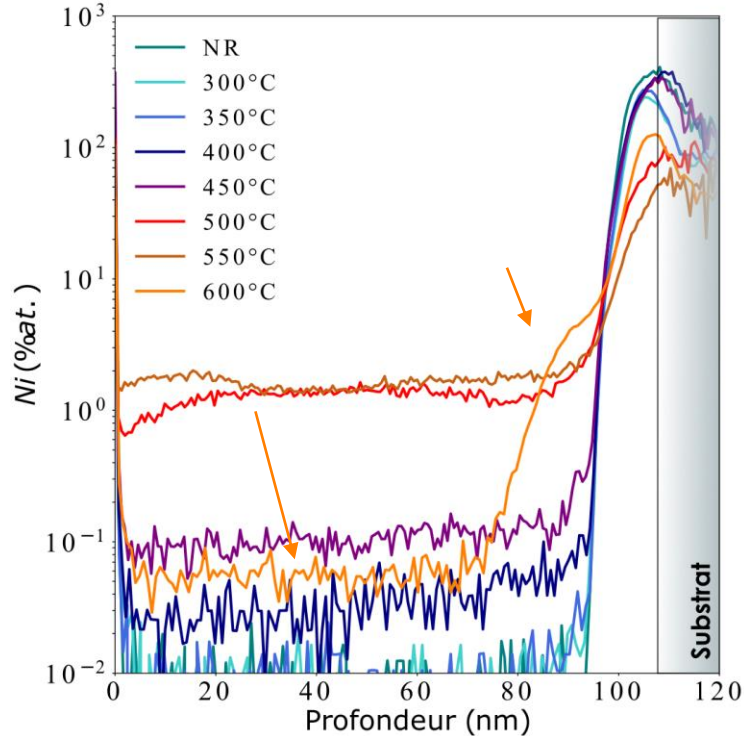


DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE



Recuit sous vide (300-600°C, 1h)

Profils 1D de diffusion du nickel



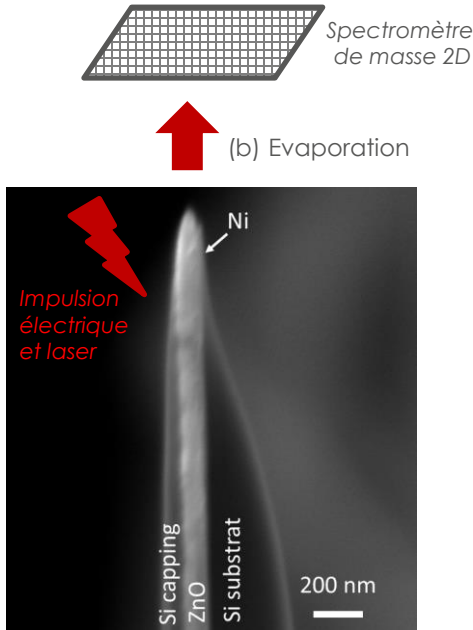
- $T > 400^{\circ}\text{C}$: diffusion du nickel dans ZnO
- $450^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C}$: saut significatif
- $T = 600^{\circ}\text{C}$: épaulement à l'interface

DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE

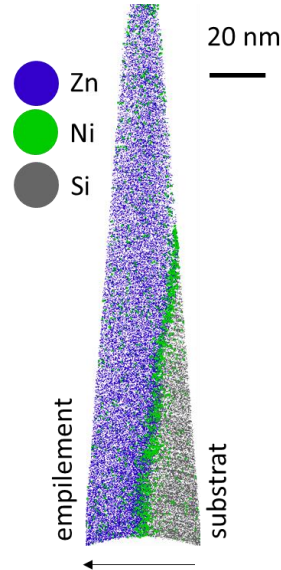
[Jacques Perrin Toinin]



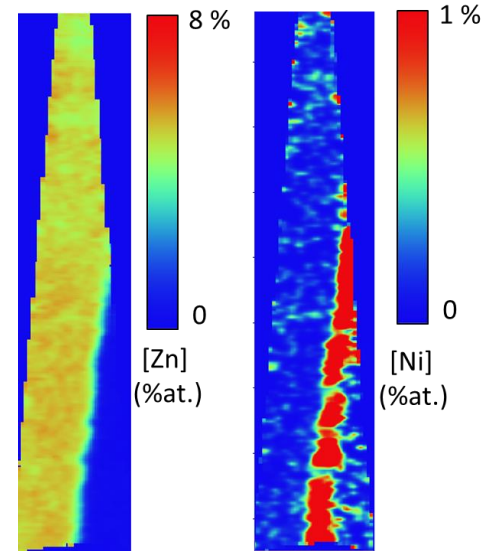
Recuit sous vide (300-600°C, 1h)
Localisation du Ni par sonde atomique tomographique (APT)



(a) Pointe APT usinée par FIB



(c) Reconstruction 3D



(d) Projection 2D des concentrations



DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE

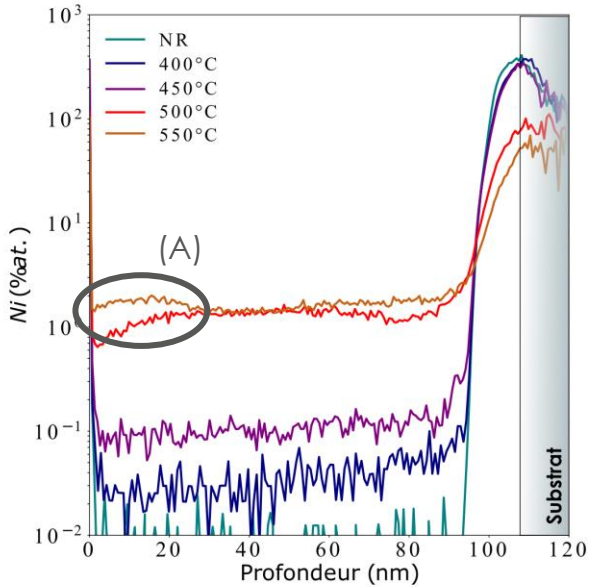


Recuit sous vide (300-600°C, 1h)

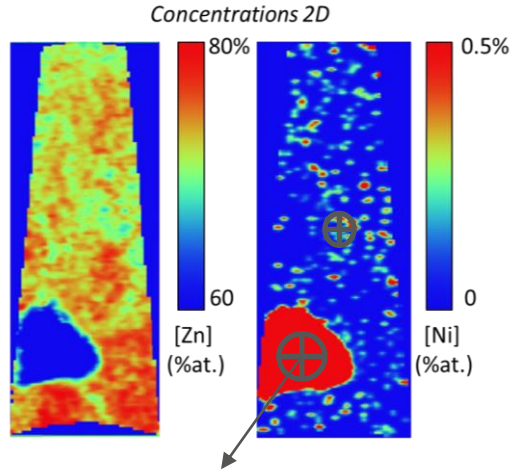
Localisation du Ni

(A) Bosse @550°C proche de la surface

Profils ToF-SIMS du nickel



APT dans le volume



	0	Zn	Ni
estimation % _{at.}	29	21	50

- Précipité riche en nickel
- Régions enrichies en nickel ($2 \cdot 10^{-1} < [\text{Ni}] \%_{\text{at.}} < 4$)

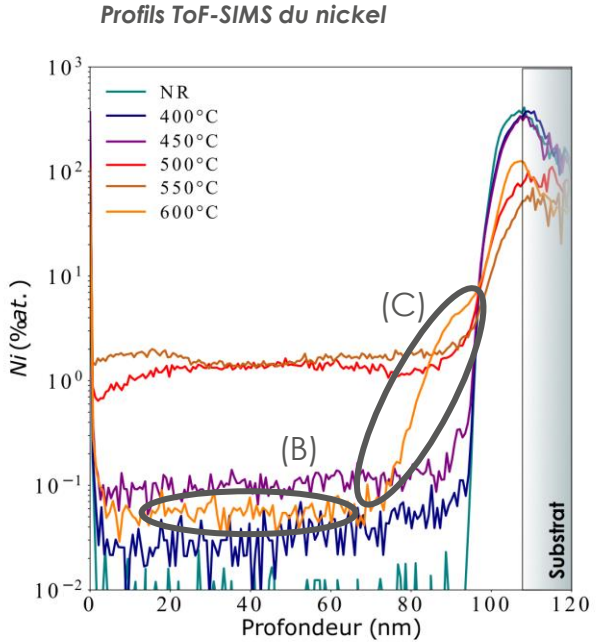
DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE



Recuit sous vide (300-600°C, 1h)

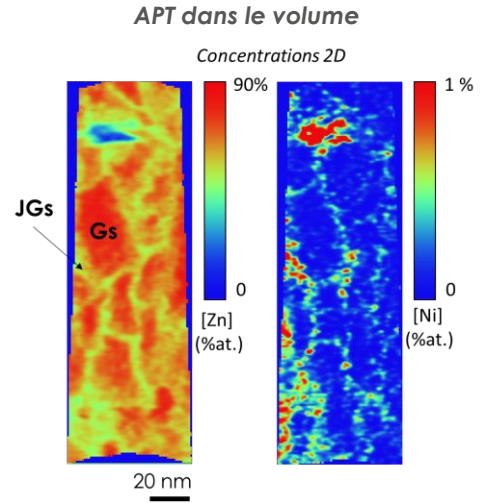
[Jacques Perrin Toinin]

Localisation du Ni



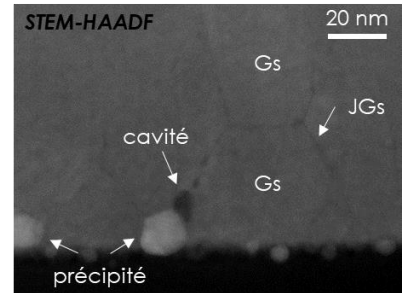
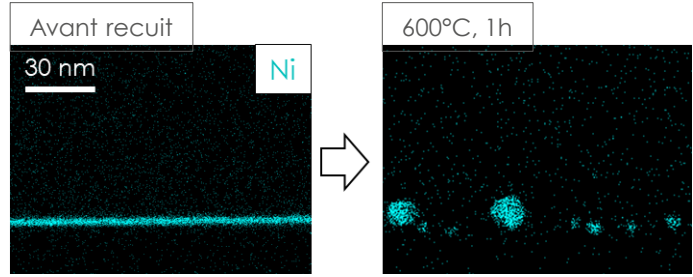
(B) Plateau @600°C

(C) Epaulement à l'interface @600°C



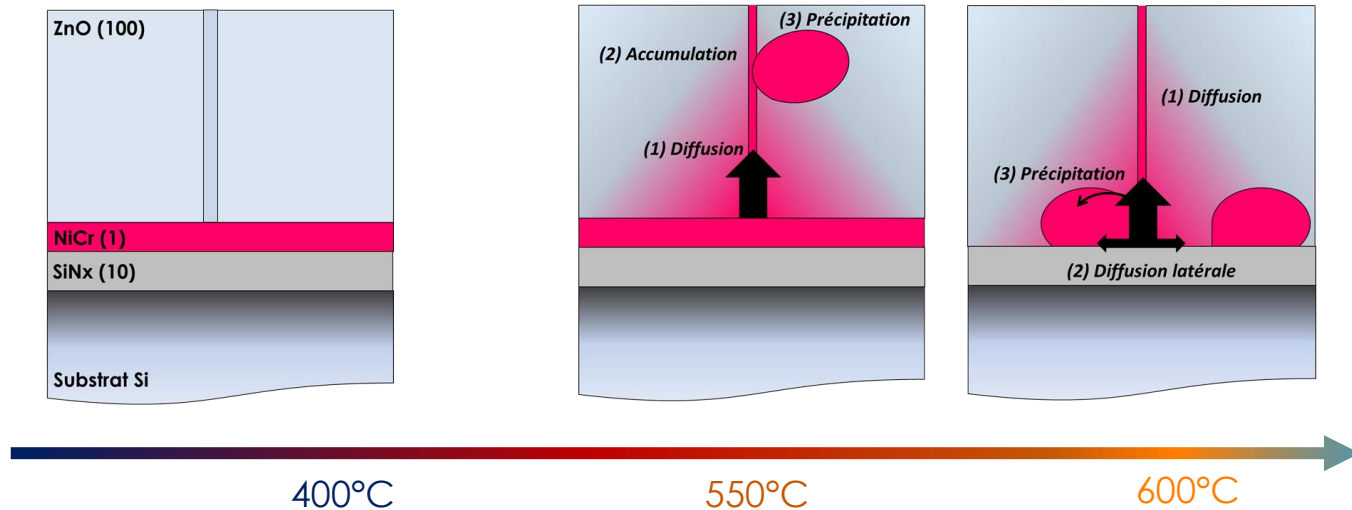
■ Présence de Ni au niveau des JGs ([Ni] < 2.5 %at.)

STEM-EDX



■ Précipité en nickel (au niveau des JGs)

Evolution de l'empilement en température



Activation de la diffusion du Ni

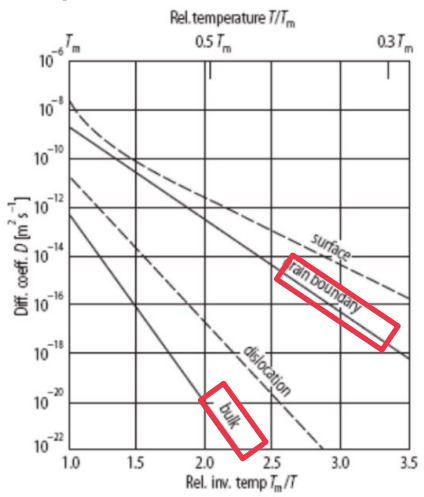
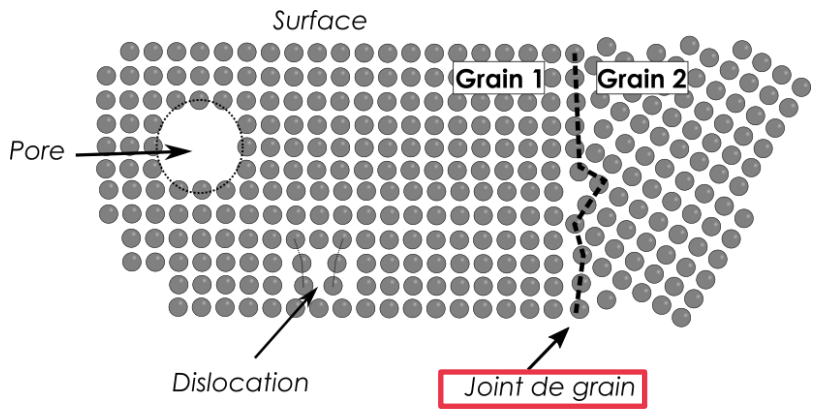
Diffusion + précipitation du Ni

DIFFUSION: COUCHE OXYDE/COUCHE MÉTALLIQUE



Rappel : diffusion dans un polycristal

Défauts étendus



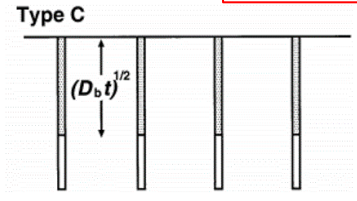
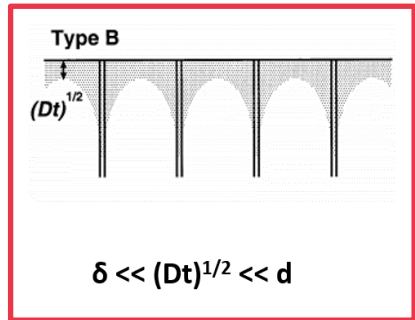
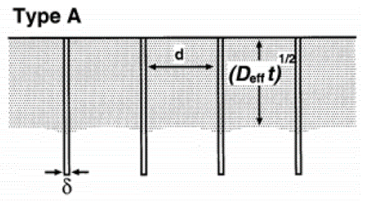
Lois d'Arrhenius types

[D. Gupta, (1988)]

$$D_{surface} > D_{JG} \gg D_G$$

Court-circuit de diffusion

Régimes cinétiques d'Harrison

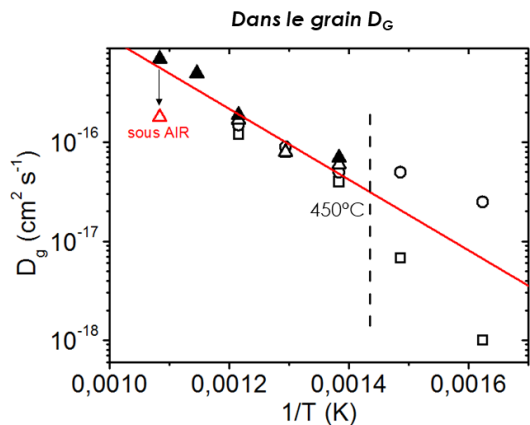


Diffusion simultanée JG + G
avec $D_{JG} \gg D_G$



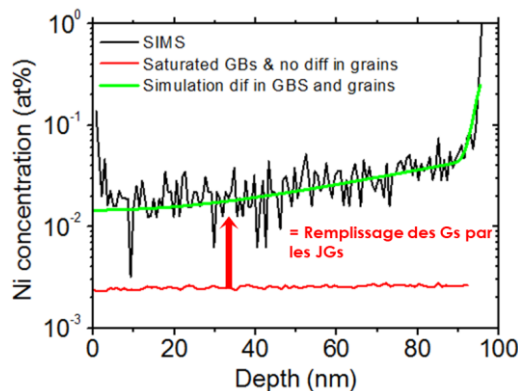


Coefficients de diffusion



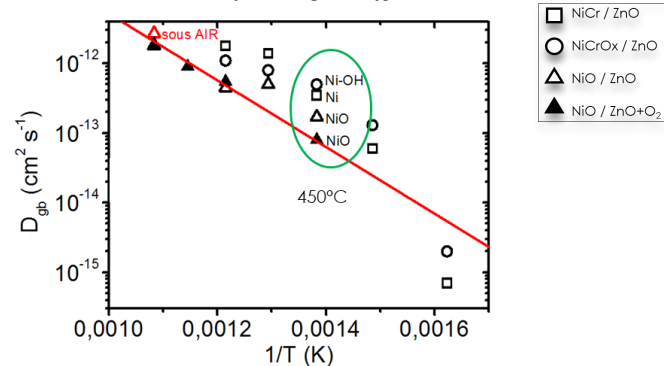
$$D_G = 4.28 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-0.71}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- $T > 450^\circ\text{C}$: Pas d'impact des conditions de dépôt dans G
- Recuit sous air limite la diffusion dans G



- Régime B : $D_{JG} \gg D_G$

Dans le joint de grain D_{JG}

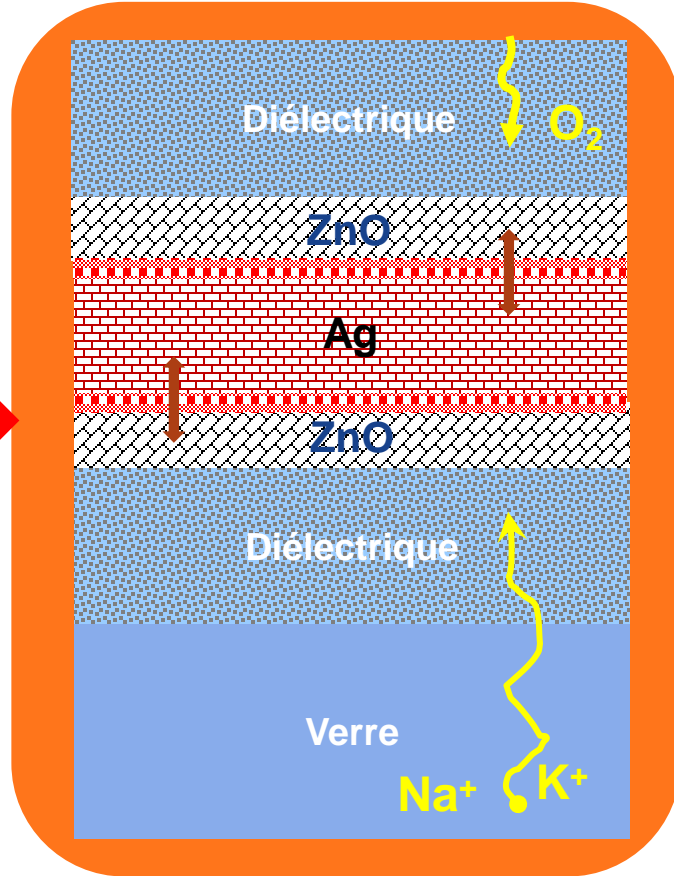


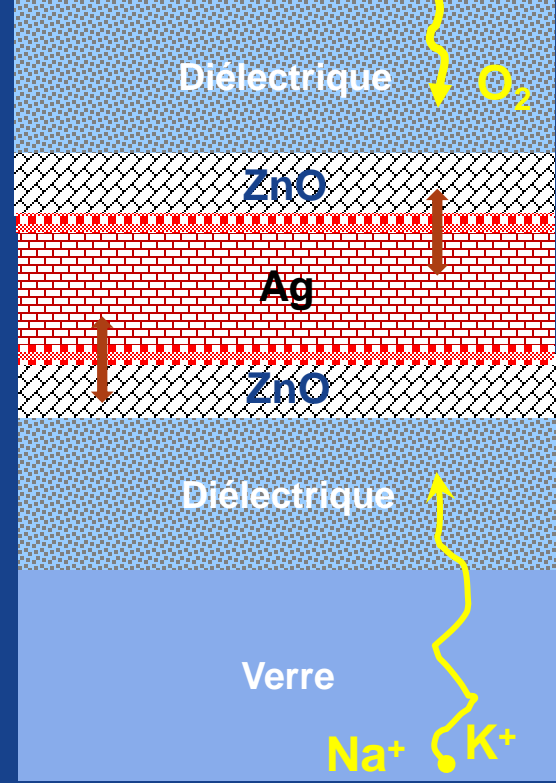
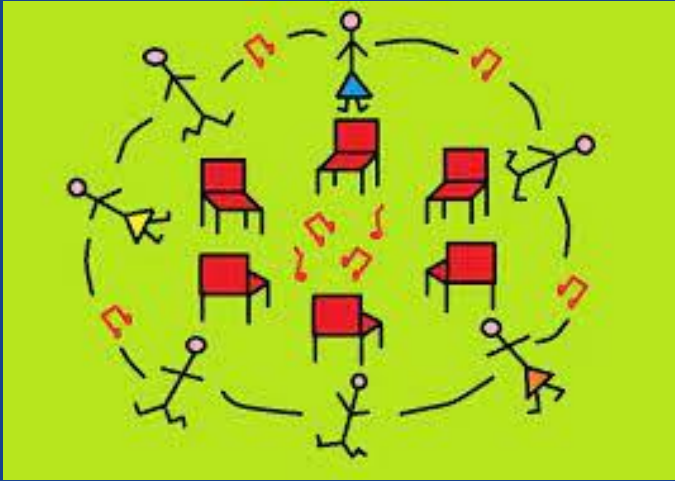
$$D_{JG} = 3.19 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0.95}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- A matrice fixée (ZnO) : diffusion dans JG dépend de la forme du Ni
- A source fixée (NiO) :
 - diffusion plus lente dans JG pour ZnO + O₂
 - Diffusion sous vide équivalente à sous air

POST-TRAITEMENTS THERMIQUES: DIFFUSION

550°C - 700°C
2-10min





MERCI
POUR VOTRE ATTENTION



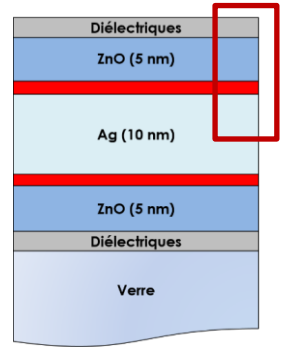


**MERCI
POUR VOTRE ATTENTION**





Couches bloqueurs : intérêt



"sur-bloqueur"

Oxydation de la couche d'Ag :



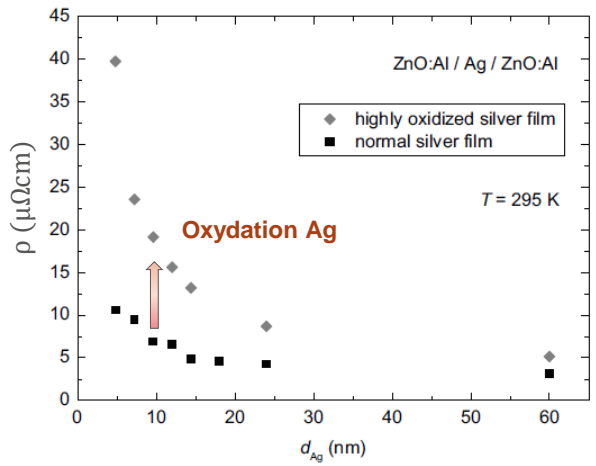
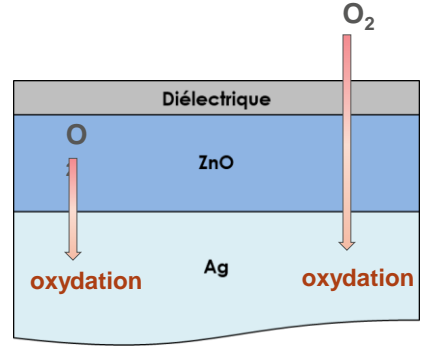
Avec le dépôt de ZnO

[R. J. Martin-Palma and al., J. of V. S. & Tech. (1999)]



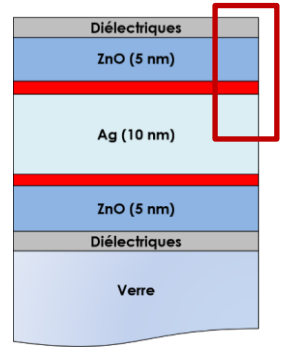
Avec les recuits

[M. T. Rahman, J.P. Chemistry, (2017)]
 [S. Petrovic, Science of Sintering (2006)]





Couches bloqueurs : intérêt



"sur-bloqueur"

Oxydation de la couche d'Ag :



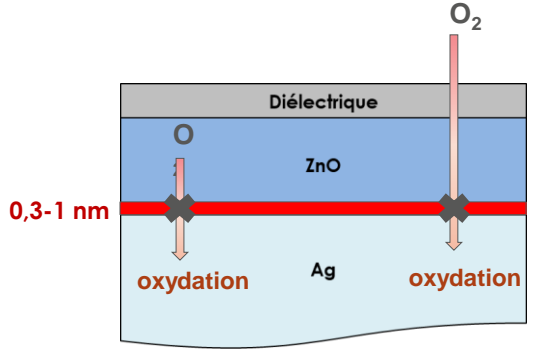
Avec le dépôt de ZnO

[R. J. Martin-Palma and al., J. of V. S. & Tech. (1999)]



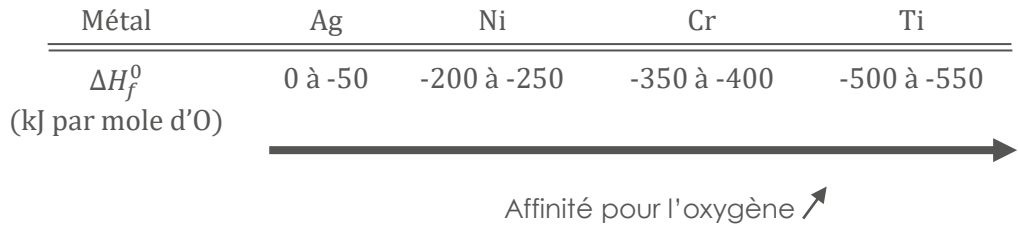
Avec les recuits

[M. T. Rahman, J.P. Chemistry, (2017)]
 [S. Petrovic, Science of Sintering (2006)]



Métaux de transition avides d'oxygène (effet « getter »)

Ti, NiCr



Couche sacrificielle pour éviter l'oxydation de l'Ag

[C. T. Campbell, S. science (1997)]

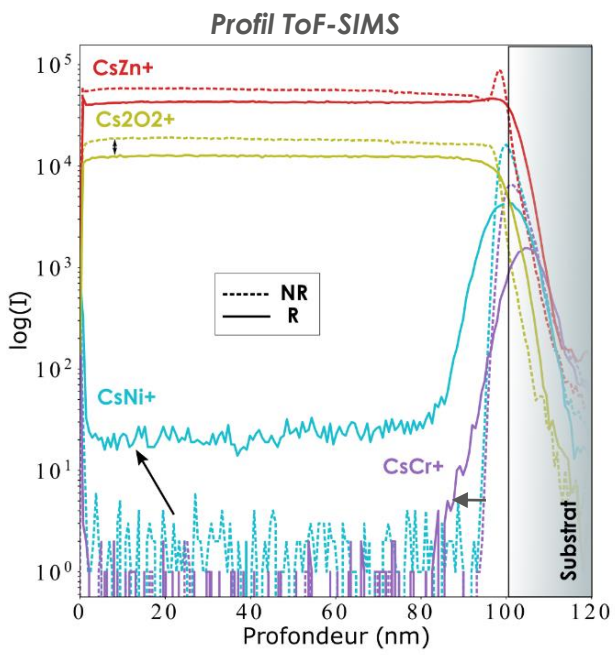


[E. Chernysheva, Thèse de doctorat (2017)]

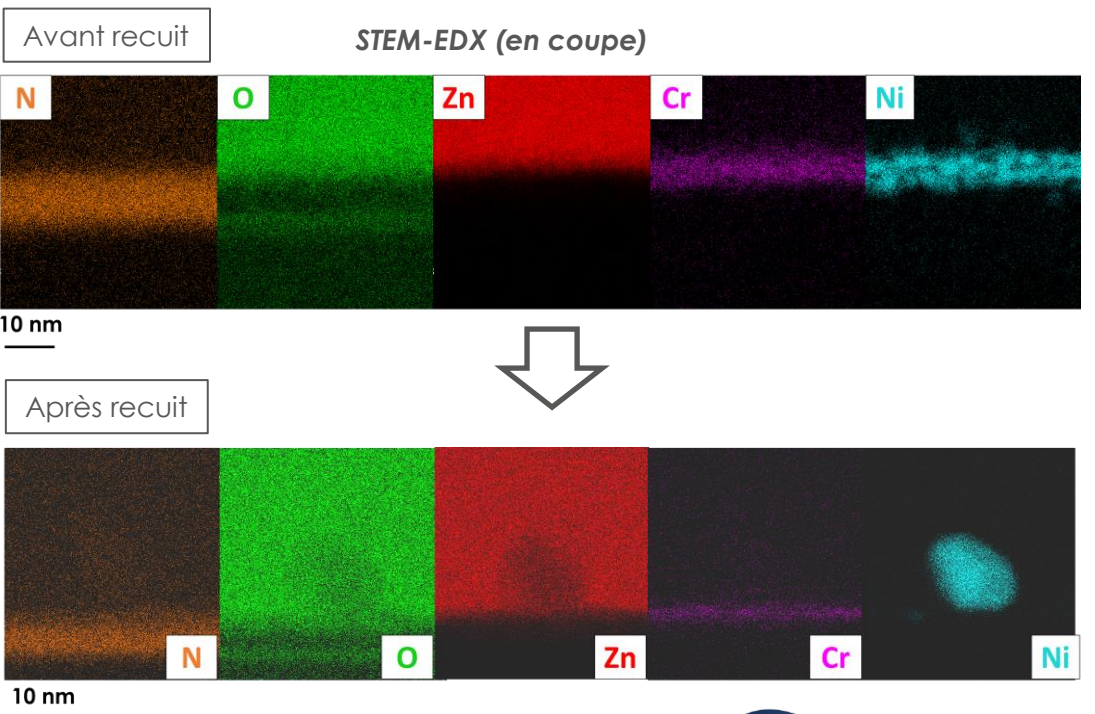


Recuit sous air (650°C, 8 min)

Evolution de la répartition des espèces



Le Ni diffuse dans tout le ZnO
Le Cr diffuse peu (localisé à l'interface)

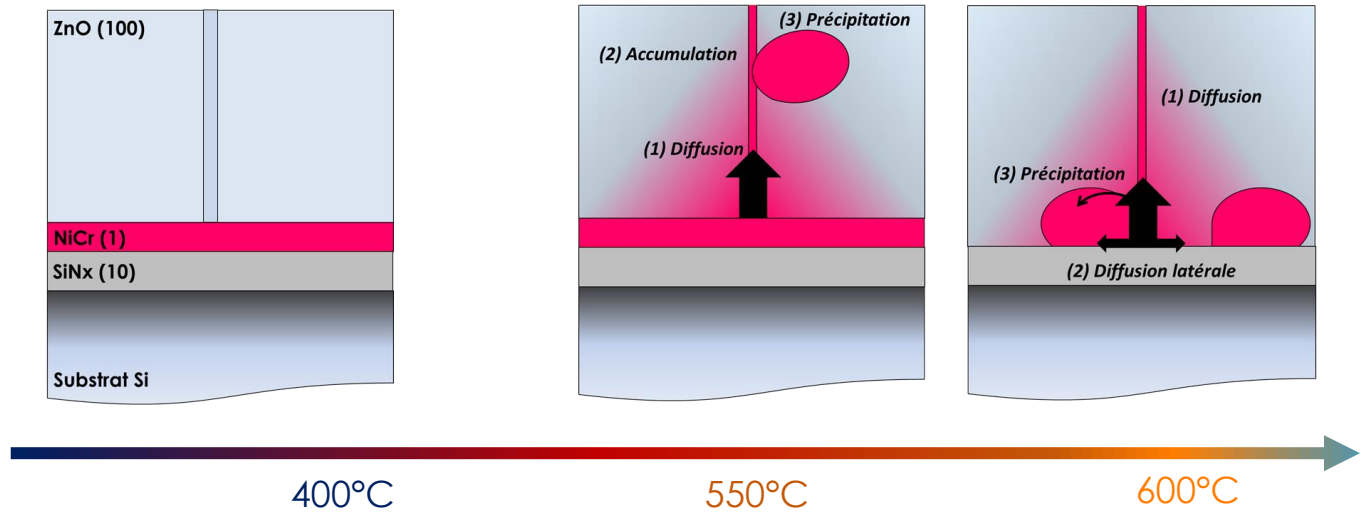


Formation de précipités riches en Ni
À l'interface NiCr /ZnO



? A retenir ...

Evolution de l'empilement en température



Activation de la diffusion du Ni

Diffusion + précipitation du Ni

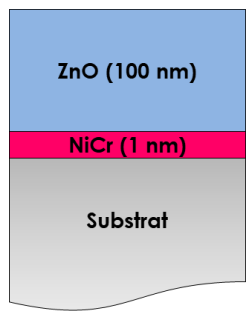
Pas (peu) de diffusion du Cr



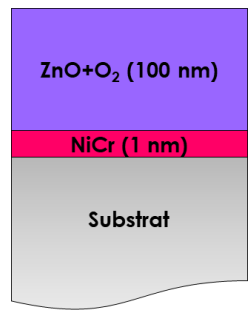
Ajout d'oxygène au cours du dépôt

“NiCr / ZnO”

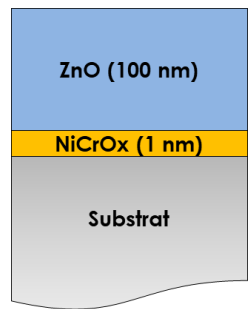
ZnO céramique
 Cible céramique
 RF
 Ar = 50 sccm



NiCr
 Cible métallique
 DC
 Ar = 30 sccm



“NiCr / ZnO+O₂”



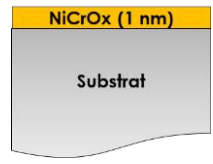
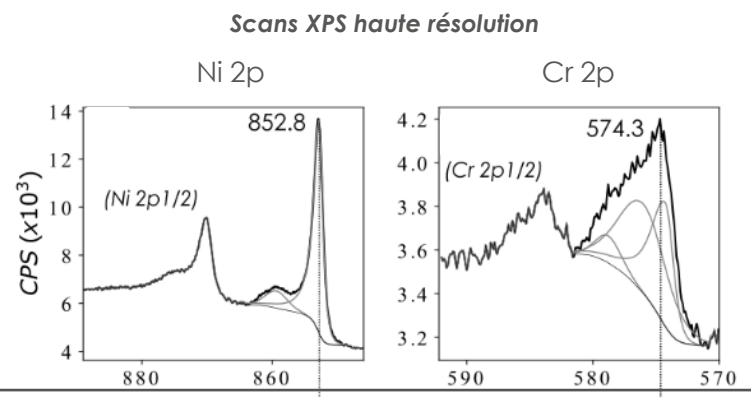
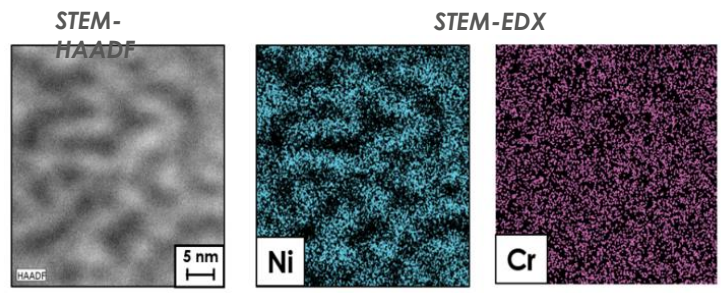
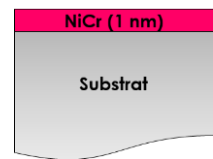
“NiCrOx / ZnO”

ZnO + O₂
 RF
 Ar = 75 sccm
 O₂ = 15 sccm

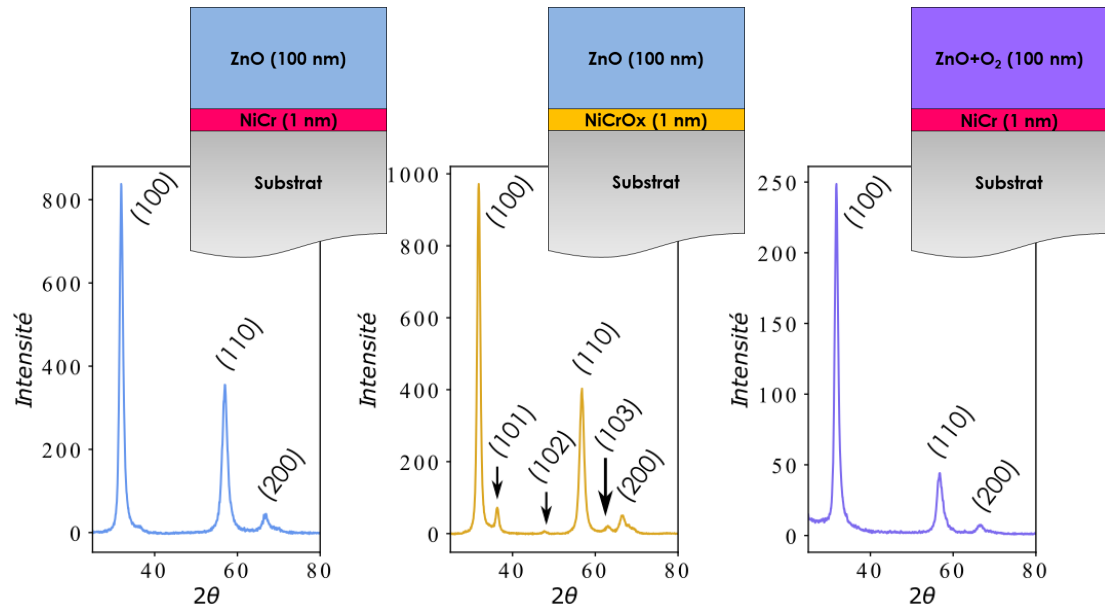
NiCrOx
 Dépôt réactif
 DC
 Ar = 20 sccm
 O₂ = 15 sccm



↕ ↕ ↕
Au niveau de la couche de NiCr



Empilements : microstructures du ZnO ?



	NiCr/ZnO	NiCrOx/ZnO	NiCr/ZnO+O2
Texturation (%)	95	87	100
Diamètre (nm)	32	26	26
Epsilon	9.10^{-3}	7.10^{-3}	9.10^{-3}

- Texturation > 87%
- Pas de différence significative des tailles



Empilements : état d'oxydation de NiCr à l'interface ?

XPS haute résolution à l'interface

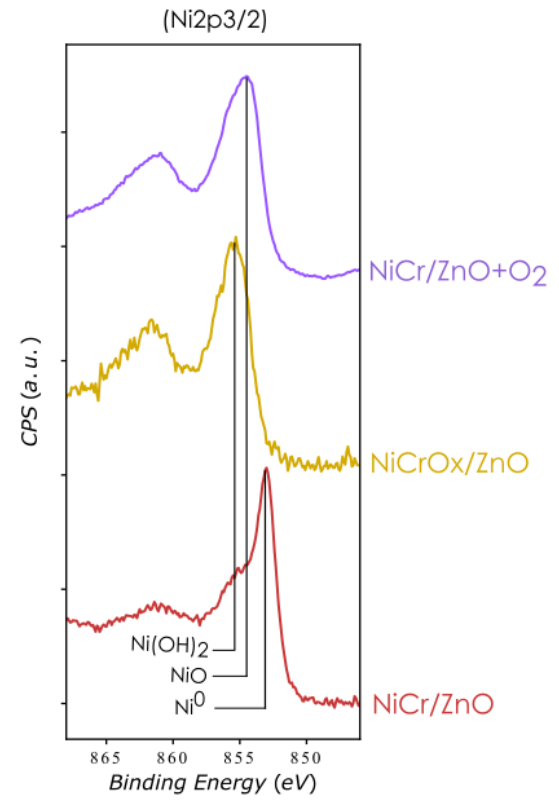
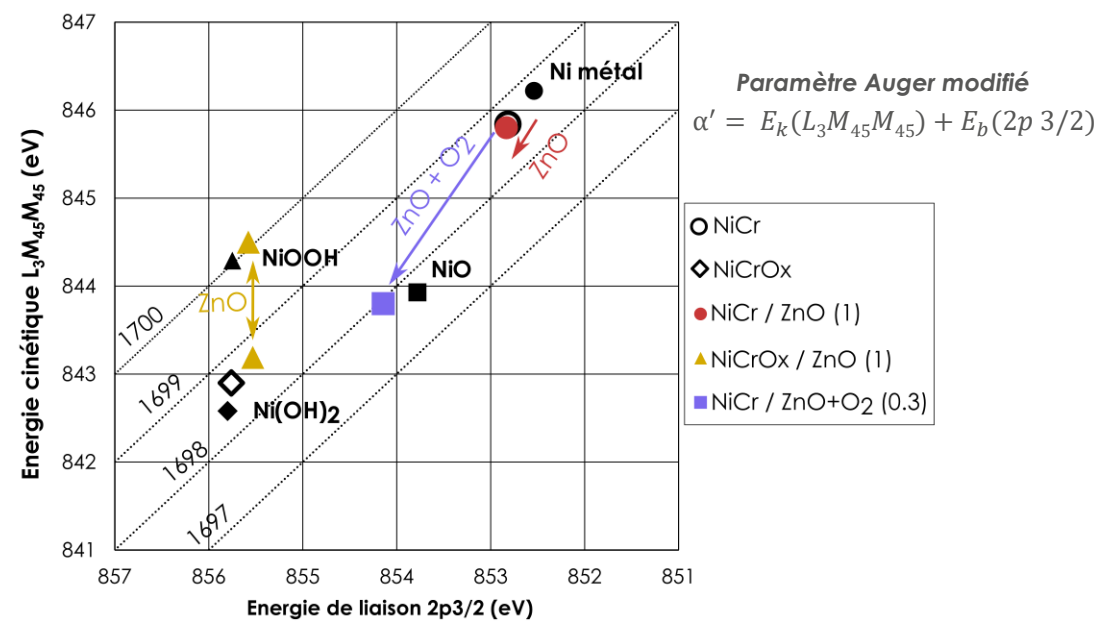


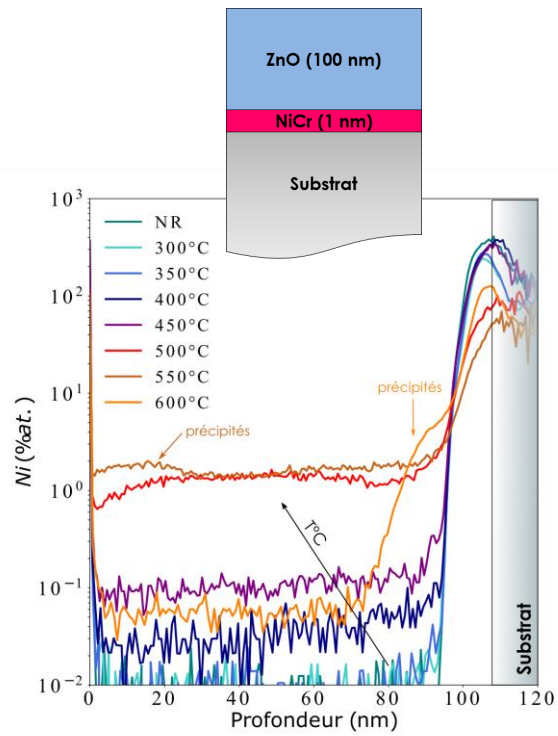
Diagramme de Wagner : espèces majoritaires du Ni



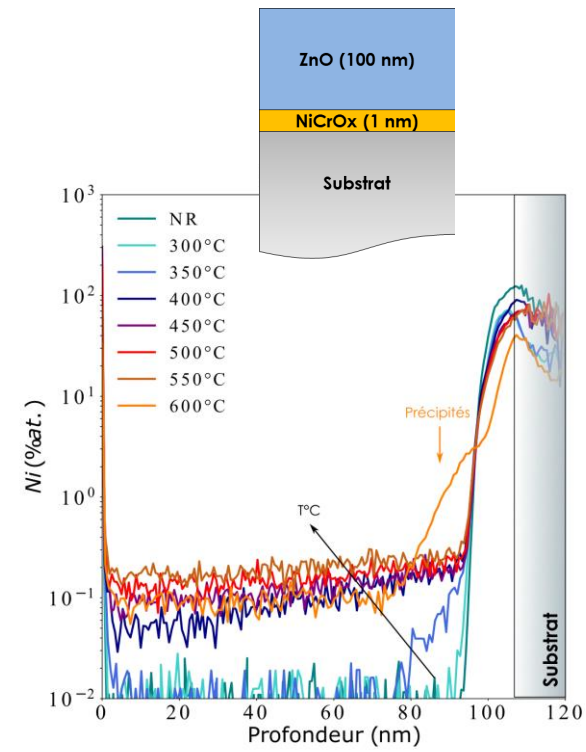
- ZnO → faibles modifications, formation d'hydroxydes
- ZnO + O₂ → modifications importantes, formation d'oxydes



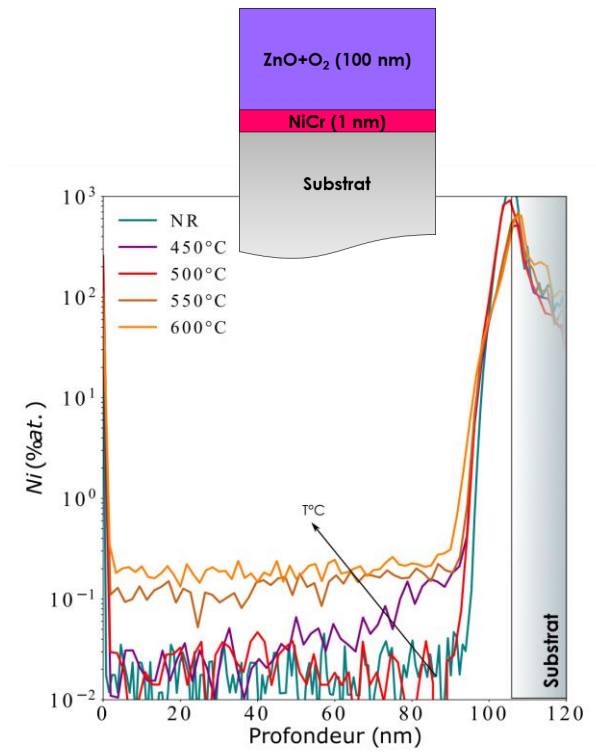
Recuit sous vide : effet de l'oxygène intrinsèque



T > 400°C



T > 350°C



Différents comportements : état d'oxydation du Ni ou nature du ZnO

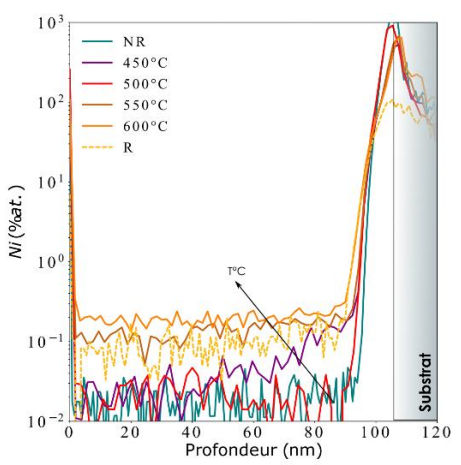
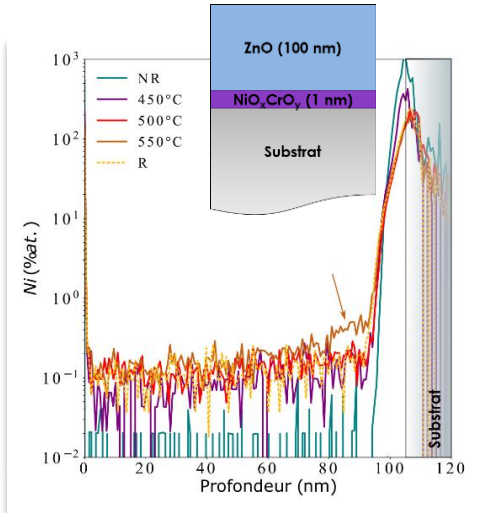
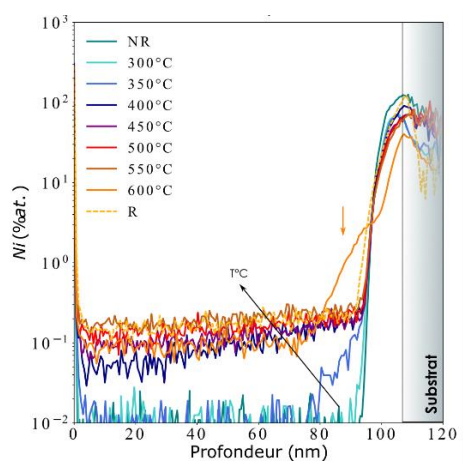
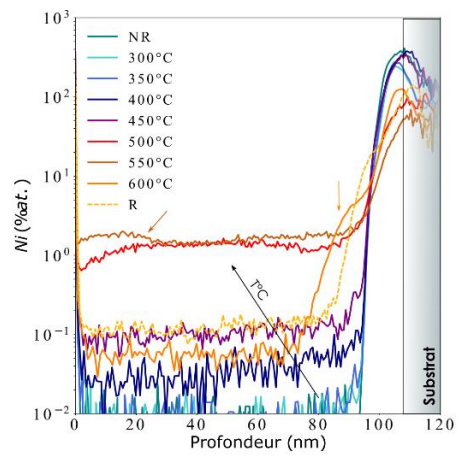




Décorrélation : état d'oxydation du Ni et nature du ZnO

Même matrice : ZnO

ZnO + O₂



Ni métal

Ni hydroxydes

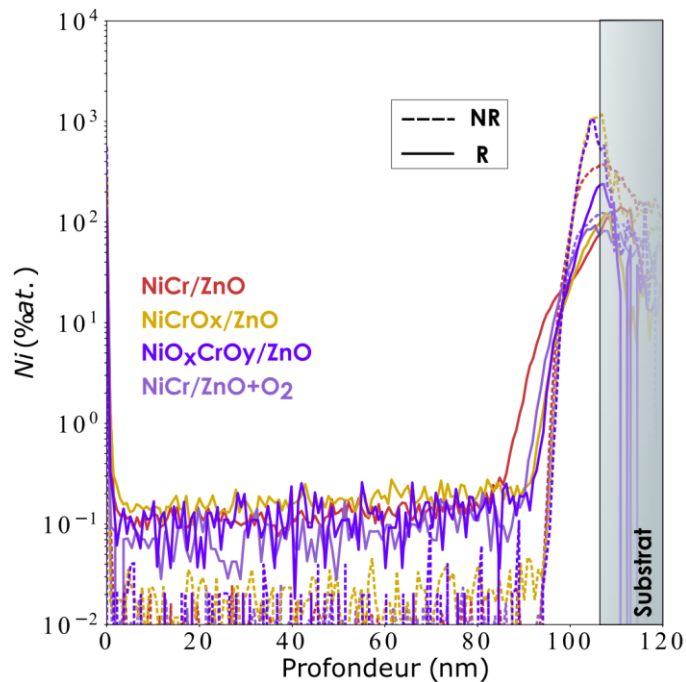
Même source : Ni oxyde



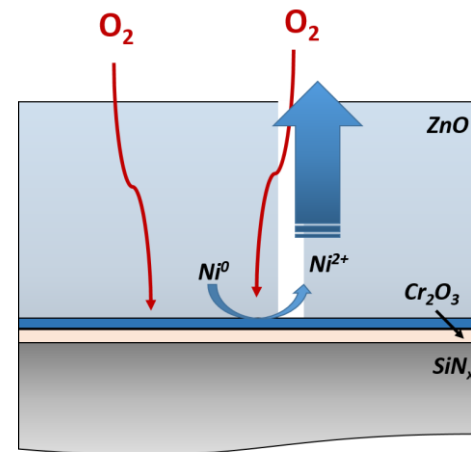


Recuit sous air : effet de l'oxygène extrinsèque

650°C, 8min, air



Comportements diffusifs identiques



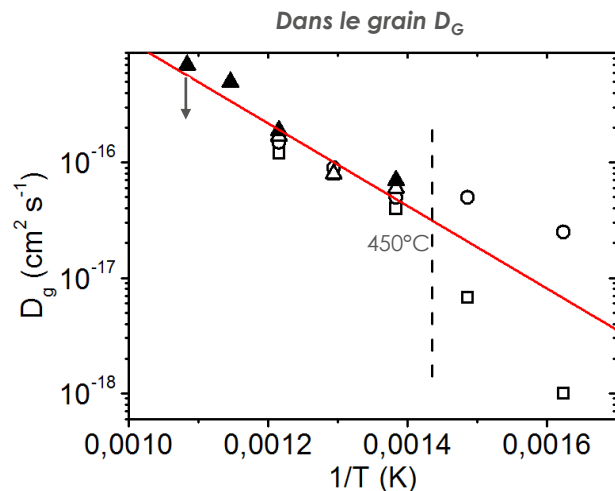
Hypothèse :
homogénéisation par l'apport
extérieur d'oxygène





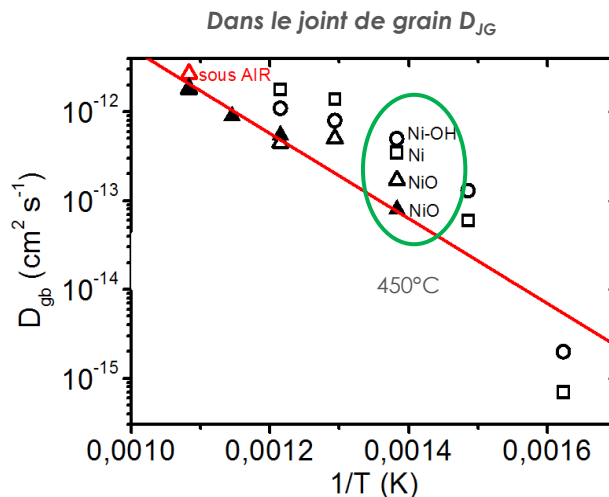
Coefficients de diffusion

[D. Mangelinck, A. Portavoce]

Institut Matériaux Microélectronique
Nanosciences de Provence

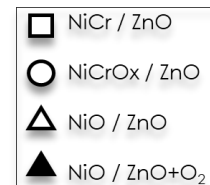
$$D_G = 3.19 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-0.95}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- $T > 450^\circ\text{C}$: Pas d'impact des conditions de dépôt dans G
- Recuit sous air limite la diffusion dans G



$$D_{JG} = 4.28 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{-0.71}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- A matrice fixée (ZnO) : diffusion dans JG dépend de la forme du Ni
- A source fixée (NiO) :
 - diffusion plus lente dans JG pour ZnO + O₂
 - Diffusion sous vide équivalente à sous air

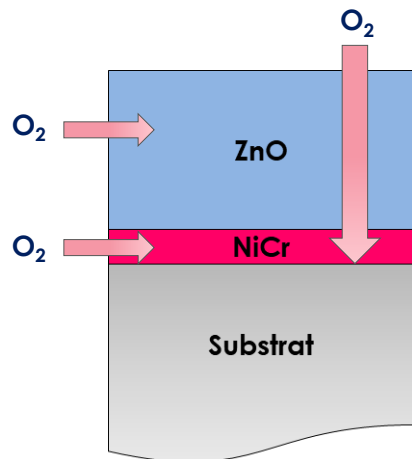


▪ Régime B : $D_{JG} \gg D_G$



? A retenir ...

Effets de l'apport d'oxygène sur la diffusion du Ni



Au cours du dépôt de la couche de NiCr

- Dans le grain (G) :
 $T < 450^{\circ}\text{C}$: $D_g(\text{Ni}) < D_g(\text{Ni}(\text{OH})_x, \text{NiO})$
 $T > 450^{\circ}\text{C}$: Diffusion similaire ($\rightarrow \text{NiO}$)
- Dans le joint de grain (GB) :
 Amplitude dépend de la forme de départ (Ni, Ni(OH)_x, NiO)

Au cours du dépôt de la couche de ZnO

- Diffusion dans les GBs plus lente

Par le recuit

- Diffusion similaire quelles que soient les systèmes étudiés

Diffusion dans les oxydes

Défauts intrinsèques

Défaut	Eb (eV)	T (K)
Zn_i^{2+}	0.57	219
V_{Zn}^{2-}	1.4	539
V_O^0	1.7	655
$O_i^{(split)}$	2.36	909
$O_i^{(oct)}$	0.87	335
$O_i^{(oct)}$	1.14	439

[X. Wang *and al.*, Science 316 (2007)]

Zones de charges

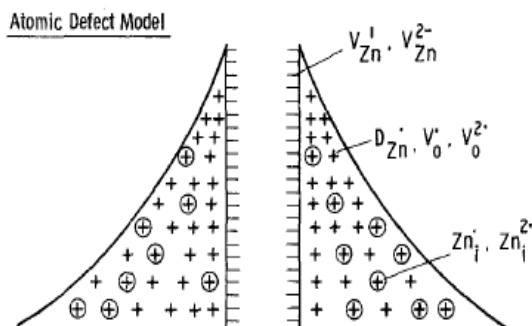


Figure 1 The proposed atomic defect model for Schottky barrier at the grain boundary. Also shown is the analogy with band model.

Effets de taille

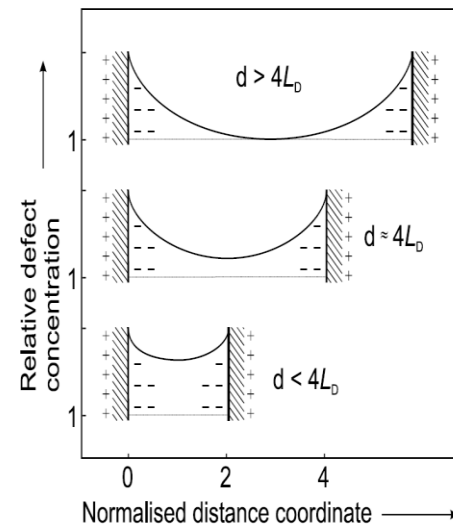


Fig. 34.9. Defect concentration profiles in nanostructures of ionic materials with dimension d . L_D is the Debye screening length