



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

CHIMIE

Spécialité: Sciences des Matériaux

Présentée par :

MANUEL TRESSE

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome WO_3 et Na_xWO_y

Soutenance publique le 11 Octobre 2016 à Nancy devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Aline ROUGIER	Directeur de Recherche CNRS – ICMCB, Pessac
	Philippe VERNOUX	Directeur de Recherche CNRS – IRCELYON, Lyon, Villeurbanne
Examinatrice :	Maryline GUILLOUX-VIRY	Professeur – ISCR, Université Rennes 1, Rennes
Directrice de thèse :	Clotilde BOULANGER	Professeur – IJL, Université de Lorraine, Metz
Co-Directeur de thèse :	David HORWAT	Maître de Conférences HDR – IJL, Université de Lorraine, Nancy

Institut Jean Lamour – Equipe 202 – Parc de Saurupt 54011 Nancy CEDEX

Université de Lorraine – Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

à mes grands-parents...

*La vie, c'est comme une bicyclette, il faut
avancer pour ne pas perdre l'équilibre.*

Albert Einstein

Remerciements

En 2012, l'Institut Jean Lamour (IJL) m'a accueilli dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration avec la société Samvardhana Motherson Reflectec (SMR). Je commencerai donc par remercier le directeur de l'institut M. Éric Gaffet d'avoir eu la gentillesse de m'accueillir au sein de l'IJL et les personnes impliquées dans ce projet au sein de l'entreprise, MM. Gilles Benoit et Andreas Herrmann ainsi que Mme Urszula Kosidlo, pour le suivi et leur point de vue « industriel » tout au long de ces travaux.

Je remercie tout particulièrement Mme Clotilde Boulanger pour l'encadrement de cette thèse et de m'avoir intégré au sein de l'équipe 208 « Chimie et Électrochimie des Matériaux » basée à Metz. Sa disponibilité, malgré un emploi du temps très chargé, pour partager ses grandes connaissances du domaine a toujours permis des discussions intéressantes, pleines de bons conseils et de rigueur scientifique. Je lui en suis très reconnaissant.

Je tiens à remercier spécifiquement M. David Horwat d'avoir co-encadré cette thèse. Les discussions toujours fructueuses que nous avons eues ensemble, ses connaissances des procédés PVD, son implication régulière que ce soit au niveau des synthèses, des caractérisations, des exploitations de résultats, des réunions avec l'industriel et bien évidemment de la rédaction du manuscrit, ainsi que ses encouragements motivants, ont grandement contribué à la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon respect le plus total.

Je suis particulièrement honoré de la présence de Mme Aline Rougier et M. Philippe Vernoux au sein du jury de ma thèse. Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je voudrais remercier Mme Maryline Guilloux-Viry d'avoir bien voulu traverser le pays pour examiner cette thèse.

Je remercie également M. Jean-François Pierson qui encadre l'équipe 202 «Élaboration et Fonctionnalités de Couches Minces » et les autres membres de l'équipe, MM. Silvère Barrat et Fabien Capon et Mme Stéphanie Bruyère, pour les discussions professionnelles et/ou sportives que nous avons eues durant mes travaux. Ma rencontre avec l'équipe d'électrochimie de Metz dirigée par M. Éric Meux a également été déterminante pour la finalisation du projet et l'application du dispositif étudié. Merci à MM. Nicolas Stein, Alexandre Zimmer, Sébastien Diliberto et Jean-Marie Lecuire et Mmes Sophie Legeai et Laëtitia Garoux.

Je continuerai par remercier Mmes Christine Gendarme, Sandrine Mathieu et Sylvie Migot pour les formations qu'elles m'ont apportées concernant la microscopie électronique, M. Pascal Boulet pour les mêmes raisons, mais dans le domaine de la diffraction des rayons X et tout particulièrement M. Jaafar Ghanbaja pour son temps, son humour, ses conseils, les faibles délais qu'il m'a accordé pour les analyses MET et sa disponibilité pour l'aide précieuse à la rédaction des parties concernant sa spécialité dans mon manuscrit qu'il m'a accordé. Je souhaite également tirer mon chapeau à Mr. Patrice Poirot et Mr. Jacques Paties de l'atelier fer pour la réalisation impeccable et dans les plus brefs délais de pièces en tout genre. Un grand merci également aux deux secrétaires qui m'ont accompagné et facilité toutes les démarches administratives au cours de ces trois années : Mme Valérie Tamburini et Mme Martine Tailleur.

Je souhaite à présent saluer tous les membres des équipes 201 et 202 ainsi que les compagnons de cafèt', sport et RU sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi sympa : Greg', Thomas, Cédric, André, Aurore et sa fabuleuse idée de goûter, Irina, Hiba, Abdallah, Hugo, Nicolas, Alexandre, Magamou et Duclair pour leur joie de vivre, Jonathan pour le suivi de l'enceinte et les sorties sportives, Olivier pour les discussions « trail », Maud évidemment pour le partage de ses travaux et connaissances du sujet, Matthieu, Bobby et Simon (les collègues du Master), Émile, Aurélien, Christophe et Guillaume (les Garçons d'à côté) et les collègues du « 50 M » : Alexis pour la recherche des « bike tags », Alan et son calendrier intemporel, Super Pilloud, Williamito pour la mise en place du rite « Ritter Sport » et son addiction aux b(o)urgers, Martin pour ses aides à la traduction et sa dispo pour boire des bières, Fahad et notre rendez-vous bihebdomadaire footballistique, les cubains « Rodrigo y Gabriela » pour leur bonne humeur et leur rhum, Yong pour son expertise et son humour et Pauline pour son énergie. Je n'oublie pas les « messins » de la 208 qui m'ont toujours bien accueilli et tous prêté leur bureau pendant leur absence : Mathieu et son cousin Handy pour nos nombreuses rigolades communes, Élodie pour son aide précieuse en continu, Abdel pour son partage de connaissances sur les électrochromes, Jonathan, Claire, Laura, Maxime et Damien.

Je n'oublie pas les copains de plus ou moins longue date du foot ou d'ailleurs : Francky, Chombi, Rats, Kuls, Jul', Janou, Bouli, Pierre Blond, Xav', Nils, Yass', Anto, Goujont, Thom', Tots, Tonio, Mouss', Thib', Mat' et Fanny (plus ceux que j'ai oubliés) pour leurs moqueries et leur compagnie.

Et enfin, ma famille, mes parents, mes frères et bien évidemment Anne-So, que je remercie infiniment pour leur présence et leur soutien sans faille.

Table des matières

<i>Table des matières.....</i>	<i>7</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>12</i>
<i>Liste des tableaux.....</i>	<i>20</i>
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</i>	<i>21</i>
<i>Chapitre 1 : Propriétés des composés Na_xWO_3 et dispositifs électrochromes</i>	<i>25</i>
<i>Introduction</i>	<i>26</i>
<i>Partie A : Propriétés des composés Na_xWO_3.....</i>	<i>27</i>
I. Propriétés de l'oxyde de tungstène WO_3	27
I.1. Structure électronique	27
I.2. Propriétés optiques et électriques	29
I.3. Comportement électrochimique.....	33
II. Propriétés des bronzes de tungstène Na_xWO_3	34
<i>Partie B : Dispositifs électrochromes.....</i>	<i>40</i>
I. Origine et développements.....	40
II. Fonctionnement des systèmes électrochromes.....	45
II.1. Architectures d'un dispositif électrochrome.....	45
II.2. Rôle et propriétés des composants d'un dispositif	47
III. Architecture envisagée pour un système électrochrome « tout solide »	49
<i>Chapitre 2 : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation de couches minces.....</i>	<i>50</i>

Introduction	51
---------------------------	-----------

Partie A : Synthèse de couches minces.....	52
---	-----------

I. Principe de la pulvérisation cathodique	52
I.1. Rendement de pulvérisation	53
I.2. Transport en phase gazeuse.....	55
I.3. Croissance et morphologie.....	56
II. Effet magnétron	58
III. Pulvérisation cathodique magnétron réactive	60
IV. Description du dispositif expérimental	63

Partie B : Caractérisations physico-chimiques de couches minces .66	
--	--

I. Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques	66
I.1. Diffraction des rayons X	66
I.2. Microscopie électronique à balayage.....	69
I.3. Microscopie électronique en transmission	72
I.4. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).....	78
I.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	82
I.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires.....	84
II. Caractérisations optiques et électriques	86
II.1. Spectrophotométrie UV-Visible	86
II.2. Mesure de la résistivité électrique par la méthode 4 pointes	88
II.3. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique ^{118,119}	90

Partie C : Présentation des techniques d'analyses électrochimiques utilisées	94
---	-----------

I. Réactions d'oxydoréduction	94
II. Procédé expérimental.....	95
III. La voltampérométrie linéaire et cyclique (CV)	96
IV. La chronoampérométrie (CA).....	100
V. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	101

Chapitre 3 : Synthèse et propriétés physiques de films minces WO_3 et Na_xWO_y 104

Introduction 105

Partie A : Synthèse et propriétés physiques de films minces d'oxyde de tungstène WO_3 106

I.	Influence de la teneur en oxygène sur les propriétés des films bruts d'élaboration.....	106
I.1.	Conditions de synthèse	106
I.2.	Propriétés optiques des films synthétisés.....	107
I.3.	Propriétés de conduction électronique des films synthétisés	111
I.4.	Analyse morphologique des films synthétisés	113
I.5.	Analyses structurales des films synthétisés	114
I.6.	Analyse de la structure électronique au niveau de la bande de conduction	116

Partie B : Synthèse et propriétés physiques de films minces Na_xWO_y synthétisés..... 123

Choix des conditions de synthèse..... 123

I.	Influence de la teneur en oxygène sur les propriétés de films minces Na_xWO_y obtenus à partir de la cible Na-W	128
I.1.	Propriétés de conduction électroniques des films synthétisés.....	128
I.2.	Propriétés optiques des films synthétisés.....	130
I.3.	Analyses structurales des films synthétisés	132
I.4.	Structure électronique des films synthétisés et modélisation des propriétés optiques	133
II.	Influence de la teneur en sodium sur les propriétés de films minces Na_xWO_y synthétisés par co-pulvérisation	137
II.1.	Propriétés optiques des films synthétisés.....	138
II.2.	Propriétés de conduction électroniques des films synthétisés.....	140
II.3.	Analyses structurales des films synthétisés	140
II.4.	Structure électronique des films synthétisés et modélisation des propriétés optiques.....	142

Conclusion	149
-------------------------	------------

Chapitre 4 : Caractérisations du phénomène d'intercalation de sodium au sein des films WO_3 et Na_xWO_y.....	150
---	------------

Introduction	151
---------------------------	------------

Partie A : Interaction des films de WO_3 avec le milieu d'analyse..	152
---	------------

I. Phénomène de dissolution des films en solution aqueuse.....	152
I.1. Comportement électrochimique	152
I.2. Suivi optique in-situ	157
II. Étude du comportement électrochimique de WO_3 en milieu non aqueux	159
II.1. Comportement dans un liquide ionique	159
II.2. Comportement au contact d'un électrolyte solide	163
II.3. Comparaison des différentes méthodes pour éviter la dissolution du film électrochrome	165
III. Étude de la co-intercalation de cations de sodium et de protons en milieu aqueux	166

Partie B : Caractérisation du comportement électrochimique et du comportement électrochrome des films WO_3	167
--	------------

I. Coefficient de diffusion de Na^+ dans WO_3	167
I.1. Méthode de Randles-Sevcik	168
I.2. Méthode de Cottrell	171
I.3. Spectrométrie d'impédance électrochimique (SIÉ)	175
II. Comportement électrochrome des films $WO_{3-\delta}$	178
II.1. Comportement électrochimique et optique in situ	178
II.2. Analyse par ellipsométrie spectroscopique	182
III. Comportement électrochimique d'un film Na_xWO_y	184

Conclusion	187
-------------------------	------------

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	190
---------------------------------	------------

ANNEXES.....196

Annexe 1 : Constitution des systèmes électrochromes.....197

I.	Présentation des matériaux utilisés dans les systèmes électrochromes.....	197
I.1.	Les électrodes transparentes	197
I.2.	Les électrolytes.....	198
	<i>Les électrolytes liquides.....</i>	<i>198</i>
	<i>Les électrolytes polymères</i>	<i>199</i>
	<i>Les électrolytes solides</i>	<i>199</i>
I.3.	Les matériaux électrochromes	200
	<i>Les bleus de Prusse.....</i>	<i>201</i>
	<i>Les matériaux organiques</i>	<i>201</i>
	<i>Les oxydes de métaux de transition</i>	<i>202</i>

Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance électrochimique204

Annexe 3 : Compléments de données ellipsométriques.....207

Étude du substrat transparent	207
État initial (brut de synthèse)	207
État coloré (inséré)	210
État décoloré (désintercalé)	211

***Annexe 4 : Fonctions diélectriques extraites à partir de spectres
EELS de pertes faibles²²⁶213***

Annexe 5 : Micrographie MET d'un film Na_xWO_y215

Bibliographie.....216

Liste des figures

Figure I-1 : Structure cubique de C_xWO_3 ($C = H, Li, Na$) ⁹	28
Figure I-2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de WO_3 ¹⁰	28
Figure I-3 : Représentation schématique des différentes phases de WO_3 . Les sphères grises et rouges correspondent, respectivement, aux atomes de tungstène et d'oxygène ¹²	29
Figure I-4 : Modèle récemment proposé par Deb ¹⁹ pour expliquer la coloration dans WO_3 impliquant des lacunes d'oxygène	31
Figure I-5 : Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état neutre et coloré de l'oxyde de tungstène inspiré de ³²	32
Figure I-6 : Comparaison des voltampérogrammes d'un film mince de WO_3 synthétisé à 300 °C lors de l'intercalation de protons H^+ (a) et de cations Na^+ (b) à deux vitesses de balayage différentes, 50 et 100 mV/s	34
Figure I-8 : Diagramme schématique des différents modèles proposés pour expliquer la transition métal-isolant dans Na_xWO_3 . (a) modèle de percolation, (b) formation de bande de Hubbard basse (LHB) et haute (UHB) du fait d'une forte corrélation des électrons 5d, (c) localisation d'Anderson dans la bande de conduction et (d) formation d'une bande d'impureté induite par le sodium ⁴⁰	36
Figure I-9 : Spectres de réflectance du coefficient d'extinction k d'un film de WO_3 en fonction de la charge de proton injectée pour $x = 0$ (a), $x = 0,058$ (b), $x = 0,1$ (c), $x = 0,19$ (d), $x = 0,29$ (e) et $x = 0,38$ (f)	36
Figures I-10 : (gauche) Évolution de la résistivité électrique avec x pour des bronzes de tungstène M_xWO_3 ($M = Na, Li$ ou K) ⁴¹ (droite) Évolution de la résistivité avec x pour un film de bronze de tungstène Na_xWO_3 cubique épitaxié ⁴²	37
Figure I-11 : Schéma du diagramme de bandes de films Na_xWO_3 proposé par Green et Travlos ⁴³	38
Figure I-12 : Transmittances d'un film de Na_xWO_3 à l'état brut de synthèse et après désinsertion par voie électrochimique ⁹	39
Figure I-13 : Courbe voltampérométrique d'un film de Na_xWO_y déposé à $P = 6$ Pa (électrode de travail : film Na_xWO_y , solution : Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, fenêtre électrochimique : $[-0,4 ; 0,5 \text{ V/ECS}]$) ⁹	39
Figure I-14 : Smart windows mises en place dans le Boeing Dreamliner 787 : (état coloré à gauche et transparent à droite)	42
Figures I-15 : (gauche) Vitrages électrochromes SageGlass mis en place au LBNL (droite) Prototype de smart window développé par ChromoGenics ⁶²	42
Figure I-16 : Évolution des propriétés optiques d'un rétroviseur électrochrome, Gentex Corporation ⁶⁸	43
Figures I-17 : (gauche) Lunettes de soleil utilisant un film électrochrome polymère à l'état transparent (haut) et coloré (bas) ⁶⁹ (droite) Visière électrochrome développée par ChromoGenics	44

Figure I-18 : Schéma représentant le fonctionnement de la couche centrale d'un système électrochrome à trois couches, inspirée de ⁷²	46
Figure I-19 : Architectures schématiques d'un système électrochrome « classique » (gauche) état transparent et (droite) état coloré.....	47
Figure II-1 : Schéma simple d'une enceinte de pulvérisation et des interactions produites par le bombardement d'un ion d'argon sur la surface de la cible	53
Figure II-2 : Modèle de structure de zone d'Anders décrivant la morphologie des films minces en fonction de la température et de l'énergie des ions du plasma.....	57
Figures II-3 : (gauche) Schéma de la configuration d'un dispositif magnétron (droite) Coupe transversale d'un magnétron indiquant les lignes de champ magnétique, les forces de Lorentz, la zone d'érosion et le plasma formé.....	59
Figure II-4 : Instabilité de l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en atmosphère réactive	61
Figure II-5 : Évolution (aller-retour) de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit introduit pour le système W–O avec un courant de 200 mA appliqué sur une cible métallique de tungstène de 50 mm de diamètre	62
Figure II-6 : Schéma de l'enceinte de dépôt utilisé pour les films d'oxyde de tungstène synthétisés avec Dcs et Dsa les distances entre cible et substrat et entre substrat et axe du porte-substrat.....	64
Figure II-7 : Schéma de la configuration des cibles dans l'enceinte de dépôt utilisée lors de la synthèse des films de NaSiCon synthétisés avec Dcs et Dsa les distances entre cible et substrat et entre substrat et axe du porte-substrat.....	65
Figure II-8 : Représentation schématique de loi de diffraction de Bragg. Les sphères noires représentent les atomes d'une structure cristalline.....	67
Figure II-9 : Comparaison entre les diffractogrammes d'un matériau amorphe (lame de verre) et d'un matériau cristallisé (ZnSnN ₂).....	68
Figure II-10 : Poire d'interaction des électrons en microscopie électronique à balayage inspirée de	70
Figure II-11 : Spectre EDSX obtenu à partir d'un film de tungstate de sodium.....	71
Figure II-12 : Microscope électronique en transmission JEOL ARM 200 F (cold FEG, corrigé en sonde) installé à l'IJL en novembre 2012.....	73
Figure II-13 : Schéma d'un microscope électronique à transmission.....	73
Figure II-14 : Représentation schématique des modes image et diffraction utilisables en MET	74
Figure II-15 : Représentation schématique du contraste de diffusion.....	75
Figures II-16 : Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image en champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl. En bas à gauche la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction.	76
Figure II-17 : Représentation schématique de l'interaction entre électrons et matière.....	77
Figure II-18 : Spectromètre de pertes d'énergie (document Gatan)	79
Figure II-19 : Représentation schématique d'un spectre EELS inspirée de	80

Figure II-20 : Extraction du gap sur un spectre de pertes faibles pour un film de WO ₃ (conditions 80 kV, 1 μ A, résolution 0,35 eV). La valeur du gap est proche de 3 eV.	81
Figure II-21 : Représentation du mécanisme d'émission de photoélectrons par un photon une énergie $h\nu$ dans le domaine des rayons X.....	83
Figure II-22 : Spectres de photoélectrons X d'un film de WO ₃ montrant les pics W4f7/2 et W5p3/2	84
Figures II-23 : (gauche) Image du spectromètre SIMS IMS 7F Cameca (droite) Phénomène de pulvérisation lors d'une analyse spectroscopie de masse d'ions secondaires	84
Figure II-24 : Profil type d'un film mince de WO ₃ déposé sur un substrat d'ITO	85
Figure II-25 : Schéma de la configuration double faisceau et trajet optique du spectrophotomètre Varian Cary 500.....	87
Figure II-26 : Exemple de courbe de transmittance optique d'un film de ZnO : Al d'épaisseur 110 nm.....	87
Figure II-27 : Exemple de mesure du gap indirect d'un film d'oxyde de tungstène WO ₃ par extrapolation de la courbe $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{2}} = f(h \cdot \nu)$	88
Figure II-28 : Schéma représentant le fonctionnement de la méthode « 4 pointes »	89
Figure II-30 : Schéma représentant les principaux éléments de l'ellipsomètre UVISEL (HORIBA JOBIN YVON).....	92
Figures II-32 : Photographies des cellules « ouverte » (a) et « fermée » (b)	96
Figure II-33 : Forme du potentiel lors d'une analyse en voltampérométrie cyclique	97
Figure II-34 : Allure schématique des courbes intensité – potentiel lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique pour un système classique RedOx.....	97
Figure II-35 : Schéma de la cellule électrochimique couplée à un spectrophotomètre.....	99
Figure II-36 : Allure générale d'un chronoampérogramme i (mA) vs t (s) - Application de deux potentiels (-0,6 et +0,2 V vs AgCl/Ag) pendant 90 secondes chacun sur un film mince de WO ₃ dans une solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M).....	100
Figures II-37 : (gauche) Circuit équivalent de Randles pour une réponse en fréquence d'un système électrochimique avec transfert de charge et diffusion des espèces électroactives – (droite) Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas de la diffusion semi-infinie	102
Figures III-1 : (gauche) Évolution de la transmittance optique des films de WO ₃ dans le UV et le visible pour différents débits d'oxygène (droite) Évolution du coefficient d'absorption α correspondant	107
Figures III-2 : (gauche) Évolution de la stoechiométrie en oxygène des films WO _{3-δ} en fonction du débit utilisé lors de leur synthèse (droite) Évolution du coefficient d'absorption α en fonction du ratio O/W à une longueur d'onde de 550 nm	108
Figure III-3 : Évolution du coefficient d'absorption α avec la sous-stoechiométrie δ	109
Figures III-4 : $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ et tracé extrapolation de la partie linéaire permettant la détermination du gap optique (gauche) Évolution du gap optique des films de trioxyde de tungstène en fonction du ratio O/W (droite)	110

Figures III-5 : Évolution de la conductivité électronique des films de trioxyde de tungstène en fonction du débit d'oxygène (gauche) et en fonction du rapport O/W (droite)	111
Figure III-6 : Évolution de la conductivité électronique avec la sous-stœchiométrie δ	112
Figure III-7 : Évolution de la conductivité électrique des films $\text{WO}_{3-\delta}$ en fonction de leur coefficient d'absorption α calculé à une longueur d'onde de 550 nm	113
Figures III-8 : Micrographies MEB en mode de détection des électrons secondaires (gauche) de la surface et (droite) du facies de rupture d'un film d'oxyde de tungstène synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm	114
Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X d'un film mince de WO_3 et d'une lame de verre obtenus avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)	115
Figure III-10 : Micrographie MET en champ clair d'un film d'oxyde de tungstène synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm	115
Figures III-11 : Micrographie HRTEM du film de la figure III-10 et cliché de diffraction électronique (gauche) et zoom sur la structure à fort grandissement (droite)	116
Figure III-12 : Spectres EELS au seuil K de l'oxygène de films minces de $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (noir) et 1 Nccm (rouge)	117
Figure III-13: Diagramme simplifié des orbitales moléculaires des octaèdres WO_6 et densité d'états (n) partielles pour un film de WO_3 cristallisé calculé par Bullett (1983)	118
Figures III-14 : (gauche) Spectres EELS de films de WO_3 au seuil K de l'oxygène dans l'ordre suivant (de haut en bas) : WO_3 cristallin (a), film de $\text{WO}_{3-\delta}$ amorphe sous-stœchiométrique (b), film de WO_{3-x} amorphe fortement sous-stœchiométrique (c), film $\text{WO}_{3-\delta}$ endommagé (d), film WO_{3-x} endommagé (e)	119
Figure III-15 : Spectres EELS des pertes faibles des films WO_3 synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et 1 Nccm	120
Figure III-16 : Représentation schématisée de l'expansion des colonnes d'un film mince poreux lors de l'intercalation de cations ⁹	124
Figures III-17 : Micrographies MEB montrant l'évolution de la morphologie de films Na_xWO_y à l'état brut de synthèse en fonction de la pression de travail (a) 3.3 Pa, (b) 4 Pa, (c) 4.5 Pa. La distance de travail a été fixée à 5 cm	125
Figure III-18 : Évolutions de la vitesse de dépôt et du rapport des concentrations Na/W en fonction de la pression pour des films Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible Na_2WO_4 placée à une distance Dts de 5 cm	125
Figure III-19 : Évolution de la vitesse de dépôt de films Na_xWO_y en fonction des distances de travail Dts et Dsa	127
Figure III-20 : Évolution de la conductivité électronique des films Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible Na-W en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse	130
Figures III-21 : Évolution de la transmittance des films Na_xWO_y (gauche) et du coefficient d'absorption α (droite) dans la gamme UV-Visible en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse	131
Figures III-22 : (gauche) Tracé de Tauc pour les films Na_xWO_y synthétisés avec différentes valeurs de débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse et (droite) évolution correspondante du gap optique avec le débit d'oxygène	131

Figures III-23 : Micrographies MET en champ clair (gauche) et HRTEM (droite) d'un film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé par pulvérisation réactive d'une cible Na/W	132
Figure III-24 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X d'un film de WO_3 et d'un film Na_xWO_y synthétisés avec, respectivement, un débit d'oxygène de 1,6 et 1,5 Nccm obtenu avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)	133
Figure III-25 : Spectres EELS du seuil K de l'oxygène de films minces de $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (noir) et $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,5 Nccm.....	135
Figure III-26 : Spectres des pertes faibles de films $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$	136
Figures III-27 : Évolution de la transmittance des films Na_xWO_y (gauche) et du coefficient d'absorption α (droite) dans la gamme UV-Visible en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse	138
Figures III-28 : (gauche) Tracé de T_{auc} pour les films Na_xWO_y synthétisés avec différentes valeurs de débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse et (droite) évolution correspondante du gap optique avec le débit d'oxygène	139
Figure III-29 : Évolution de la conductivité électronique des films Na_xWO_y synthétisés en fonction de leur teneur en sodium	140
Figure III-30 : Diffractogrammes des rayons X de films minces Na_xWO_y obtenu avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)	141
Figures III-31 : Micrographies MET en champ clair (gauche) et HRTEM (droite) d'un film $\text{Na}_{0,18}\text{WO}_y$ synthétisé par co-pulvérisation réactive entre des cibles Na_2WO_4 et W.....	142
Figure III-32 : Évolution du doublet W4f des films Na_xWO_y en fonction de leur teneur en sodium	143
Figures III-33 : (gauche) Évolution de l'énergie de liaison du pic W4f7/2 en fonction du ratio Na/W (droite) Évolution du décalage de l'énergie de liaison du pic W4f ^{7/2} (en noir) et de l'intensité et du décalage du pic situé vers 30 eV (en bleu) en fonction du ratio Na/W	144
Figure III-34 : Spectres EELS au seuil K de l'oxygène des films minces de Na_xWO_y	145
Figure III-35 : Évolution de la conductivité et l'écart énergétique entre les pics 1 et 2 en fonction de la teneur en sodium des films minces Na_xWO_y étudiés	146
Figure III-36 : Spectres EELS des pertes faibles des films minces WO_3 et Na_xWO_y	147
Figures III-37 : Évolution de l'intensité du pic 1 (gauche). Rapport d'intensité entre les pics 2 et 3 (droite) en fonction du ratio Na/W des films étudiés	147
Figure IV-1 : Cycles voltampérométriques d'un film de WO_3 analysé dans une solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s	152
Figure IV-2 : Second cycle voltampérométrique d'un film de WO_3 dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1 M) pour différentes vitesses de balayage.....	153
Figure IV-3 : Voltampérogramme cyclique d'un film de WO_3 immergé dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à 20 mV/s.....	154
Figure IV-4 : Photographie d'un film électrochrome de trioxyde de tungstène WO_3 à l'état inséré (bleu) par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à 20mV/s	154

Figure IV-5 : Micrographie réalisée par microscopie électronique à balayage en mode de détection des électrons secondaires du film de WO ₃ après analyse par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s	155
Figure IV-6 : Diagramme de Pourbaix du tungstène W, inspiré de ¹⁶⁵	156
Figure IV-7 : Voltampérogramme d'un film de WO ₃ dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.....	157
Figure IV-8 : Évolution in-situ de la transmission optique à 600 nm d'un film de WO ₃ au cours de cyclage voltampérométrique dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s	158
Figures IV-9 : Représentation de l'anion TFSI (gauche) et du cation BEPip ⁺ (droite).....	160
Figure IV-10 : Voltampérogramme d'un film de WO ₃ dans une solution de liquide ionique BePipTFSI dans laquelle a été dissout un sel de sodium NaTFSI, à une vitesse de balayage de 20 mV/s	161
Figure IV-11 : Évolution de la transmittance optique d'un film WO ₃ dans le visible pour les états brut d'élaboration, inséré et désinséré (à -0,6 et 0,2 V) par cyclage voltampérométrique en liquide ionique BePipTFSI à une vitesse de 20 mV/s	161
Figure IV-12 : Micrographie réalisée par microscopie électronique à balayage en mode de détection des électrons secondaires du film de WO ₃ après analyse par voltampérométrie cyclique dans une solution de liquide ionique BePipTFSI (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s	162
Figure IV-13 : Voltampérogramme d'un film de WO ₃ recouvert d'un électrolyte solide dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s	163
Figure IV-14 : Évolution in-situ de la transmission optique à 600 nm d'un bicouche NaSICON/WO ₃ analysée par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.....	164
Figure IV-15 : Comparaison de l'évolution de l'efficacité coulombique dans différents milieux et différentes configurations d'électrodes au cours de cyclage voltampérométrique	165
Figure IV-16 : Profils SIMS de films minces WO ₃ à l'état brut (traits pleins) et réduit (inséré) en milieu H ₂ SO ₄ (traits discontinus), Na ₂ SO ₄ (pointillés) et liquide ionique basé sur Na ⁺ (alternance pointillés/trait discontinus).....	166
Figure IV-17 : Évolution de la densité de courant j en fonction du temps pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO ₃ en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pendant 3 minutes.....	171
Figure IV-18 : Évolution du paramètre $j.t^{1/2}$ en fonction du logarithme du temps pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO ₃ en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pendant 3 minutes	172
Figure IV-19 : Évolution de la densité de courant j en fonction de $t^{-1/2}$ pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO ₃ en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pendant 3 minutes.....	172
Figure IV-20 : Chronoampérogrammes d'un film de WO ₃ dans une solution de sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pour une durée totale de 60 secondes aux potentiels fixés à -0,6 V (insertion) et +0,2 V (désinsertion) (vs AgCl/Ag)	173

Figure IV-21 : Temps de commutation à l'insertion et à la désinsertion représentés en fonction du cycle de CA, extraits de la figure IV-20.....	174
Figure IV-22 : Boucles capacitatives expérimentales (en noir) et simulées (en rouge) des spectres d'impédance obtenus pour l'application d'un potentiel de -0,5 V (vs AgCl/Ag). Encart : Spectres expérimentaux (noir) et simulés (rouges) d'un film de WO ₃ en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) pour des fréquences allant de 50 kHz à 0,5 mHz	176
Figure IV-23 : Courbe de titration $E_{WE} = f(x)$ de Na _x WO ₃	177
Figure IV-24 : Cinquième cycle de voltampérométrie de films WO _{3-δ} pour différentes valeurs du débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse	179
Figure IV-25 : Évolution de la conductivité et de la densité de charges de films minces WO _{3-δ} en fonction de la valeur de x	180
Figure IV-26 : Évolution de la transmittance in-situ des films WO _{3-δ} synthétisés avec des débits d'oxygène de 1,5, 1,6 et 1,9 Nccm	181
Figure IV-27 : Évolution des paramètres ϵ_1 et ϵ_2 dans les domaines de l'UV-Visible et du proche infra-rouge pour un film coloré Na _x WO _y	183
Figures IV-28 : Évolution des indices optiques n et k extraits par ellipsométrie d'un film coloré Na _x WO _{3-δ} dans la gamme spectrale 200 nm – 1200 nm (gauche) et comparaison du coefficient d'extinction k de ce film avec celui d'un film WO ₃ brut déposé sur verre (droite)	184
Figure IV-29 : Voltampérogramme cyclique du film mince Na _{0,35} WO _y entre -0,6 et +0,2 V (vs AgCl/Ag) à une vitesse de 20 mV/s dans une solution aqueuse de Na ₂ SO ₄ (0,1 M).....	185
Figure IV-30 : Suivi optique de la transmittance in-situ à 600 nm d'un film mince de Na _{0,35} WO _y synthétisé à partir d'une cible métallique avec un débit d'oxygène de 1,5 Nccm analysé par voltampérométrie cyclique entre -0,6 et +0,2 V (vs AgCl/Ag) à une vitesse de 20 mV/s dans une solution aqueuse de Na ₂ SO ₄ (0,1 M).....	186
Figures IV-31 : (gauche) Micrographie réalisée par MET d'un dispositif électrochrome basé sur la conduction du sodium : (a) = AZO, (b) = WO _{3-δ} , (c) = NaSICON, (d) = Na _x WO _y , (e) = ITO, (f) = verre – (droite) Cycles chronoampérométriques réalisés sur ce dispositif avec des potentiels de -2 et +2 V appliqués pendant 5 min chacun.....	188
Figure A-1 : Formule générale des viologènes	201
Figure A-2 : Tableau périodique (sans les lanthanides et actinides) montrant les éléments (cases colorées) constituant les oxydes de métaux de transition électrochromes, à coloration cathodique (coloré à l'état réduit) ou coloration anodique (coloré à l'état oxydé) ¹⁷	202
Figure A-3 : Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas d'une électrode bloquante avec diffusion finie ¹³³	206
Figure A-4 : Évolution des spectres des paramètres I_s et I_{ss} à un angle d'incidence de 70° ..	207
Figure A-5 : Modèle optique utilisé pour la simulation de la mesure de réflectance du film mince de WO ₃ déposé sur un substrat de silicium	208
Figure A-6 : Comparaison des spectres expérimental et simulé de la réflectance	209
d'un film mince de WO ₃ sur un substrat de silicium dans le domaine du visible.....	209

Figure A-7 : Évolution des fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 (gauche) et n et k (droite) d'un film WO_3 déposé sur substrat de silicium dans les domaines de l'UV-Visible et du proche infra-rouge.....	210
Figures A-9 : Évolution des spectres des fonctions diélectriques ϵ_1 (gauche) et ϵ_2 (droite) des films WO_3 et Na_xWO_y synthétisés dans l'UV-Visible et le proche infra-rouge	214
Figures A-10 : Évolution de l'indice de réfraction n (gauche) et du coefficient d'extinction k (droite) des films WO_3 et Na_xWO_y synthétisés dans l'UV-Visible et le proche infra-rouge .	214
Figure A-11 : Micrographies HRTEM d'un film Na_xWO_y synthétisé à 10 Pa	215

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Paramètres de synthèse des films d'oxyde de tungstène WO ₃	106
Tableau III-2 : Valeur énergétique des pics des spectres EELS pour les deux films étudiés	117
Tableau III-3 : Décalage des pics 1 et 2 entre les films WO _{3-x} synthétisés à 1,6 et 1 Nccm en comparaison avec les décalages lors des changements de phase γ vers α et β vers γ^{144}	120
Tableau III-4 : Comparaison des valeurs de gap optique des films WO _{3-δ} synthétisés avec un débit d'oxygène de 1 et de 1,6 Nccm obtenues par différentes méthodes	122
Tableaux III-5 : Paramètres de synthèse des films Na _x WO _y obtenus à partir d'une cible Na-W (gauche) et de la co-pulvérisation d'une cible de Na ₂ WO ₄ et d'une cible de W (droite)	128
Tableau III-6 : Valeurs des rapports Na/W et O/W en fonction des valeurs des débits d'oxygène étudiés.....	129
Tableau III-7 : Valeurs de gap optique et électronique du film de WO ₃ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et du film Na _{0,35} WO _y obtenues par différentes méthodes	136
Tableau III-8 : Évolution de la stœchiométrie en oxygène y des films Na _x WO _y en fonction de leur teneur en sodium	138
Tableau III-9 : Décalage des pics 1 et 2 des films Na _x WO _y synthétisés en comparaison avec les décalages lors des changements de phase γ vers α et β vers γ^{144}	145
Tableau III-10 : Comparaison des valeurs de gap optique des films Na _x WO _y obtenues par différentes méthodes	148
Tableau IV-1 : Quantités de coulombs échangés Q, transmittances T, contraste optique ΔT , efficacité électrochromique η_{ox} et η_{red} , efficacité coulombique CE au cours du cyclage d'un film de WO ₃ en solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) (courbes de voltampérométrie cyclique et du suivi optique in-situ).....	158
Tableau IV-2 : Évolution des quantités de charges insérées et de l'efficacité coulombique en fonction des cycles voltampérométrique effectués en solution de liquide ionique pour un film de WO ₃	162
Tableau IV-10 : Évolution des paramètres du circuit de Randles lors de mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique réalisées à différents potentiels	176
Tableau IV-11 : Coefficients de diffusion du sodium mesurés par SIÉ à différents potentiels appliqués dans une solution aqueuse de sulfate de sodium Na ₂ SO ₄ (0,1 M)	178
Tableau IV-12 : Évolution des quantités de charges échangées, du coefficient de réversibilité et des coefficients de diffusion du sodium dans des films WO _{3-δ} en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse	181
Tableau IV-13 : Évolution des quantités de charges échangées et du coefficient de réversibilité d'un film Na _{0,35} WO _y en fonction du cycle voltampérométrique effectué dans une solution aqueuse Na ₂ SO ₄ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20mV/s.....	185

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis plusieurs décennies, les films de trioxyde tungstène WO_3 ont fait l'objet de nombreuses études portant sur l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques. Cet oxyde de métal de transition est le matériau de référence pour la synthèse de systèmes électrochromes mais est aussi régulièrement utilisé dans de nombreuses applications technologiques telles que les détecteurs de gaz, la catalyse hétérogène, les batteries. Son utilisation principale, en tant que film électrochrome, est due au fait qu'il est possible de le rendre coloré par injection d'électron dans sa structure couplée à une intercalation de cations. Ce changement de coloration a été observé pour la première fois en 1815 par Berzelius dans les bronzes de tungstène H_xWO_3 devançant de quelques années la découverte de Wöhler sur les composés Na_xWO_3 en 1824. Il est utilisé à ce jour dans de nombreuses applications telles que les « smart windows », les rétroviseurs anti-éblouissement ou encore des dispositifs pour l'affichage. La technologie utilisée est généralement basée sur la migration de protons ou d'ions lithium. Cependant, ces cations s'avèrent difficilement quantifiables et les dispositifs fonctionnant sur la base de la migration du proton sont très sensibles à l'hygrométrie pendant la synthèse ou au cours de l'utilisation ultérieure. C'est pourquoi, les cations de sodium Na^+ , bien que plus gros et potentiellement associés à une dynamique plus lente, présentent un intérêt pour le développement de nouveaux dispositifs électrochimiques. L'intercalation de sodium dans les films de WO_3 est souvent mentionnée dans la littérature mais fait rarement l'objet d'études détaillées. La sous-stœchiométrie en oxygène peut également être utilisée pour colorer et modifier les propriétés physiques de WO_3 mais son influence est encore mal comprise. Ainsi, cette étude a notamment pour objectif de développer des connaissances sur l'évolution des propriétés de films minces de WO_3 au cours de l'intercalation réversible de sodium et de mieux définir l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés physiques et électrochimiques. Pour réaliser cela, la pulvérisation cathodique magnétron réactive sera utilisée pour ajuster la morphologie et la composition des films avant d'étudier leurs propriétés. Par ailleurs, un travail de thèse précédent réalisé au sein de l'équipe a montré que des films du système Na-W-O incorporant du sodium dès la phase de synthèse possèdent et maintiennent une transmittance élevée dans le visible et la capacité à échanger des ions Na^+ avec une solution aqueuse de Na_2SO_4 . Ceci laisse espérer la possibilité d'utiliser de tels films comme contre électrodes de dispositifs électrochromes. Toutefois, ce comportement n'a pas pu être expliqué dans le travail précédent et est en contradiction avec les propriétés de bronzes de tungstène cristallisés qui sont colorés et n'échangent pas d'ions avec leur environnement. Ainsi, il est intéressant de mieux comprendre le comportement de tels films en faisant le lien

entre les conditions de synthèse, l'organisation et les propriétés de ces films. Ceci constitue le second objectif de ce manuscrit. Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente tout d'abord les propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de tungstène WO_3 et des bronzes de tungstène Na_xWO_3 . Ensuite, il décrit la structure et le principe de fonctionnement des différents systèmes électrochromes existants en précisant les matériaux utilisés le plus couramment ainsi que les avantages et inconvénients de chacun. Le contexte de cette étude sera alors développé afin de justifier le choix de l'ion mobile pour le développement d'un nouveau système électrochrome et de présenter les caractéristiques recherchées pour ses constituants.

Le second chapitre est dédié à la présentation de la méthode de synthèse et des méthodes de caractérisation. Il présente dans une première partie les caractéristiques principales de la pulvérisation cathodique réactive en précisant les mécanismes en jeu au niveau de l'émission de la phase vapeur, son transport et de l'établissement de la morphologie des films synthétisés avant de présenter le dispositif expérimental utilisé. La seconde partie du chapitre est dédiée à la présentation des méthodes de caractérisation physico-chimiques puis électrochimiques des films.

Le troisième chapitre est constitué de deux parties. La première partie étudie de façon systématique l'influence de la sous-stœchiométrie sur les propriétés optiques, électriques des films d'oxyde de tungstène WO_3 . Il donne également un aperçu de l'évolution de la structure électronique en lien avec cette sous-stœchiométrie. La seconde partie est dédiée à l'exploration de deux méthodes de synthèse de films Na_xWO_y et à la caractérisation de leurs propriétés optiques et électriques en lien avec la teneur en sodium. Des mesures de la structure électronique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons sont également mises à profit pour expliquer l'évolution des propriétés.

Le quatrième chapitre est dédié aux analyses par voie électrochimique des films présentés dans le chapitre 3 en utilisant des méthodes de voltampérométrie et de chronoampérométrie. Dans certains cas, ces analyses seront couplées à des mesures in situ ou

ex situ des propriétés optiques. Un intérêt particulier sera porté à l'influence des conditions d'analyse sur les propriétés mesurées en comparant trois configurations différentes (contact direct avec le milieu aqueux, insertion d'un électrolyte solide entre le milieu aqueux et le matériau à caractériser, utilisation d'un liquide ionique). Des grandeurs caractéristiques des phénomènes électrochimiques et électrochromes seront extraites à partir des mesures réalisées afin de mieux mettre en évidence les phénomènes étudiés.

Finally, a general conclusion will be proposed on the basis of the different results obtained and interpretations realized during this study and the perspectives they open.

Chapitre 1 : Propriétés des composés Na_xWO_3 et dispositifs électrochromes

Introduction

Les bronzes de tungstène M_xWO_3 cristallins, dans lesquels M est un métal alcalin et $0 \leq x \leq 1$, constituent une série intéressante de matériaux non-stœchiométriques utilisés dans de nombreuses applications technologiques variées telles que la catalyse hétérogène, les afficheurs électrochromes et les batteries^{1,2}. Différents cations tels que H^+ , Li^+ et Na^+ , peuvent être intercalés au sein de la matrice d'oxyde de tungstène mais c'est le sodium qui a été le plus étudié durant les dernières décennies du fait de ses propriétés optiques très intéressantes. En effet, la coloration des films évolue grandement avec la teneur en sodium des films Na_xWO_3 lorsque $x \geq 0,3$. Ces bronzes de tungstène montrent également des changements de structure cristalline et une transition métal-isolant (MIT) lorsque la teneur en sodium évolue ainsi que des propriétés supraconductrices à basse température pour des valeurs de $0,24 \leq x \leq 0,49$. Pour des valeurs de x inférieures à typiquement 0,3, ces composés peuvent également présenter un comportement électrochrome caractérisé par une coloration bleue.

La première partie de ce chapitre présente les propriétés des trioxydes de tungstène WO_3 ainsi que les principaux modèles existants pour expliquer le phénomène de coloration par sous-stœchiométrie ou lors de l'insertion de cations H^+ , Li^+ ou Na^+ . Les propriétés des bronzes de tungstène Na_xWO_3 y sont également présentées. L'application principale que nous envisageons pour ces matériaux étant une intégration comme couche active ou contre électrode au sein de systèmes électrochromes, le principe de fonctionnement, l'architecture et les matériaux communément utilisés dans ces dispositifs sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre. L'objectif est également de définir les propriétés requises pour cette intégration.

Partie A : Propriétés des composés Na_xWO_3

I. Propriétés de l'oxyde de tungstène WO_3

I.1. Structure électronique

Le trioxyde de tungstène WO_3 est un matériau électrochrome, possédant des propriétés optiques évoluant entre un état transparent et un état coloré au cours de sa réduction, présentant de réelles applications dans différentes technologies telles que les « smart windows », l'affichage et les rétroviseurs automobiles anti-éblouissement³⁻⁷. Il est clairement établi⁸ que WO_3 possède une structure de type pérovskite ReO_3 plus ou moins distordue en fonction de la composition chimique et de la température, composée d'octaèdres WO_6 en contact par leurs sommets. Chaque atome de tungstène est entouré de six atomes d'oxygène, eux-mêmes reliés linéairement à deux atomes de tungstène (figure I-1). En conséquence de cet agencement, le niveau $\text{W}5d$ est divisé en niveaux e_g et t_{2g} (figure I-2). La séparation survient parce que les orbitales e_g pointent directement sur l'électronégatif O, alors que les orbitales t_{2g} pointent loin des atomes voisins les plus proches, dans l'espace vide, et sont donc inférieurs en terme d'énergie. De même, les orbitales $\text{O}2p$ se répartissent comme indiqué dans la partie droite de la figure I-2. Les orbitales $2p_\sigma$ pointent directement vers les ions électropositifs W les plus proches alors que les orbitales $2p_\pi$ pointent dans l'espace vide. Les orbitales $\text{W}5d$ et les orbitales $\text{O}2p$ sont fortement hybridées et en corrélation les unes avec les autres. Ainsi, les niveaux e_g et t_{2g} sont partiellement délocalisés. La bande de valence est constituée des états d'orbitales moléculaires a_{1g} , t_{1u} , e_g et t_{2g} alors que les états d'orbitales moléculaires t_{2g}^* , e_g^* , t_{1u}^* et a_{1g}^* définissent le bas de la bande de conduction.

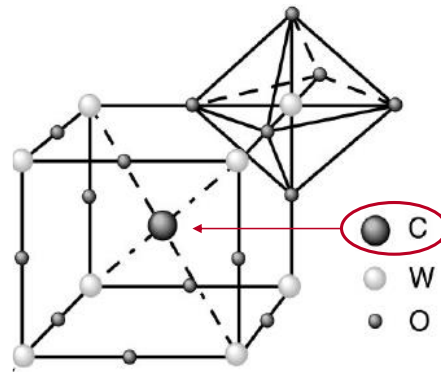


Figure I-1 : **Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.** Structure cubique de C_xWO_3 ($C = H, Li, Na$)⁹

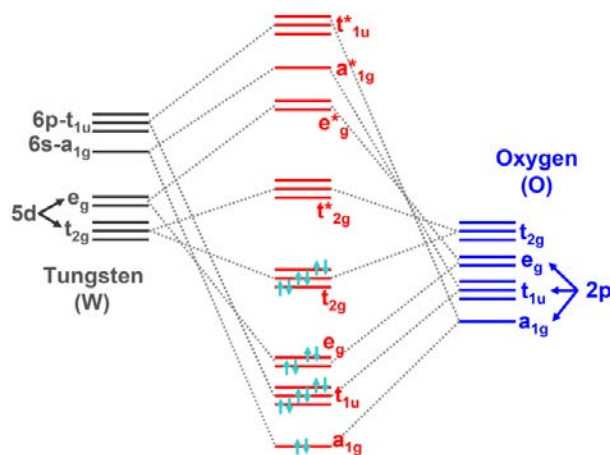


Figure I-2 : Diagramme d'orbitales moléculaires de WO_3 ¹⁰

L'oxyde de tungstène peut se présenter sous plusieurs formes cristallines (Figure I-3) issues de la structure cubique idéale de type pérovskite composée d'octaèdres WO_6 . À l'équilibre thermodynamique, la stabilité de ces phases dépend de la température et de la teneur en oxygène. La phase monoclinique ϵ - WO_3 est stable en-dessous de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant de se transformer en phase triclinique δ - WO_3 stable entre -50 et $17\text{ }^{\circ}\text{C}$. La phase monoclinique γ - WO_3 est stable à température ambiante dans la gamme $17 - 330\text{ }^{\circ}\text{C}$. La phase orthorhombique β - WO_3 est obtenue entre 330 et $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la phase quadratique α - WO_3 est stable pour des températures supérieures à $740\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par ailleurs, les formules des trois premières phases sont WO_3 (α) $W_{20}O_{58}$ (β) et $W_{18}O_{49}$ (γ), correspondant respectivement aux stœchiométries O/W de 3, 2,9 et 2,72¹¹.

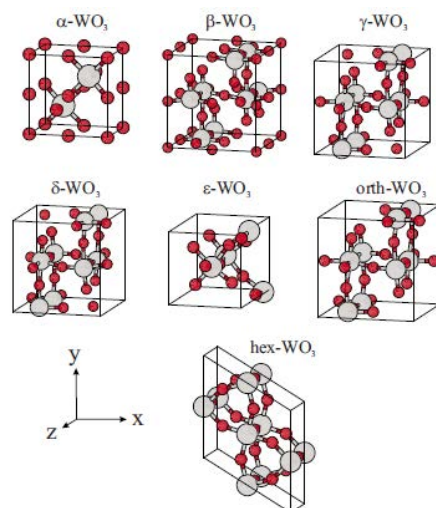


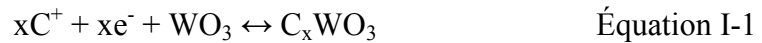
Figure I-3 : Représentation schématique des différentes phases de WO_3 . Les sphères grises et rouges correspondent, respectivement, aux atomes de tungstène et d'oxygène¹²

I.2. Propriétés optiques et électriques

L'oxyde de tungstène WO_3 possède des propriétés optiques et électriques largement influencées par les phénomènes de sous-stœchiométrie en oxygène et d'intercalation de cations. Il peut passer d'un état transparent à coloré et voit sa conductivité électronique augmenter avec ces phénomènes. La littérature fait état de l'obtention des meilleures propriétés de coloration lorsque les revêtements sont amorphes^{13,14}. La modification des propriétés optiques d'un système provenant essentiellement de celles de la couche électrochrome, il est nécessaire de s'intéresser au phénomène de coloration d'un film mince de WO_3 . Cette coloration peut être réversible, comme dans le cas d'une insertion électrochimique, ou irréversible lorsqu'elle est associée à une sous-stœchiométrie en oxygène. Les différents mécanismes associés que l'on retrouve dans la littérature permettent de mieux comprendre les raisons de ces colorations.

Depuis la découverte de l'électrochromisme de WO_3 par Deb¹⁵, le phénomène de coloration associé a fait l'objet de nombreuses études. En dépit de cela, un grand nombre de contradictions existe encore sur l'interprétation des résultats expérimentaux. Plusieurs articles de revue ont d'ailleurs été écrits sur ce sujet^{14,16-18}. Voici un récapitulatif des différents modèles proposés. Le premier à avoir été proposé concerne le rôle de défauts ponctuels tels que les lacunes d'oxygène, piégeant les électrons injectés, donnant lieu à des centres de coloration (F-centers)¹⁹. Ce modèle a été contredit peu de temps après par Faughnan et al.²⁰ et Deneuille et al.²¹, lesquels affirment que c'est l'injection simultanée d'électrons et de

cations, provoquant un transfert de charge intervalent (modèle dit IVCT), qui sont responsables de la coloration du matériau selon l'équation d'oxydo-réduction :



Ce modèle suppose que les électrons injectés se localisent sur les ions W^{6+} afin de former W^{5+} et que la coloration est due au transfert d'électrons depuis les sites W^{5+} vers les sites W^{6+} adjacents^{22,23}.

Un second modèle, reprenant une idée introduite par Landau²⁴, basé sur la formation de polarons (quasi-particule composée d'un électron localisé couplé avec un champ de polarisation) s'avère être une alternative à l'IVCT. Plusieurs types de polarons peuvent être formés dans un système multidimensionnel²⁵ mais il a été suggéré que c'est la formation de petits polarons qui engendre la coloration dans les trioxydes de tungstène amorphes^{25,26}. Malheureusement, aucun de ces deux modèles ne reconnaît le rôle crucial et essentiel des lacunes d'oxygène, lesquelles provoquent une augmentation de l'efficacité de coloration lorsqu'elles sont en quantité suffisante. C'est pourquoi Deb¹⁹ a proposé un nouveau modèle, en accord avec les modèles de transfert de charge intervalent et polaronique, basé sur son idée première concernant le piégeage d'électrons par des lacunes d'oxygène en analogie avec la formation de centres de couleur dans les solides ioniques. Ce modèle, schématisé sur la figure I-4, est basé sur la présence de lacunes d'oxygène associées à des ions W^{4+} .

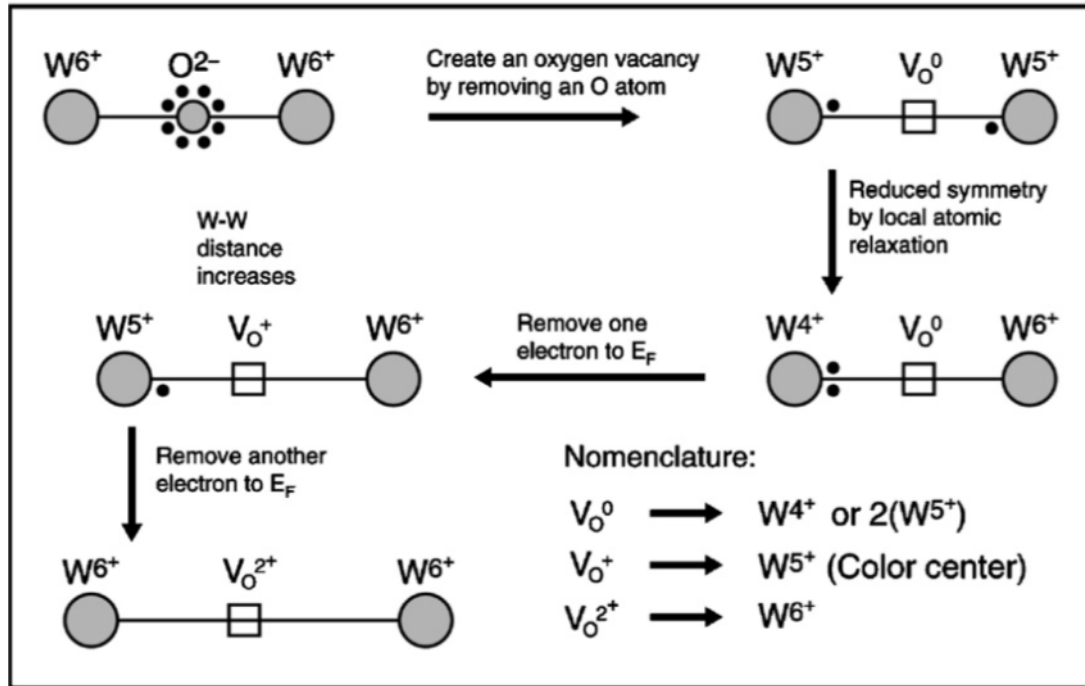


Figure I-4 : Modèle récemment proposé par Deb¹⁹ pour expliquer la coloration dans WO₃ impliquant des lacunes d'oxygène

Selon ce modèle, lorsqu'une lacune d'oxygène V_O⁰ est créée (W⁴⁺ ou 2W⁵⁺), le niveau d'énergie du défaut, qui contient deux électrons, doit se situer dans la bande de valence ou bien à proximité de celle-ci. Lorsqu'un électron est retiré de ce niveau, la lacune d'oxygène neutre V_O⁰ devient positive V_O⁺. Cette lacune chargée positivement va exercer une répulsion coulombienne sur l'ion tungstène le plus proche, ce qui entraîne un déplacement de celui-ci et une augmentation du niveau d'énergie du défaut dans le gap optique, créant ainsi un centre de couleur. La transition optique de V_O⁺ à V_O²⁺, i.e. de W⁵⁺ à W⁶⁺, contribue donc à la coloration du film. Un autre mécanisme a été introduit cette année par Gerosa et al.²⁷ pour expliquer simultanément les mécanismes de coloration et de conduction dans un film WO₃ monoclinique. Les auteurs montrent, sur la base de calcul DFT, que des lacunes d'oxygène introduites selon l'axe cristallographique a tendent à former des centres de couleurs représentés par un phénomène d'absorption dans le visible. En revanche, lorsque les lacunes sont introduites selon les axes cristallographiques b et c de la structure, elles sont facilement ionisées et permettent de délocaliser les électrons du fait d'une proximité de leurs états énergétiques avec la bande de conduction. Ce modèle n'est toutefois applicable que pour la phase monoclinique et n'est pas simplement transférable au comportement des films WO₃ amorphes. Les mécanismes présentés jusqu'à présent font état d'une coloration qui n'est pas

réversible. On obtient une réversibilité de coloration lorsque le film électrochrome subit des cyclages électrochimiques d'insertion/désinsertion de cations. Dans ce cas, le mécanisme de coloration semble correspondre à celui de Deneuille car ce sont les électrons et les cations introduits simultanément qui provoquent la coloration. Dans ces deux exemples (sous-stœchiométrie et intercalation électrochimique), la coloration bleue de WO_3 est causée par la création de cations W^{5+} du fait de l'injection d'électrons par les lacunes d'oxygènes ou par les atomes de sodium, proportionnelle au coefficient stœchiométrique x , respectivement dans $\text{WO}_{3-\delta}$ et Na_xWO_3 . Dans le cas de l'intercalation par voie électrochimique, les x électrons injectés vont se situer sur x niveaux W^{5+} d¹ placés juste au-dessous de la bande de conduction (BC) de l'oxyde de tungstène (Figure I-5). Ainsi, un transfert électronique intra-bande de faible énergie entre W^{5+} et W^{6+} , accompagné d'une absorption de photons dans le rouge, engendre une coloration bleue du matériau dans le visible. Cette absorption correspond à un large « pic polaronique » centré autour de 1,3 eV (950 nm)²⁸⁻³¹.

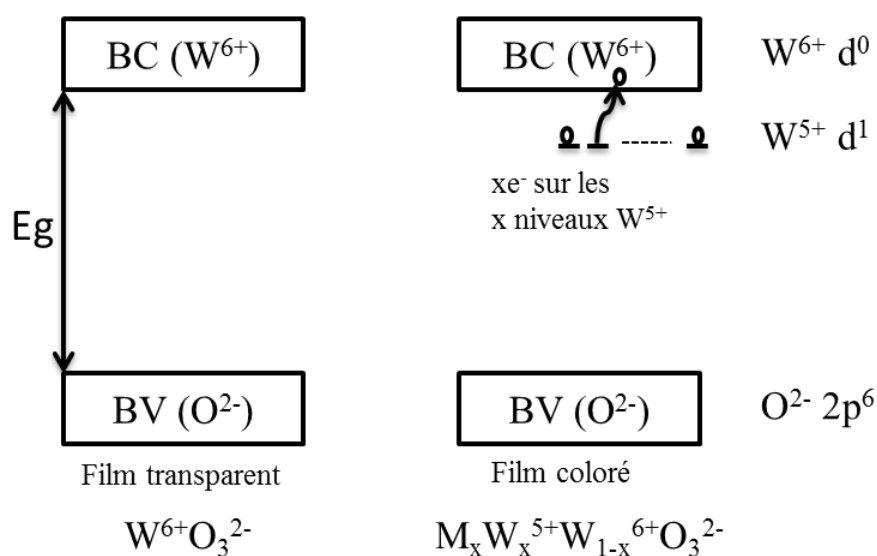


Figure I-5 : Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état neutre et coloré de l'oxyde de tungstène inspiré de³²

Hashimoto et Matsuoka¹⁶ ont mesuré par XPS une augmentation du niveau de Fermi en proportion de l'insertion de lithium dans les films amorphes et l'apparition d'un état électronique juste en dessous de niveau de Fermi pendant ce processus.

Un couplage de la réduction électrochimique (insertion de Na^+) et de la sous-stœchiométrie en oxygène, dans WO_3 amorphes a fait l'objet de calculs par de Wijs et de Groot³³. Ils montrent, que ces deux phénomènes agissent différemment. Tandis que la suppression d'atomes d'oxygène entraîne l'apparition d'états profonds dans le gap dus au rapprochement pouvant se produire entre deux atomes de tungstène, l'insertion de cations Na^+

engendre un remplissage de la bande de conduction. Les auteurs concèdent que l'efficacité de coloration dans les films WO_3 dépend linéairement de la sous-stœchiométrie en oxygène. Le lien entre coloration et conduction n'étant pas clairement établi, il sera intéressant d'approfondir ce point dans nos travaux. Zhang et al.⁵ ont proposé un mécanisme pour expliquer la coloration électrochimique de films amorphes basé sur des transitions intervalentes entre des états W^{4+} et W^{5+} , les états W^{4+} étant induits par la sous-stœchiométrie alors que les états $5+$ sont induits par l'intercalation. Une variété de modèles a donc été proposée pour rendre compte de la coloration de WO_3 . Ces différents modèles montrent une relation étroite entre la possibilité de délocaliser des électrons et la coloration. Ainsi, on comprend que les propriétés de coloration et de conduction électronique devraient être liées. Cependant, cette relation n'est pas clairement établie dans les films minces amorphes d'oxyde de tungstène. Nous proposerons donc dans les chapitres 3 et 4 des analyses visant à fournir de nouvelles données expérimentales pour alimenter de futurs modèles généraux.

I.3. Comportement électrochimique

Dini³⁴ a observé peu de différences de contraste optique lors d'essais d'insertion entre des cations de sodium Na^+ , de protons ou de cations Li^+ , malgré des temps de réponse plus longs pour le sodium dus à un rayon ionique plus élevé. De plus, Patel³⁵ montre des voltampérogrammes lors de l'intercalation de protons H^+ (a) et de cations Na^+ (b), à deux vitesses de balayage, ayant une allure similaire (figure I-6). Un facteur cinq différencie toutefois les valeurs d'intensité des deux voltampérogrammes : $i(\text{H}^+) \sim 5.i(\text{Na}^+)$.

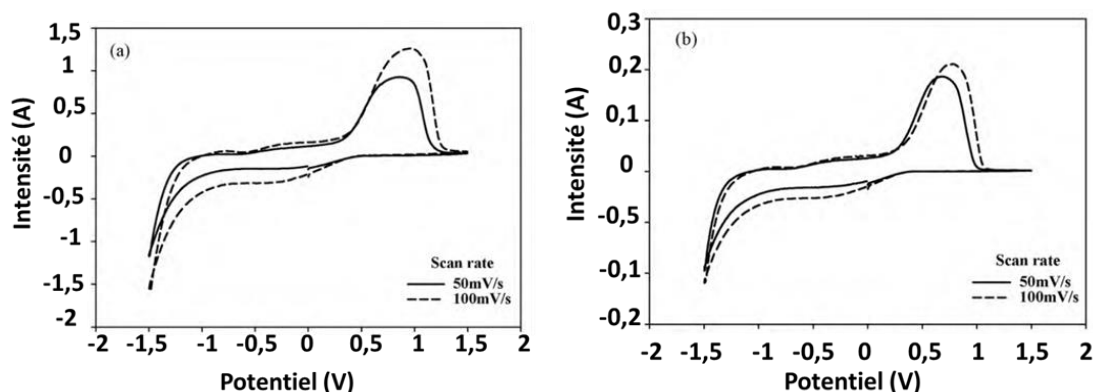


Figure I-6 : Comparaison des voltampérogrammes d'un film mince de WO_3 synthétisé à 300 °C lors de l'intercalation de protons H^+ (a) et de cations Na^+ (b) à deux vitesses de balayage différentes, 50 et 100 mV/s

Ceci a été confirmé lors de précédents travaux au laboratoire³⁶ permettant de constater que la variation des propriétés optiques, lors de l'intercalation d'ions sodium, est plus importante que lorsque des protons sont insérés dans un film électrochrome WO_3 . Toutefois, ces résultats préliminaires n'ont pas été obtenus dans des conditions idéales de mesure électrochimique (milieu aqueux H_2SO_4 et NaCl) pour permettre une bonne comparaison. Des résultats ont été obtenus ultérieurement en milieu aqueux Na_2SO_4 ⁹ mais seulement pendant quelques cycles, ce qui peut ne pas s'avérer suffisant pour permettre de juger d'un éventuel effet du temps d'immersion sur le comportement des films. La littérature fait écho d'un phénomène de dissolution pouvant se produire lors d'analyses électrochimiques en solution aqueuse, cela demande à être confirmé³⁷. Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de coloration du film, électrochimique ou non, des analyses plus détaillées sont nécessaires et seront présentées dans ce manuscrit.

II. Propriétés des bronzes de tungstène Na_xWO_3

En plus de l'intercalation de sodium dans un film de WO_3 entraînant une coloration de celui-ci, il est également possible d'obtenir des films colorés par incorporation de sodium lors de la synthèse des films. Des études portant sur des films de Na_xWO_3 brut de synthèse ont mis en avant une évolution de leur coloration et de leur structure lorsque la teneur en sodium qu'ils contiennent augmente^{38,39}. La figure I-7 représente ces évolutions.

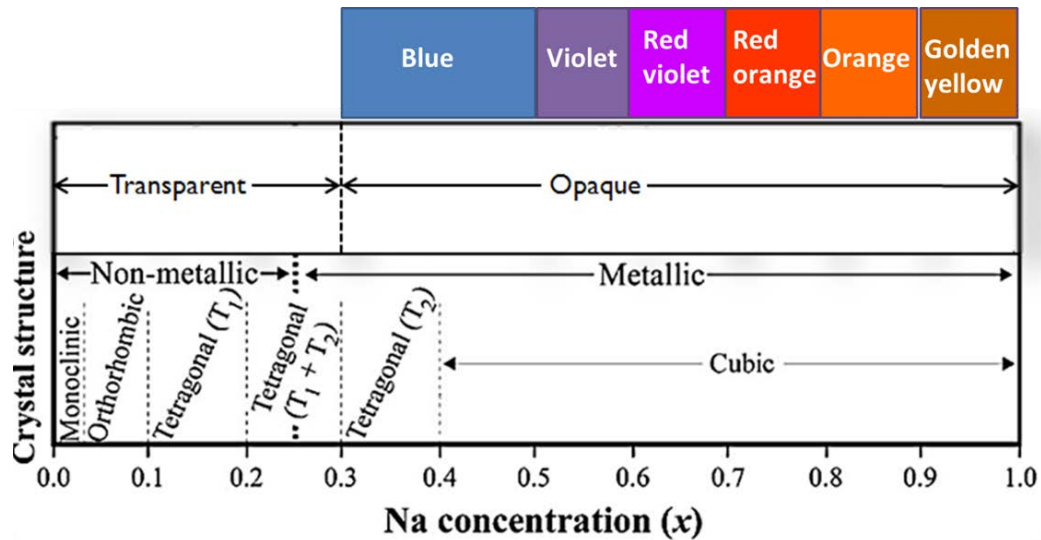


Figure I-7 : Évolution de la coloration et de la structure de films Na_xWO_3 cristallisé en fonction de sa teneur en sodium, inspirée de^{38,39}

On remarque aisément une variation des propriétés optiques et électriques lorsque $x > 0,25$. Le matériau devient métallique et opaque avec une coloration évoluant avec la teneur en sodium. Les propriétés structurales sont également influencées par une augmentation de la composition en sodium puisque les bronzes de tungstène passent d'une structure monoclinique initiale (à température ambiante) à une structure cubique à partir de $\text{Na}/\text{W} = 0,4$.

La figure I-7 permet de distinguer trois domaines de composition. Le premier se situe dans la gamme $0 < x < 0,25$ où le film est transparent et possède un comportement non métallique. Différents modèles ont été proposés pour expliquer le comportement isolant dans cette gamme de composition et sont schématisés sur la figure I-8, à savoir le modèle de percolation, le modèle de formation de bandes de Hubbard, la localisation d'Anderson et la formation d'une bande d'impureté localisée due à la présence de sodium. D'après les résultats obtenus par Paul et Raj⁴⁰, les bronzes de tungstène Na_xWO_3 sont isolants dans ce domaine du fait de la localisation d'états (localisation d'Anderson) près de la queue de bande de conduction. Ce modèle explique la transition métal-isolant (MIT) observée avec Na_xWO_3 de la façon suivante : un seuil de mobilité E_c est associé aux états correspondant aux ions dopants Na^+ . La position relative du niveau de Fermi E_f et de E_c définit le comportement électrique. Pour $E_f < E_c$, le matériau est isolant. Il devient conducteur lorsque $E_f > E_c$.

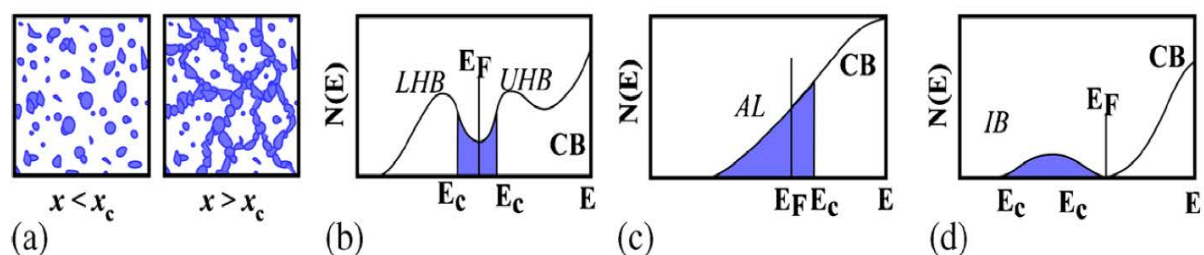


Figure I-8 : Diagramme schématique des différents modèles proposés pour expliquer la transition métal-isolant dans Na_xWO_3 . (a) modèle de percolation, (b) formation de bande de Hubbard basse (LHB) et haute (UHB) du fait d'une forte corrélation des électrons 5d, (c) localisation d'Anderson dans la bande de conduction et (d) formation d'une bande d'impureté induite par le sodium⁴⁰

Dans $0 < x < 0,25$, le film est électrochrome et permet une intercalation réversible de cations afin de le colorer telle que nous l'avons décrite dans le paragraphe précédent. D'autres travaux sont cependant contradictoires avec cet état de transparence pour un taux x de sodium inférieur à 0,3¹⁴. La figure I-9 montre l'évolution du coefficient d'extinction k du film de WO_3 dans la gamme du visible et du proche infra-rouge en fonction de la charge de proton injectée dans la matrice. Pour une valeur de x nulle, le film d'oxyde de tungstène montre une très faible absorption alors que lorsque x augmente jusqu'à 0,38, la valeur de k augmente fortement et progressivement avec l'obtention d'un maximum à 950 nm. Ce qui signifie que la coloration est effective pour de très faibles valeurs de x .

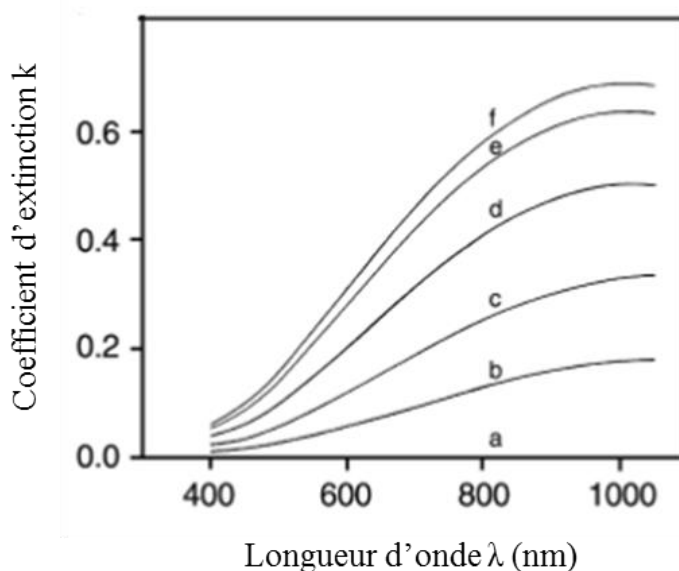
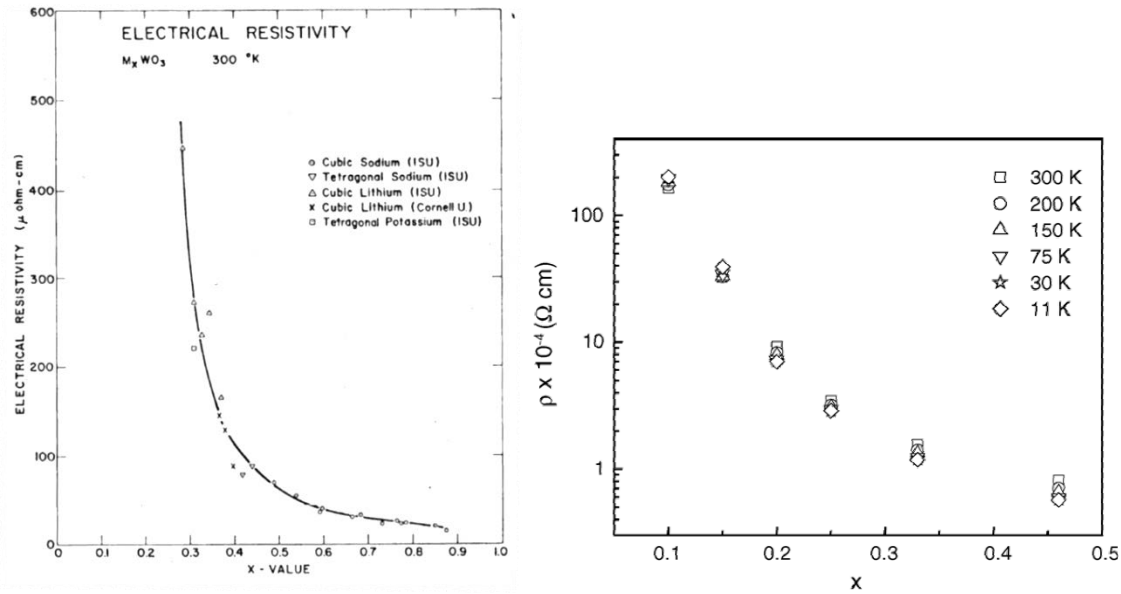


Figure I-9 : Spectres de réflectance du coefficient d'extinction k d'un film de WO_3 en fonction de la charge de proton injectée pour $x = 0$ (a), $x = 0,058$ (b), $x = 0,1$ (c), $x = 0,19$ (d), $x = 0,29$ (e) et $x = 0,38$ (f)

Lorsque $x > 0,3$, les films sont colorés dans le visible et présentent un comportement métallique car la densité de porteurs de charges est élevée. Cette densité augmente avec la

teneur en sodium. La figure I-10 (gauche) montre l'évolution de la résistivité dans cette gamme pour différentes formes de bronzes de tungstène incorporant des ions Li^+ , Na^+ ou K^+ . La MIT semble disparaître lorsque la forme cubique de Na_xWO_3 est maintenue artificiellement par épitaxie. Ceci indique une influence importance de la structure sur le comportement électrique et pose la question du comportement électrique de films amorphes. Nous explorerons cette question dans la seconde partie du chapitre 3.



Figures I-10 : (gauche) Évolution de la résistivité électrique avec x pour des bronzes de tungstène M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$ ou K)⁴¹ (droite) Évolution de la résistivité avec x pour un film de bronze de tungstène Na_xWO_3 cubique épitaxié⁴²

D'après le modèle de Drude, l'augmentation de la densité de porteurs de charge entraîne l'augmentation de la fréquence plasmon ω_{pl} selon l'équation suivante¹⁷ :

$$\omega_{\text{pl}}^2 \propto N_e \cdot e^2 / \epsilon_0 \cdot m \quad \text{Équation I-2}$$

avec N_e la densité de porteurs de charge, e la charge électrique, m la masse effective d'un électron et ϵ_0 la permittivité du vide. Cette fréquence plasmon, qui correspond à la fréquence en-dessous de laquelle apparaît le phénomène de réflectivité, se situe dans le domaine du visible dans ce cas. Elle se décale logiquement en fonction du taux de sodium et entraîne une coloration différente en fonction de la valeur de x. En revanche, dans le domaine intermédiaire se situant dans la gamme $0,25 < x < 0,3$, la densité de porteur de charges est plus faible. Ainsi, la fréquence plasmon se situe dans l'infrarouge. Ce qui pourrait expliquer la bonne transparence du film. Toutefois, la densité d'électrons dans la bande de conduction est suffisamment élevée pour que le film possède un comportement métallique.

Les propriétés optiques de bronzes de tungstène Na_xWO_3 ($0 < x < 0,2$) ont également été analysées, transmittance et réflectance, par Green et Travlos⁴³. Ils interprètent les propriétés optiques des films minces Na_xWO_3 selon trois transitions électroniques interbandes (Figure I-11). La première correspond à une transition de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui entraîne le pic principal d'absorption. Les deux autres transitions, formant la bande d'absorption de plus faible énergie, sont des transitions d'états occupés dans la bande de conduction vers des états vides d'une sous-bande de conduction de plus haute énergie et vers des états vides associés aux ions sodium insérés.

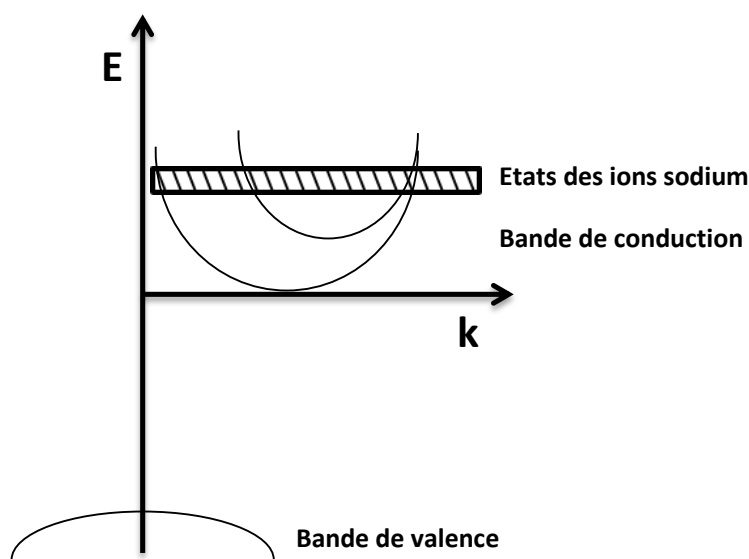


Figure I-11 : Schéma du diagramme de bandes de films Na_xWO_3 proposé par Green et Travlos⁴³

Les travaux de thèse de Maud Jullien⁹ ont montré que des films nanocristallisés ou amorphes du système Na-W-O, présentaient une conductivité électronique suffisante ($\sigma > 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) pour une application au sein d'un dispositif électrochrome, une bonne stabilité chimique et de bonnes propriétés optiques représentées sur la figure I-12 par une transmittance restant suffisamment élevée pour que le film soit transparent lorsque son ratio Na/W possède une valeur supérieure à 0,3. Ces propriétés sont en contradiction avec les résultats observés dans la littérature pour les bronzes de tungstène cristallisés³⁸. De plus, la structure des films étudiés n'a pas pu être déterminée car les résultats obtenus par diffraction des rayons X ou bien par microscopie électronique en transmission sont caractéristiques de films amorphes.

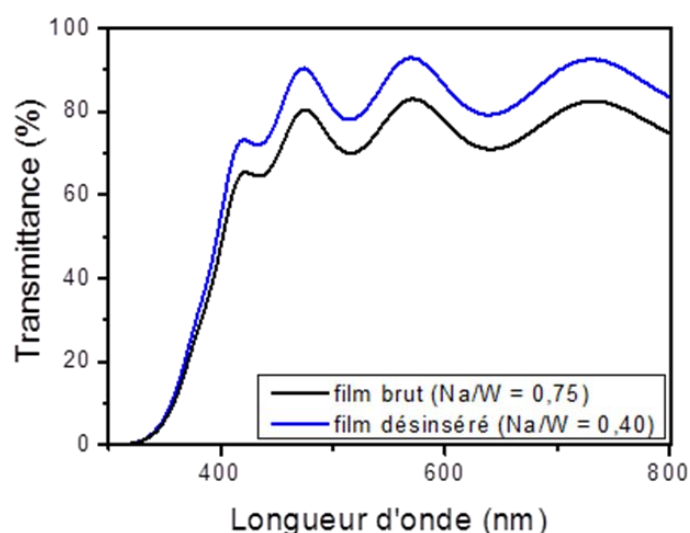


Figure I-12 : Transmittances d'un film de Na_xWO_3 à l'état brut de synthèse et après désinsertion par voie électrochimique⁹

Les films de Na_xWO_3 étudiés étaient également capables de supporter des cycles d'insertion et de désinsertion de cations Na^+ (figure I-13). Ces résultats préliminaires tendent à montrer que ces films pourraient être utilisés comme contre-électrodes passives. Il est donc intéressant de poursuivre cette étude afin de répondre aux problématiques posées et mettre en lien les notions de structure et de microstructure avec les propriétés électrochimiques et optiques dynamiques du film.

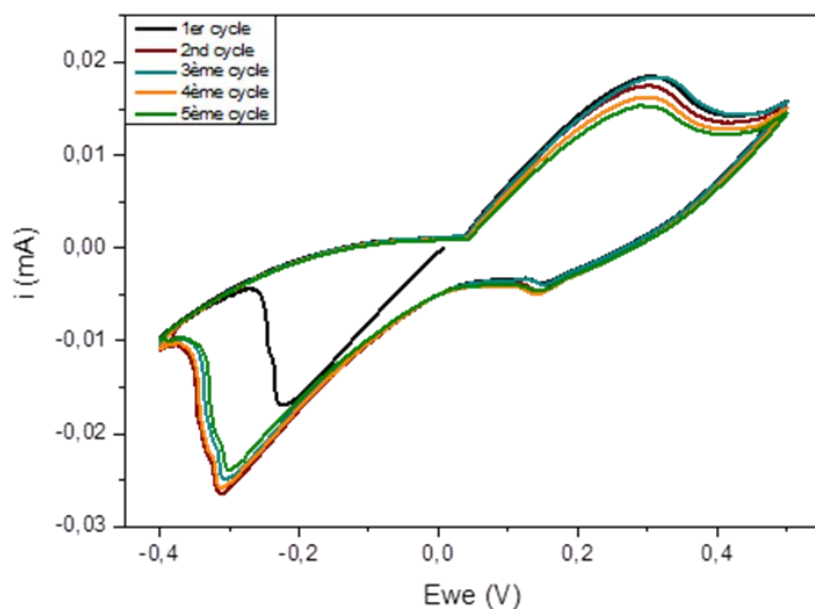


Figure I-13 : Courbe voltampérométrique d'un film de Na_xWO_y déposé à $P = 6$ Pa (électrode de travail : film Na_xWO_y , solution : Na_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, vitesse de balayage : $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$, fenêtre électrochimique : $[-0,4 ; 0,5 \text{ V/ECS}]$)⁹

Partie B : Dispositifs électrochromes

I. Origine et développements

Entre 1704 et 1707, un phénomène modifiant les propriétés optiques d'un matériau a été observé pour la première fois à Berlin par l'industriel J.J. Diesbach dans le laboratoire d'alchimie de J.K. Dippel lors de la découverte accidentelle du Bleu de Prusse, aussi connu sous le nom de Berliner Blau (Bleu de Berlin)⁴⁴. Un phénomène similaire fut également remarqué en 1815 par Berzelius lors de travaux sur l'oxyde de tungstène pur, WO_3 , qui a vu sa couleur changer lors d'une réduction par passage d'un flux d'hydrogène sec⁴⁵ et par Wöhler en 1824 qui a décrit le premier bronze de tungstène, Na_xWO_3 . Ce composé avait été obtenu par réaction du trioxyde de tungstène avec du sodium⁴⁶.

Le premier changement de couleur suivant une réduction électrochimique d'un solide, en l'occurrence le trioxyde de tungstène, a été obtenu par Kobosew et Nekrassow en 1930⁴⁷. La réaction entraînant la coloration était la suivante :



Le matériau a été déposé sur une électrode (probablement inerte), laquelle a ensuite été immergée dans une solution aqueuse acide. Vingt ans plus tard, Brimm et al.⁴⁸, ont obtenu un effet réversible du changement de couleur de WO_3 par inversion de la polarité des électrodes. Peu de temps après, en 1953, Kraus de la société Balzers au Liechtenstein a recommandé le comportement réversible « transparent-coloré » du WO_3 comme élément de base pour un système d'affichage mais ses travaux ne furent malheureusement jamais publiés.

Pour voir le terme « électrochromisme » apparaître, il a fallu attendre plus de deux siècles après la découverte du bleu de Prusse, lorsque Platt⁴⁹ inventa en 1961 ce terme suite à des observations concernant le changement de couleur de molécules organiques sous l'effet d'un champ électrique. Ses travaux sont en fait la suite d'études réalisées par Franz et Keldysh en 1958^{50,51}. La première entreprise cherchant à commercialiser un produit électrochrome fut sans doute la société néerlandaise Philips au début des années 60. Leur

prototype était basé sur l'utilisation d'un viologène organique aqueux. Leur premier brevet et leur première publication académique datent respectivement de 1971 et 1973⁵². Durant la même période, Imperial Chemical Industries en Grande-Bretagne a initié un programme ayant pour objectif le développement d'un dispositif électrochrome également basé sur l'utilisation d'un viologène. Leur premier brevet est paru la même année que celui de Philips, en 1971. Mais, comme aucune de ces études n'attira suffisamment d'attention, c'est souvent à Deb qu'est attribuée la première proposition concernant les dispositifs électrochromes, datant de 1969¹⁵. Il démontra que le processus de coloration de WO₃ sous l'effet d'un champ électrique était réversible. L'année suivante, il décrivit avec Shaw un dispositif électro-optique ayant une densité optique variable dans ce qui constitue un des premiers brevets déposés sur l'utilisation de WO₃ dans ce domaine⁵³. Ces travaux marquant le début de l'intérêt porté aux dispositifs électrochromes, de nombreux autres brevets⁵⁴ furent ensuite déposés évoquant soit une couche particulière utilisée dans un dispositif soit un système électrochrome complet. Ainsi, Berets, de l'American Cyanamid Company, proposa en 1975 un dispositif avec WO₃ comme matériau constituant la couche électrochrome et la contre-électrode séparées par un électrolyte de type gel⁵⁵. Le principe de fonctionnement d'un système électrochrome, détaillant les différentes couches le composant, est évoqué dans la suite de ce chapitre.

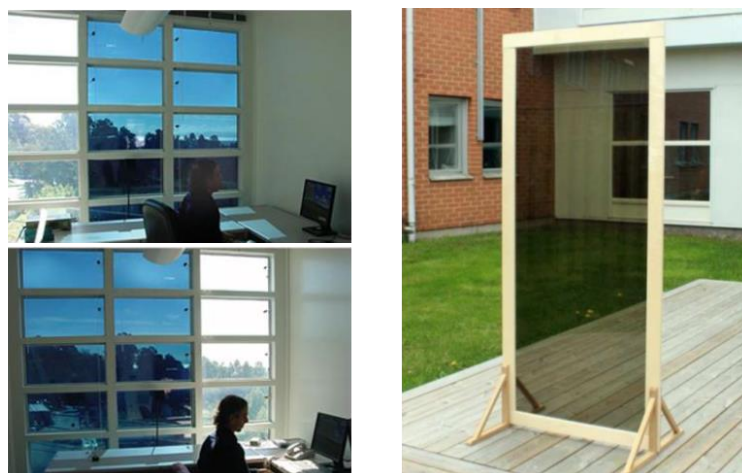
De nombreuses applications furent brevetées et améliorées grâce à ces systèmes. Les vitrages intelligents, plus communément appelés « smart windows », constituent l'une des principales applications. Ce sont des moyens économiques de réguler les apports énergétiques provenant du soleil (luminosité, chaleur). Ils s'avèrent ainsi être une alternative aux climatiseurs et aux systèmes de chauffage des bâtiments en atténuant ou non l'apport en chaleur solaire, selon la saison⁵⁶. Le terme « smart windows » a été inventé par Svensson et Granqvist en 1985^{57,58} afin de décrire des vitrages ayant la capacité de modifier électrochimiquement leur transmission optique. Il est possible de trouver d'autres noms pour cette application tels que « self-darkening windows » ou « chromogenic glazing » mais c'est bien le terme « smart windows » qui a contribué à attirer l'attention des scientifiques ainsi que celle des médias et du grand public. De ce fait, de nombreuses sociétés ont investi dans le développement de ces dispositifs. La société allemande Flabeg montra en 1999 plusieurs unités de vitrages commutables « E-Control » (0,8*1,6 m²) installées dans des bâtiments⁵⁹ mais des problèmes relatifs au contact entre les couches apparurent et causèrent des dégradations. La même année, le Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) installa des systèmes électrochromes sur le côté intérieur de vitrages existants et les testa de Novembre 1999 à fin Février 2000. Une des applications les plus marquantes est celle

proposée par Callahan et Schafer de The Boeing Company⁶⁰. Ceux-ci ont breveté en 2005 un dispositif, permettant de contrôler l'assombrissement de la couche électrochrome, qui fut appliqué deux ans plus tard sur leur avion Dreamliner 787 (figure I-14). Une mise à jour de cette version a été publiée en 2008⁶¹.



Figure I-14 : Smart windows mises en place dans le Boeing Dreamliner 787 : (état coloré à gauche et transparent à droite)

À ce jour, plusieurs entreprises occupent le marché des électrochromes tel que Switch Materials au Canada, Pleotint's film, Soladigm en Californie et Sage Electrochromics (figure I-15 gauche) aux États-Unis. ChromoGenics AB, en Suède, produit des dispositifs électrochromes utilisés pour des applications de grandes tailles ($0,8 \times 1,8 \text{ m}^2$) comme le montre la figure I-15 droite. Ces dernières ont une transmission optique passant de 70% à 37% après 750 cycles d'utilisation.



Figures I-151 : (gauche) Vitrages électrochromes SageGlass mis en place au LBNL (droite) Prototype de smart window développé par ChromoGenics⁶²

La seconde application importante concerne les rétroviseurs automobiles anti-éblouissement (figure I-16). En effet, un dispositif électrochrome permet de diminuer et même supprimer l'éblouissement provenant des phares des voitures qui suivent le conducteur lorsque la luminosité du jour n'est plus présente. L'un des premiers brevets déposés concernant ce domaine d'application est celui de Byker, de la société Gentex Corporation⁶³ avec un système ayant une gamme de réflectance dans le domaine du visible allant de plus de 70% à seulement 10%. Ce système, est constitué d'un miroir à atténuation automatique appelée « night vision system » qui détecte et élimine l'éblouissement par la formation d'une couleur optiquement absorbante sur la surface réfléchissante. À l'état décoloré, le dispositif électrochrome agit comme un simple miroir. À l'état sombre, il est opaque mais conserve sa fonction principale. Actuellement, ce système équipe de nombreux véhicules. Comme les « smart windows », les rétroviseurs électrochromes ne nécessitent pas forcément un temps court de changement de mode. La modification du mode se fait grâce à l'utilisation de deux détecteurs photosensibles. L'un sert à détecter toute lumière incidente éblouissante tandis que l'autre sert à désactiver le système lorsqu'il détecte la lumière du jour. En fonctionnement, le rétroviseur possède une teinte vert-bleu intense⁶⁴. Le système électrochrome de cette application, basé sur l'utilisation d'un viologène, nécessite un courant faible mais continu. Chaque rétroviseur comporte une électrode d'ITO en position « avant » et une électrode métallique agissant comme surface réfléchissante en position « arrière »⁶⁵⁻⁶⁷. Le rôle de l'électrode dans un dispositif électrochrome, qu'elle soit transparente ou métallique, est évoqué dans la suite de ce chapitre.



Figure I-16 : Évolution des propriétés optiques d'un rétroviseur électrochrome, Gentex Corporation⁶⁸

Un troisième domaine d'applications concerne les lunettes (de soleil) et les visières de casque (figures I-17). Des chercheurs de l'Université de Washington ont développé une version prototype de lunettes de soleil « intelligentes » en utilisant des matériaux polymères électrochromes⁶⁹. Une visière électrochrome ayant une transmittance variant de 70 à 25%⁷⁰ a quant à elle été développée par la société ChromoGenics dans le but d'être appliquée à des casques de moto.



Figures I-17 : (gauche) Lunettes de soleil utilisant un film électrochrome polymère à l'état transparent (haut) et coloré (bas)⁶⁹ (droite) Visière électrochrome développée par ChromoGenics

D'autres domaines d'applications existent tels que les dispositifs d'affichages ou les papiers électrochromes. Les afficheurs électrochromes, comme les écrans à cristaux liquides et contrairement aux diodes électroluminescentes organiques, sont non émissifs et nécessitent une source de lumière en complément. L'avantage principal de ces afficheurs est leur faible consommation d'énergie due à un maintien de la coloration malgré la suppression de l'excitation, appelée « effet mémoire », observée dans certains matériaux électrochromes. Cependant, ils ont l'inconvénient de posséder un temps de réponse long, ce qui ne les rend utilisables que pour certaines applications spécifiques telles que les afficheurs d'informations utilisés dans les gares et aux arrêts de bus ou bien comme panneaux publicitaires⁶⁴.

Afin de comprendre la façon dont fonctionnent précisément les applications évoquées ci-dessus, il est nécessaire de détailler l'architecture, le fonctionnement global d'un dispositif électrochrome ainsi que le rôle de chaque couche constitutive.

II. Fonctionnement des systèmes électrochromes

II.1. Architectures d'un dispositif électrochrome

Les dispositifs électrochromes sont des systèmes multicouches permettant le réglage ainsi que le contrôle des propriétés optiques telles que la réflectance, l'absorbance et la transmittance optique par l'intermédiaire d'une excitation électrique. Ainsi, la transmittance optique d'une vitre ou la réflexion d'un miroir, peuvent être atténuées grâce à un revêtement dont les propriétés optiques sont contrôlables, celui-ci passant d'un état transparent à opaque de manière réversible.

Généralement, les dispositifs électrochromes sont constitués de cinq couches ayant chacune une fonction importante pour le bon fonctionnement de ceux-ci. Toutefois, il existe également des systèmes électrochromes comprenant uniquement trois couches. Ils sont constitués d'une couche centrale comprise entre deux électrodes conductrices transparentes (figure I-18). Cette couche centrale possède simultanément les propriétés d'un électrolyte et d'un matériau électrochrome. Dans ce type de systèmes, un viologène de substitution sert de matériau électrochrome à coloration cathodique et une thiazine moléculaire chargée négativement ou une phénylènediamine est utilisée comme matériau électrochrome à coloration anodique⁷¹. Lorsque le système est activé, les espèces se meuvent par migration électrique vers leur électrode respective afin de générer un composé de couleur vert-bleu. Après que le double processus électrochromique a été initié, les produits formés diffusent les espèces en dehors des électrodes et la rencontre de ceux-ci dans la solution va provoquer une régénération du système initial et ainsi la réapparition d'une solution transparente. On comprend alors que dans ce type de dispositifs, le maintien de la coloration nécessite l'application d'un courant faible et continu, ce qui peut s'avérer problématique.

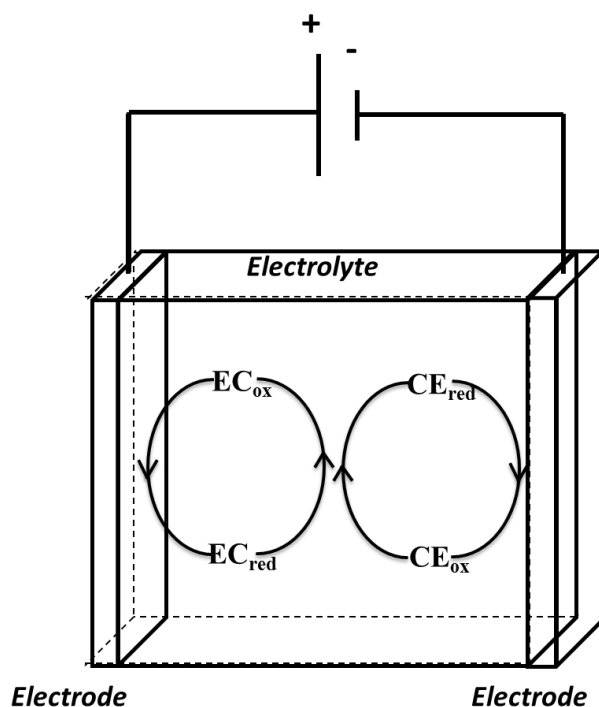


Figure I-18 : Schéma représentant le fonctionnement de la couche centrale d'un système électrochrome à trois couches, inspirée de⁷²

Comme dit précédemment, la grande majorité des systèmes électrochromes est constituée de cinq couches. Dans cette étude, un tel système est utilisé. La figure I-19, ci-dessous, montre que ce dispositif possède un agencement de type batterie. Celui-ci se compose d'une couche électrochrome (EC) déposée sur une électrode transparente conductrice (TCO), d'une contre-électrode (CE) servant de source d'ions, dite réservoir, également déposée sur une électrode transparente, et entre ces deux bi-couches d'un conducteur ionique isolant électronique (électrolyte) contenant des cations (souvent H^+ ou Li^+) ou des anions. Dans le cas de cations, la coloration du système est produite par l'application d'une polarisation négative sur la couche électrochrome. Ainsi, dans le cas d'un système électrochrome cationique, des électrons sont injectés dans la couche électrochrome qui est équilibrée par l'intercalation de cations provenant de la couche réservoir, via le conducteur ionique. Le retour à l'état initial et transparent du système s'effectue en appliquant une tension opposée aux bornes du système.

À l'état initial et transparent, le système complet possède une transmission optique élevée car toutes les couches le constituant sont transparentes. À l'état coloré, la transmission optique du système diminue fortement reflétant l'opacification de la couche électrochrome (EC). La contre-électrode (CE) peut également se colorer, si elle est constituée d'un matériau

possédant une coloration complémentaire à celle de la couche électrochrome (dans le cas d'un système cathodique, elle est un électrochrome anodique), mais elle peut également rester dans un état transparent et être passive, n'ayant donc pas d'influence sur la transmission optique du dispositif. La transmission optique des électrodes composées d'oxydes conducteurs transparents (TCO) et de l'électrolyte ne varie pas.

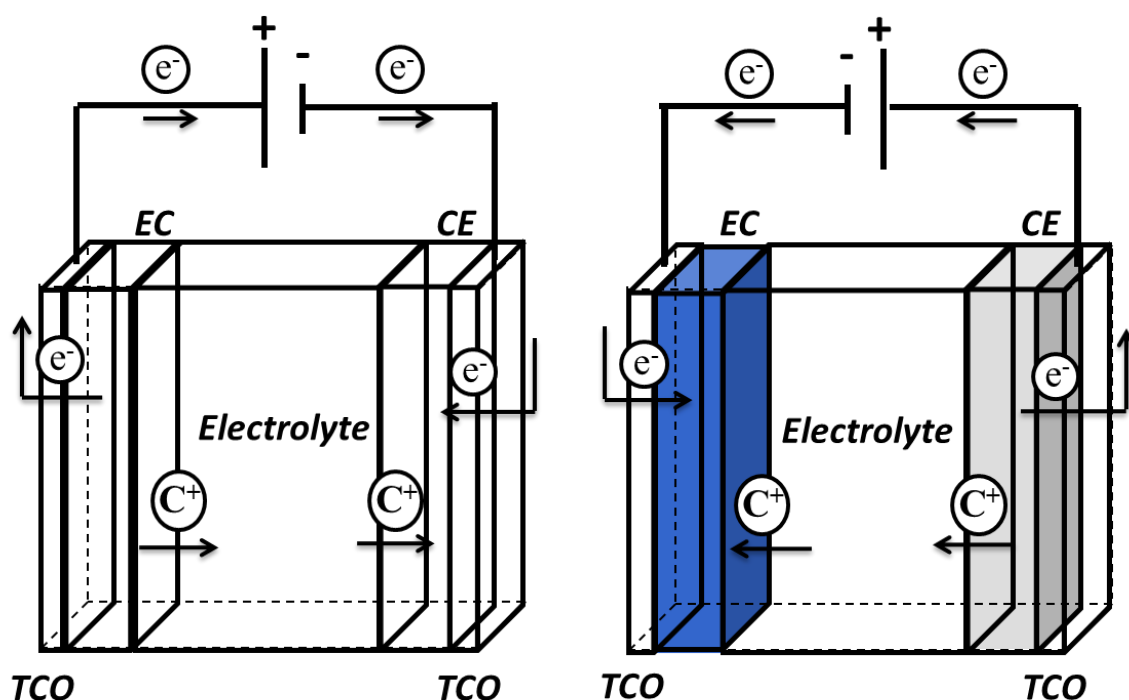


Figure I-19 : Architectures schématisques d'un système électrochrome « classique » (gauche) état transparent et (droite) état coloré

II.2. Rôle et propriétés des composants d'un dispositif

La couche « active » d'un tel système est bien évidemment la couche électrochrome. La modification réversible de ses propriétés optiques régira les variations optiques du système complet. En effet, comme indiqué ci-dessus, elle possède la capacité de passer d'un état transparent à un état opaque, et inversement, par le biais d'une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu des ions (dans notre cas des cations) et des électrons. On constate donc que ce phénomène de coloration (ou de décoloration), dû à une compensation entre les deux espèces, peut uniquement se produire dans un matériau ayant des propriétés de conducteur « mixte », c'est-à-dire capable à la fois de conduire des ions, qui proviendront de l'interface avec le conducteur ionique, et des électrons provenant de l'interface avec une électrode.

L'équation associée à la réaction mise en jeu dans le cas d'un matériau électrochrome à coloration cathodique est la suivante :



Où : c^+ : cation

e^- : électron

EC : matériau électrochrome

Afin d'obtenir cette coloration, il est nécessaire de disposer d'une source d'ions, servant de couche « réservoir ». Celle-ci doit également être conductrice « mixte » afin de pouvoir apporter au dispositif les ions nécessaires à la réaction d'oxydo-réduction et d'engendrer une différence de potentiel aux bornes du conducteur ionique, assurant la conduction des ions dans le système. Il s'y produit également une réaction d'oxydo-réduction inverse à celle de la couche électrochrome. L'électrolyte est le matériau qui constitue la couche centrale dans les dispositifs électrochromes. Il se doit de posséder une conductivité purement ionique et donc d'être isolant électrique ($\sigma_e < 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$) afin d'éviter les courts circuits électroniques qui diminueraient la tension à ses bornes et le flux ionique⁷³. Les électrolytes font donc l'intermédiaire entre la couche réservoir d'ions (contre-électrode) et la couche électrochrome. Ils ont donc un rôle essentiel en assurant la migration des ions de la couche « réservoir » vers la couche électrochrome, et inversement, sous l'effet de la différence de potentiel induite à ses bornes par la polarisation du système. On peut les trouver sous différentes formes dans les systèmes électrochromes ; organique ou inorganique, liquide ou solide, polymère (gel), céramique. Les électrolytes polymères assurent le transport d'espèces par mécanisme de solvation/désolvation et tandis que la conduction ionique dans les électrolytes céramiques se produit par mouvement de défauts ponctuels ioniques⁷⁴⁻⁷⁷. Les deux couches restantes se trouvent aux extrémités du dispositif. Il s'agit d'électrodes étant souvent constituées de films minces d'oxyde conducteur transparent (TCO). Reliées au circuit extérieur, elles permettent d'appliquer un courant électrique dans le système. Ces cinq couches ayant chacune des fonctionnalités bien définies ne peuvent fonctionner indépendamment les unes des autres. L'architecture utilisée dans cette étude concerne une application en transmission mais il est possible d'y joindre une couche métallique jouant le rôle de miroir ou de remplacer une électrode transparente par cette couche métallique pour

permettre un fonctionnement en réflexion. L'application visée se situe dans ce contexte. Le but de cette étude est le développement d'un dispositif électrochrome « tout solide ». Ce type de système, en utilisant un électrolyte céramique, permet de synthétiser toutes ses couches selon la même technique, la pulvérisation cathodique magnétron (détaillée dans le chapitre suivant). Cela permet d'éviter une rupture du processus de synthèse et ainsi d'empêcher les éventuelles apparitions de défauts aux interfaces entre les couches. La partie suivante décrit les propriétés des matériaux utilisés pour chaque couche du dispositif et fait état des avantages des matériaux étudiés dans ce travail.

III. Architecture envisagée pour un système électrochrome « tout solide »

On retrouve dans la littérature plusieurs systèmes « tout solide » électrochromes principalement basés sur la conduction de protons H^+ tels que ITO/ WO_3 / Ta_2O_5 /IrOx/ITO⁷⁸ et ITO/NiOx/ ZrO_2 :H/ WO_3 /ITO⁷⁹ ou bien des dispositifs basés sur la migration du cation de lithium Li^+ tels que ITO/ WO_3 / $LiNbO_3$ / V_2O_5 /ITO⁸⁰, ITO/ WO_3 / $LiTaO_3$ /NiOx/ITO⁸¹ et encore TCO/ V_2O_5 / $LiPON$ / Li_xWO_3 /TCO⁸². Dans notre cas, le système électrochrome envisagé est semblable à ces dispositifs mais est basé sur la conduction du sodium. Le dispositif électrochrome « tout solide » pouvant être envisagé à la fin de ces travaux serait le suivant :



Afin de pouvoir envisager un tel empilement, les films devant jouer les rôles de couche électrochrome et de contre-électrode (EC et CE) seront analysés séparément par voie électrochimique puis avec l'ajout d'un électrolyte solide. Les autres couches nécessaires à la réalisation d'un empilement sont présentées dans l'Annexe 1.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation de couches minces

Introduction

Au cours de ce travail de thèse, de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées afin d'étudier les propriétés de différents films minces synthétisés par une méthode de dépôt par voie physique en phase vapeur (PVD), la pulvérisation cathodique magnétron. La première partie de ce chapitre sera consacrée aux caractéristiques de cette technique de synthèse. La seconde mettra en avant les différentes techniques de caractérisation utilisées pour définir les propriétés des films minces obtenus. Ces techniques permettent notamment d'accéder aux propriétés optiques via la spectrophotométrie UV-Visible et l'ellipsométrie spectroscopique, électriques par la méthode de mesure de résistivité « 4 pointes », et morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB). Par ailleurs, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission (TEM) renseignent sur la structure et la microstructure des films tandis que la spectroscopie de dispersion en énergie des photons X (EDS) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) permettent d'étudier la nature chimique des films. La structure électronique des films est étudiée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Enfin, les techniques d'analyses par voie électrochimique sont présentées.

Partie A : Synthèse de couches minces

La pulvérisation cathodique magnétron (réactive) est l'une des nombreuses méthodes de dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Cette technique, assistée par plasma, est couramment utilisée pour l'élaboration de couches minces dans le domaine de la science des matériaux. Elle est utilisée dans divers domaines d'applications dont l'optique, le magnétisme et la microélectronique pour la synthèse d'alliages métalliques et de composés inorganiques tels que des oxydes, des nitrures ou des oxynitrures⁸³⁻⁸⁶. De nos jours, cette technique est aussi bien utilisée pour la synthèse de revêtements industriels qu'en laboratoire pour la recherche scientifique. Dans le cadre de ces travaux, les différents films étudiés seront uniquement synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron (en atmosphère réactive) car cette technique permet de déposer des films homogènes en composition et en épaisseur sur une large gamme de pressions (de 0,2 à 10 Pa) tout en augmentant sensiblement les vitesses de dépôt en comparaison avec un système de pulvérisation diode.

I. Principe de la pulvérisation cathodique

Le principe de cette technique est présenté dans une vue schématique de l'enceinte sous une atmosphère d'Argon par la figure II-1. Elle montre également ce qu'il se produit en surface de la cible lors du bombardement d'une cible par un ion Ar^+ . En appliquant une différence de potentiel entre une cible, source solide constituée du matériau à déposer jouant le rôle de cathode et les parois de l'enceinte, il y a création d'une décharge électrique : des électrons sont émis par la surface de la cible, accélérés dans le champ électrique et peuvent entrer en collision avec des atomes d'argon provoquant l'ionisation d'une partie de ces atomes présents dans l'enceinte. Il y a ainsi génération d'un plasma. Les ions Ar^+ , étant positifs, vont alors être accélérés vers la surface de la cible polarisée négativement et la bombarder. Ceci provoque la pulvérisation d'atomes composant la cible, et leur transport sous forme gazeuse dans toute la chambre de dépôt, suite à une cascade de collisions sous la surface de la cible, ce qui génère une phase vapeur sur cette cible. Ceci s'accompagne de l'émission d'électrons secondaires s'ajoutant aux électrons libres créés lors de la génération de cations Ar^+ . Ces électrons, sous l'effet du champ électrique, sont accélérés et peuvent, à leur tour, ioniser par collision des atomes du gaz inerte et entretenir le plasma. Cette première

étape est suivie par une condensation de la vapeur métallique ainsi créée sur les surfaces solides qu'elle va rencontrer telles que les parois du réacteur et les substrats à revêtir mis en place dans l'enceinte⁸⁷. Il est à noter que des probabilités variables s'appliquent aux processus ayant cours au niveau de la cible : implantation, rétrodiffusion des ions Ar^+ , pulvérisation et émission électronique secondaire.

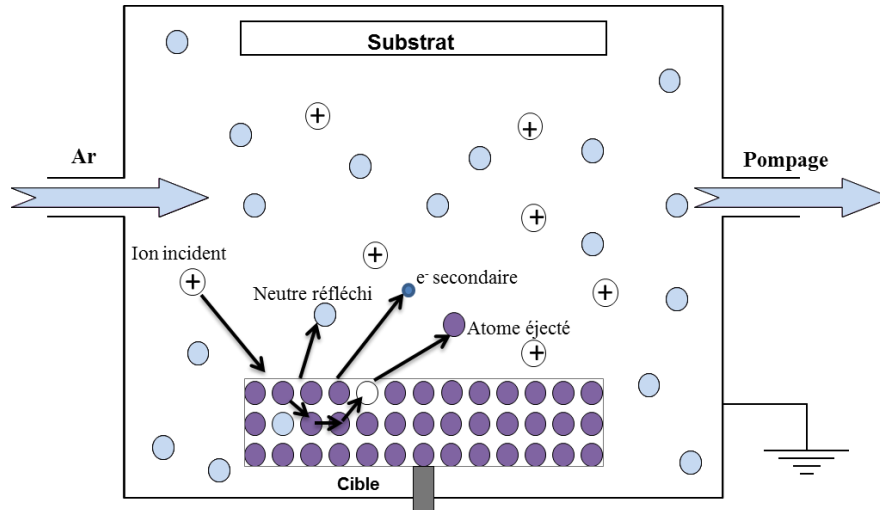


Figure II-1 : Schéma simple d'une enceinte de pulvérisation et des interactions produites par le bombardement d'un ion d'argon sur la surface de la cible

Cette technique peut ainsi se diviser en trois étapes bien distinctes :

- la création d'une vapeur métallique
- le transfert en phase gazeuse du matériau à déposer vers le substrat
- la condensation et la croissance de la couche mince

Ces étapes sont détaillées, séparément, dans les sous-parties ci-dessous.

I.1. Rendement de pulvérisation

Le rendement total de pulvérisation exprime la facilité d'éjection des atomes de la surface d'une cible. Il se note Y et est défini comme le ratio entre le nombre d'atomes pulvérisés N_{sp} (de la cible) sur le nombre de particules incidentes N_{ip} (uniquement les ions Ar^+ en mode non réactif). En effet, lorsqu'un ion entre en collision avec la cible, il lui transmet son énergie cinétique. L'atome percuté est ainsi repoussé, ce qui entraîne une cascade de collisions se terminant par l'éjection d'un atome de la surface de la cible.

$$Y = \frac{N_{sp}}{N_{ip}} \quad \text{Équation II-1}$$

Cependant, le processus de pulvérisation s'avère très complexe car il dépend de plusieurs paramètres tels que la masse atomique et l'énergie de liaison du matériau de la cible ainsi que la masse des particules incidentes et leur énergie lors du bombardement de la cible. De multiples équations empiriques ont été posées pour décrire la relation complexe entre chaque facteur de ce rendement de pulvérisation. La description la plus répandue est basée sur les travaux de Yamamura⁸⁸ s'étant lui-même inspiré des travaux théoriques de Sigmund⁸⁹. Elle tient compte du fait qu'il s'agit d'un bombardement d'atomes légers ou lourds pour des énergies incidentes inférieures à 1 keV. Ce rendement s'exprime de la façon suivante :

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{E_0} \quad \text{Équation II-2}$$

Avec : α : taux d'ionisation défini tel que : $\alpha = \frac{n_i}{n_0 + n_i}$

n_i : densité de particules ionisées

n_0 : densité de particules neutres

m_1 : masse de l'ion incident (g)

m_2 : masse de l'atome à pulvériser (g)

E : énergie de bombardement (eV)

E_0 : énergie de liaison du matériau (eV)

Le phénomène de rétrodiffusion des ions sous forme de neutres énergétiques est important car il influe sur la morphologie des films synthétisés. Celle-ci peut avoir un impact important sur les propriétés des couches obtenues. Un autre phénomène important est l'émission d'électrons secondaires. Il permet d'ioniser les atomes de gaz rare par collision, et ainsi d'entretenir la décharge. Cette émission est caractérisée par un coefficient d'émission électronique secondaire (γ), nombre d'électrons émis par ion incident. Elle peut être stimulée par l'énergie cinétique de l'ion incident (émission cinétique) ou par l'énergie d'ionisation (E_i - émission potentielle) de l'ion incident. Dans le cas d'énergies cinétiques inférieures à 1 keV, la part cinétique de l'émission est faible et $\gamma_{\text{cin}} < 0,1$. L'émission potentielle nécessite que E_i excède le double du travail de sortie du matériau de la cible (ϕ) et s'exprime empiriquement pour la plupart des ions par l'équation⁹⁰ :

$$\gamma_{\text{pot}} = 0,032 \cdot (0,78 \cdot (E_i - 2\phi)) \quad \text{Équation II-3}$$

Il est également possible de définir la distribution en énergie des atomes émis par la cible après impact d'un ion incident d'Argon. Celle-ci suit une distribution de Thompson avec un maximum pour une valeur énergétique de $0,5 U_{sb}$, i.e. la moitié de l'énergie de liaison de surface (pour une faible énergie d'ion incident)⁹¹. L'énergie moyenne des atomes pulvérisés peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$E = 2U_{sb} \cdot \ln(\gamma E_{ion}/U_{sb}) \quad \text{Équation II-4}$$

avec : U_{sb} , l'énergie de liaison de surface

E_{ion} , l'énergie de l'ion incident

γ , le facteur d'énergie de transfert

I.2. Transport en phase gazeuse

Lors du transfert de la cible vers les substrats, les atomes pulvérisés peuvent heurter des atomes du gaz présents dans l'enceinte. D'après la théorie des collisions élastiques, l'énergie transférée lors de chaque collision peut être exprimée selon l'équation :

$$T_E = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} \cos^2 \frac{\theta_c}{2} \quad \text{Équation II-5}$$

Où : E_0 : énergie initiale des particules quittant la cible

M_1 et M_2 : masse des atomes de la cible et du gaz

Les collisions frontales ($\theta_c = 0$) correspondent à l'énergie maximale transférée.

En plus de l'énergie transférée, il est également important de tenir compte du libre parcours moyen pour introduire l'énergie perdue par les atomes pulvérisés, en raison des collisions avec d'autres particules, lorsqu'elles arrivent à la surface du substrat. D'après la théorie cinétique, le libre parcours moyen λ (en m), défini comme étant la distance parcourue par un atome pulvérisé entre deux collisions⁹², peut être exprimé selon l'équation :

$$\lambda = (n\sigma)^{-1} \quad \text{Équation II-6}$$

avec n le nombre de particules de la cible dans un volume donné et σ la section efficace de collision pour des sphères rigides (en m^2). Pour les particules énergétiques qui suivent une distribution de Maxwell (la distribution d'énergie des atomes pulvérisés a tendance à être changée en une distribution de Maxwell par collisions avec les atomes de la phase gazeuse), l'équation est modifiée :

$$\lambda = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1} \quad \text{Équation II-7}$$

En prenant en compte l'expression de σ , cela donne :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad \text{Équation II-8}$$

Avec P la pression (en Pa), d le diamètre des atomes pulvérisés (en m), T la température du gaz (en K) et k_B la constante de Boltzmann ($1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

Sachant que le nombre de collisions n'est relatif au rapport entre la distance entre cible et substrat D_{ts} et λ , on peut définir n' comme étant proportionnel au produit $P \cdot D_{ts}$. D'après la thèse de Maud Jullien⁹, ce produit s'est avéré être un paramètre important pour l'obtention d'un bon comportement électrochrome pour les films $(\text{Na}_x)\text{WO}_3$.

I.3. Croissance et morphologie

La croissance de films minces est un processus résultant de la condensation de la vapeur ou de la phase pulvérisée d'un matériau. La formation d'un film peut se diviser en plusieurs étapes : l'adsorption et l'agglomération d'atomes sur le substrat, l'incorporation d'atomes déposés par croissance de nuclei et la coalescence ou la migration de joint de grain. Des facteurs cinétiques et thermodynamiques influencent chaque étape du processus. Il en résulte évidemment des différences de morphologie et de microstructure. Des travaux réalisés par Movchan et al.⁹³ ont établi un modèle de zone de structures permettant de corréler les propriétés de la couche avec les conditions d'élaboration. Trois zones de différentes structures, qui dépendent du rapport entre la température du substrat T et la température de fusion du film formé T_m , se distinguent :

- Zone 1: dans ce domaine de basse température ($T/T_m < 0,3$), l'énergie des adatoms est trop faible pour qu'ils diffusent notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.

- Zone 2: lorsque le rapport T/T_m est compris entre 0,3 et 0,5; la température étant plus élevée, la mobilité des adatoms devient importante en surface. De ce fait, la taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire, mais la surface est plus lisse.

- Zone 3: à haute température ($0,5 < T/T_m < 1$), la mobilité des atomes devient importante dans le volume, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

En se basant sur ces travaux, Thornton incorpora la pression d'Argon comme second axe pour former un diagramme de structures à deux dimensions (P et T). Cette seconde donnée est importante car, comme précisé dans le paragraphe précédent, elle influe sur l'énergie cinétique des atomes au moment de leur condensation et engendre l'ajout d'une étape de transition entre les zones 1 et 2⁹⁴, appelée zone T, dont les grains ont une forme fibreuse sans microporosités⁹⁵. Comme la pression de travail est liée à l'énergie cinétique des atomes, Messier⁹⁶ puis Anders⁹⁷ ont remplacé ce second axe du diagramme par l'énergie cinétique des ions afin de mieux décrire les mécanismes énergétiques liés aux morphologies des couches minces synthétisées (figure II-2).

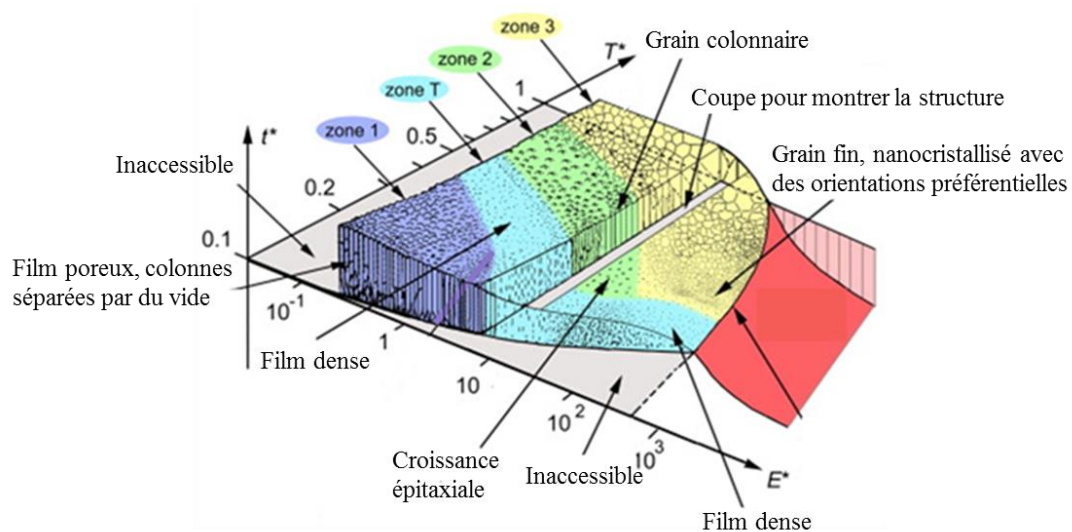


Figure II-2 : Modèle de structure de zone d'Anders décrivant la morphologie des films minces en fonction de la température et de l'énergie des ions du plasma⁹⁷

Le contrôle morphologique des films est important lors du développement d'un matériau échangeant des ions avec son environnement et des dispositifs associés tels que les systèmes électrochromes. Par exemple, dans ces systèmes, l'électrolyte et les électrodes nécessitent une morphologie dense afin d'assurer de bonnes conductivités ionique ou électronique et éviter les court-circuits dans l'épaisseur alors que le matériau électrochrome et la contre-électrode doivent être poreux dans le but de permettre un bon mécanisme de cyclage (insertion/désinsertion) électrochimique. La technique de pulvérisation cathodique permet un ajustement aisé de la morphologie des dépôts par les paramètres d'élaboration. Le type de croissance est géré par une compétition entre les énergies disponibles pour la mobilité des espèces à la surface du substrat et pour leur migration volumique. Quatre zones de morphologies différentes sont accessibles, en fonction de l'énergie ionique E^* et de la température T^* :

- Zone 1 : colonnaire et poreuse (faible diffusion des adatoms - colonnes formées de nanograins de quelques nm ou amorphes et séparées par « du vide »)
- Zone T : nanocolonnaire, dense ou amorphe dense
- Zone 2 : colonnaire et dense (diffusion superficielle importante)
- Zone 3 : dense, taille de grain grossière (diffusion volumique)

Certaines zones ne sont toutefois pas accessibles lors de l'utilisation d'un système diode. La configuration magnétron y donne accès.

E^* est directement lié au déplacement des espèces et au processus d'échauffement lié à l'énergie cinétique des particules pulvérisées et T^* est définie comme suit :

$$T^* = T_h + T_{pot} = \left(\frac{T_{film}}{T_{fusion}} \right) + \left(\frac{E_c + (E_i - \phi)}{k_B \cdot N_{mobile}} \right) \quad \text{Équation II-9}$$

Où : E_c : énergie de cohésion de la cible

E_i : énergie d'ionisation des ions

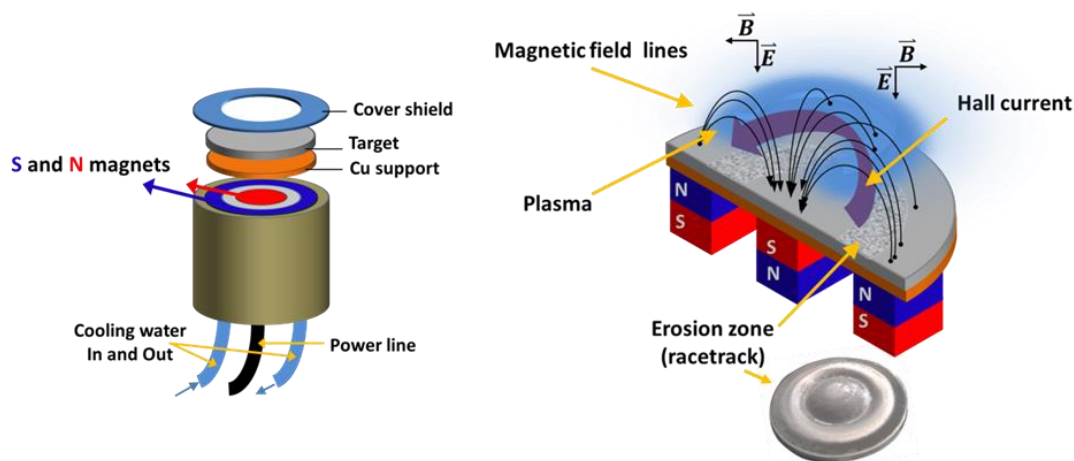
N_{mobile} : nombre de particules en mouvement

T_{pot} : température potentielle

II. Effet magnétron

Les principaux avantages de l'utilisation d'une configuration magnétron dans les décharges de pulvérisation cathodique sont l'augmentation de la vitesse de pulvérisation du matériau et la possibilité de travailler à basse pression pour synthétiser des films ayant une morphologie dense. Lors d'une expérience de pulvérisation cathodique diode, la décharge est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. Avec l'ajout d'un dispositif magnétron (Figures II-3) constitué de deux aimants concentriques de polarités opposées, un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique est généré au-dessus de la cible au niveau de l'entrefer des aimants. Ainsi, une force de Lorentz ($F = q.E.B$) est appliquée aux espèces chargées du plasma, ions Ar^+ et électrons. Ceci induit une trajectoire complexe des électrons secondaires émis par la cible. En effet, en raison de leur masse faible et

contrairement aux ions dont la masse est importante, les électrons secondaires vont être très sensibles à cette force et être piégés dans le tore formé par les lignes de champ magnétique formant ainsi un mouvement cyclotronique hélicoïdal. Ils parcourent donc des distances plus importantes avant d'être captés par la cathode après au moins une collision. La probabilité de collisions entre les ions Ar^+ et ces électrons sera donc plus importante, c'est pourquoi la vitesse de pulvérisation du matériau augmente⁹⁸ contrairement à un dispositif sans magnétron, où il est nécessaire d'augmenter la pression de travail pour maintenir des taux élevés de collision et d'ionisation, pouvant ainsi modifier la structure du film synthétisé (voir figure II-2). De plus, avec un dispositif magnétron, la densité ionique est plus élevée à pression et tension constantes tandis que la pression minimale pour initier une décharge est très faible, environ 0,2 Pa, comparé à un système diode (environ 10 Pa). Bien évidemment, l'ensemble du magnétron est étanche et doit être continuellement refroidi par un circuit d'eau afin de limiter un échauffement de la cible provoqué par le bombardement ionique qu'elle subit. Il est également intéressant de remarquer que la zone d'érosion caractéristique de l'effet magnétron se produisant à la surface de la cible provoque une usure inhomogène. L'érosion plus marquée de cette zone est due à une densité de plasma plus importante et donc à une pulvérisation plus intense dans la zone du mouvement hélicoïdal des électrons.



Figures II-3 : (gauche) Schéma de la configuration d'un dispositif magnétron (droite) Coupe transversale d'un magnétron indiquant les lignes de champ magnétique, les forces de Lorentz, la zone d'érosion et le plasma formé⁹⁹

III. Pulvérisation cathodique magnétron réactive

La pulvérisation cathodique en mode réactif est, de nos jours, très largement utilisée pour synthétiser des revêtements céramiques à partir de cibles métalliques. Elle s'utilise également avec des cibles céramiques permettant ainsi de régler plus largement la composition et les propriétés des films synthétisés. Ce mode de pulvérisation est obtenu lorsqu'un gaz chimiquement réactif est introduit dans l'enceinte en addition au gaz porteur, l'Argon dans notre cas. Les atomes de gaz réagissent avec la surface de la cible, les parois du réacteur et le film en croissance pour former des céramiques telles qu'oxydes ou nitrures en introduisant, respectivement, de l'Oxygène ou de l'Azote. Dans ce cas, des couches minces de matériaux céramiques peuvent être obtenues sans assistance thermique, ce qui n'est pas évident avec d'autres techniques de dépôts de couches minces^{100,101}.

En atmosphère mixte (Ar + O₂ par exemple), le flux de gaz réactif détermine les propriétés du système et peut engendrer des phénomènes non-linéaires lors de la pulvérisation de cibles métalliques. En effet, l'apparition d'une zone instable de transition entre les deux régimes de pulvérisation (élémentaire et de composé) peut se manifester pour les systèmes de réactivité suffisamment élevée et créer une boucle d'hystérésis due au fait que le système réagit différemment suivant que l'on débute la pulvérisation avec une surface de cible métallique ou oxydée. La formation d'une couche de composé (fine couche céramique) à la surface de la cible est à l'origine de ce phénomène. Deux phénomènes entrent alors en compétition : la pulvérisation de la cible et sa contamination. Ainsi, le processus peut se diviser en trois modes¹⁰².

À faible pression partielle de gaz réactif, un mode de pulvérisation métallique dit élémentaire est observé. Ce régime est généralement lié à un rendement de pulvérisation élevé. Dans ce cas, une fraction importante du gaz réactif interagit avec les atomes pulvérisés au niveau des diverses surfaces disponibles (parois du réacteur, surface de l'échantillon, surface de la cible) et avec la vapeur pulvérisée. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Getter. La fraction complémentaire est évacuée par le groupe de pompage du système. Les conditions de synthèse de ce mode et les propriétés du film sont proches de celles obtenues lors d'un dépôt en conditions non réactives. Malgré tout, le film déposé s'enrichit légèrement en élément non métallique.

Pour un débit critique de gaz réactif, la teneur en élément réactif de la surface de la cible et la pression partielle du gaz réactif vont considérablement augmenter, et ce, de manière brusque. Ceci est lié à un phénomène d'emballement dans lequel l'augmentation de la pression partielle de gaz réactif augmente le taux de couverture de la surface de la cible par une couche de céramique. Cela provoque une diminution de la vitesse de pulvérisation, un effet Getter moins prononcé et donc une évolution vers la couverture complète de la surface de la cible par une couche de céramique. Cette valeur de débit de gaz correspond à la limite haute de la zone instable (D_R^{E-C}). Au-delà de cette valeur, une évolution linéaire s'établit entre la pression partielle et le débit de gaz réactif. Ce domaine correspond au régime de pulvérisation de composé. Dans ce domaine, des films de composés stœchiométriques sont formés. Lors de la diminution du débit de gaz réactif depuis ce domaine, la couche céramique à la surface de la cible se déstabilise au débit critique (D_R^{C-E}). La décontamination de la cible se produit par pulvérisation et la pression partielle du gaz réactif chute. Cette diminution brusque correspond à la limite basse de la zone d'instabilité. La figure II-4 schématise l'évolution de la pression partielle de gaz réactif dans le cas d'un système chimique à forte réactivité.

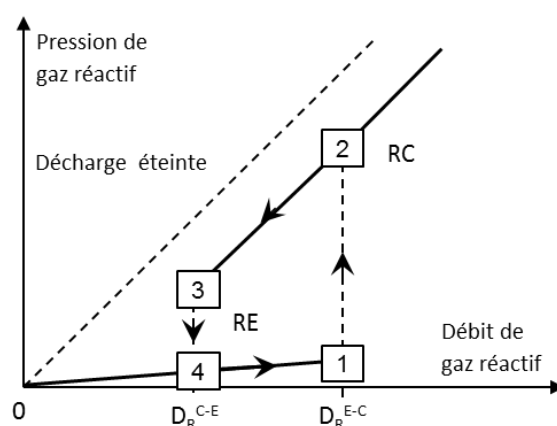


Figure II-4 : Instabilité de l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en atmosphère réactive⁸⁷

Il faut souligner qu'il existe plusieurs méthodes permettant de réduire ou même d'annuler l'hystérésis d'une pulvérisation cathodique magnétron réactive telles que l'augmentation de la vitesse de pompage, l'introduction du gaz réactif à proximité du substrat, l'utilisation de cibles chaudes ou d'une modulation basse fréquence de la décharge^{102,103}. Par ailleurs, l'utilisation d'un métal peu réactif favorise l'absence de boucle d'hystérésis. La figure II-5 représente la « courbe caractéristique » du système W-O qui est exempte d'hystérésis.

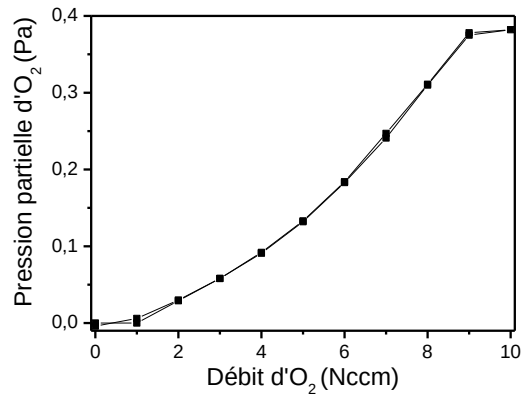


Figure II-5 : Évolution (aller-retour) de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit introduit pour le système W–O avec un courant de 200 mA appliqué sur une cible métallique de tungstène de 50 mm de diamètre

Toutes les cibles utilisées ont un diamètre de l'ordre de 50 mm et sont, le plus fréquemment, de nature métallique. Cependant, elles peuvent être de nature céramique. Dans ce cas, elles peuvent être fabriquées directement au laboratoire à partir de poudre ayant une taille de grains de l'ordre d'une centaine de microns. Cette poudre est tamisée afin de sélectionner la taille de grains choisie puis placée dans un support en cuivre lui-même inséré dans une matrice métallique avant d'être pressée à froid à l'aide d'une presse hydraulique. L'utilisation du cuivre se justifie principalement par sa bonne conductivité thermique permettant ainsi de refroidir la cible utilisée par le biais du système de refroidissement et ainsi éviter des échauffements trop importants du matériau. La pression de compactage utilisée est de 400 bars. Cette technique a fait ses preuves lors du travail sur la synthèse de films d'électrolyte NaSICON³⁶. Contrairement aux cibles métalliques, conductrices électroniques, qui sont pulvérisées en mode continu ou pulsé « basse fréquence » (50 kHz), les cibles céramiques fabriquées, isolantes, nécessitent une pulvérisation en mode moyenne fréquence. Nous avons imposé la fréquence maximale de 350 kHz accessible avec le générateur utilisé (Pinnacle+ Advanced Energy) ou avec une fréquence de 300 kHz à l'aide d'un générateur SOLVIX Magix 3kW Pulse 350kHz. Ce mode de pulvérisation est intermédiaire par rapport aux modes « basse fréquence » et radiofréquence. Il a notamment pour effet de favoriser la circulation surfacique des charges électriques. Ces cibles céramiques ont notamment permis de synthétiser, par co-pulvérisation et sans utiliser le mode de pulvérisation radiofréquence, le conducteur ionique de type NaSICON et des films de Na_xWO_y.

Les synthèses des différents films nécessitent toutefois que certaines étapes de préparations initiales soient réalisées. Elles peuvent se résumer ainsi :

- Préparation des substrats et nettoyage avec de l'éthanol
- Fixation au porte-substrat rotatif à l'aide d'un adhésif
- Fermeture de l'enceinte et mise en œuvre d'une étape de pompage consistant en un pompage primaire jusqu'à une pression de 10^{-1} mbar puis un pompage turbomoléculaire jusqu'à obtenir un vide d'environ 10^{-5} mbar
- Introduction des gaz (Argon et Oxygène) dans la chambre et création d'un plasma radiofréquence afin de décaper la surface des substrats
- Génération d'un plasma sur la cible et arrêt du plasma de décapage ionique, dans cet ordre, afin de ne pas laisser la moindre couche de contamination se former et d'optimiser l'adhérence des films

IV. Description du dispositif expérimental

L'élaboration de couches minces a été réalisée en utilisant une chambre de dépôt d'un volume de 40 L. La pression minimale atteinte à la fin de l'étape de pompage est de l'ordre de 0,003 Pa à l'aide d'une pompe mécanique à vide primaire et d'une pompe turbo moléculaire. Les synthèses des différents films constituant le système électrochrome ont été réalisées dans une atmosphère réactive constituée de mélanges d'argon et d'oxygène. Les débits de gaz ont été maîtrisés à l'aide d'un contrôleur de débit massique Bronkhorst modèle EL-FLOW F-201CV. Un débit d'argon a été fixé pour chaque expérience (85 Nccm pour WO_3 et Na_xWO_3 ; 28 Nccm pour le NaSICON) tandis que le débit d'oxygène (DO_2) était variable (entre 0 et 3 Nccm pour le film électrochrome et la contre-électrode ; 10 Nccm pour le conducteur ionique) afin d'ajuster au mieux les conditions de dépôt pour optimiser les propriétés. La pression totale a été ajustée par la régulation de la vitesse de pompage de la pompe turbomoléculaire autour de 19000 tours par minute (rpm) et contrôlée en utilisant un manomètre PENNINGVAC PTR 90 (pression à convertisseur de tension). La pression moyenne de travail après injection du mélange gazeux était dans la gamme 0,5-1 Pa pour le conducteur ionique et l'électrode conductrice transparent, de 4-5 Pa pour le film électrochrome et jusqu'à 10 Pa pour la contre-électrode avec une pression partielle d'oxygène proche de 2 % de la pression totale de travail.

Comme il a été décrit précédemment, l'utilisation de magnétrons augmente le taux de pulvérisation cathodique. La chambre de dépôt est ainsi équipée de trois magnétrons pour pouvoir faire de la co-pulvérisation lorsque cela est nécessaire.. Afin d'assurer une bonne homogénéité latérale en épaisseur et en composition, les échantillons ont été placés pratiquement en face de l'axe des magnétrons^{104,105} avec une mise en rotation du porte-substrats et des cibles excentrées par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats. Le porte-substrat est polarisé en utilisant un générateur radiofréquence Advanced Energy Cesar® RF (Fréquence : 13,56 MHz, puissance maximale : 300 W) pour graver et nettoyer la surface du substrat (200 V et 200 W pendant 2 minutes), juste avant le dépôt. Cette procédure permet de générer des liaisons « pendantes » sur la surface du film, ce qui favorise l'adhérence du film si le dépôt est démarré avant la fin de l'étape de gravure. Le porte-substrats n'a pas été chauffé volontairement et la température du substrat a été évaluée en utilisant du ruban adhésif thermique (Thermax) positionné sur la même circonférence que les substrats sur le porte-substrats. Elle était inférieure à 40 °C (limite de détection inférieure du ruban adhésif thermique) pour toutes les conditions.

La figure II-6 représente schématiquement la chambre de dépôt d'un procédé de synthèse par pulvérisation cathodique magnétron réactive d'un film de WO_3 , à partir d'une cible métallique de tungstène et d'un générateur en mode DC, montrant un substrat et la position excentrée de la cible par rapport à l'axe de rotation du porte-substrats.

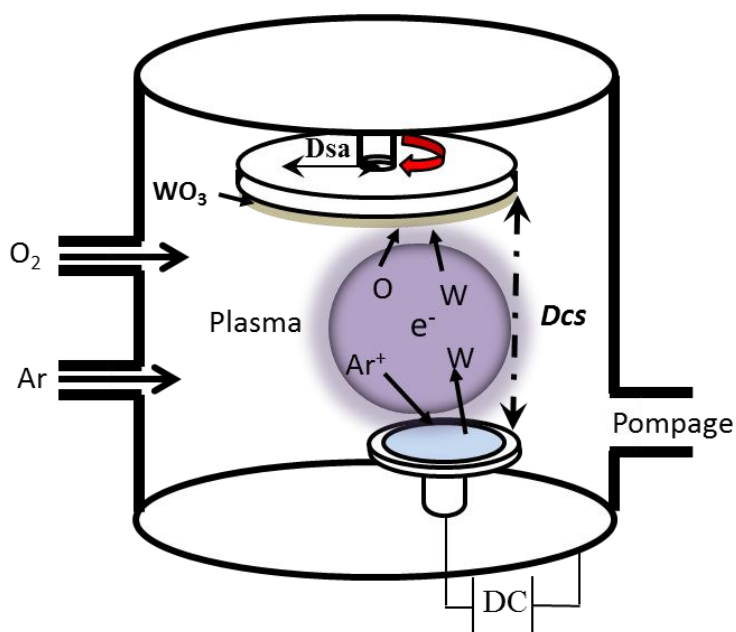


Figure II-6 : Schéma de l'enceinte de dépôt utilisé pour les films d'oxyde de tungstène synthétisés avec Dcs et Dsa les distances entre cible et substrat et entre substrat et axe du porte-substrat

Cette configuration a été également utilisée pour synthétiser des films de Na_xWO_y à partir d'une cible métallique de Na-W (en proportions égales d'après le fournisseur). Le plasma de cette cible a en revanche été généré à partir d'un générateur DC pulsé moyenne fréquence de type SOLVIX en travaillant en régulation de tension.

Une des particularités (citée précédemment), néanmoins courante, est une configuration dans laquelle il existe deux cibles excentrées par rapport au centre du porte-substrats (figure II-7). Ce montage permet de pulvériser deux cibles en simultanée (co-pulvérisation). L'utilisation de deux cibles offre la possibilité de synthétiser des systèmes plus complexes, de contrôler plus facilement les compositions chimiques souhaitées en adaptant les paramètres électriques imposés aux cathodes. Les cibles sont excentrées par rapport à l'axe du porte-substrats mis en rotation afin d'assurer une homogénéité en épaisseur et en composition¹⁰⁶.

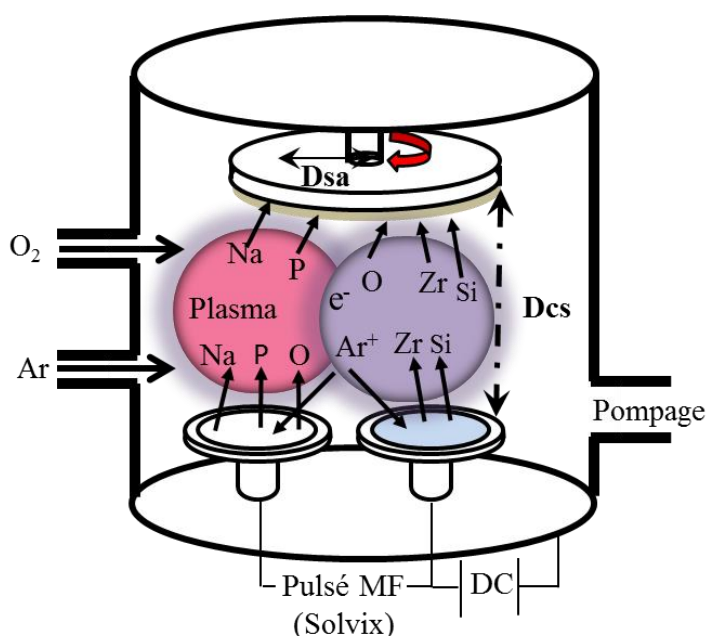


Figure II-7 : Schéma de la configuration des cibles dans l'enceinte de dépôt utilisée lors de la synthèse des films de NaSiCon synthétisés avec Dcs et Dsa les distances entre cible et substrat et entre substrat et axe du porte-substrat

Le conducteur ionique a été synthétisé de cette façon à partir d'une cible métallique de Zr-Si et d'une cible céramique de Na_3PO_4 comme le montre la figure II-7. Certains films de Na_xWO_3 proviennent également d'une co-pulvérisation à partir d'une cible céramique de Na_2WO_4 et d'une cible métallique de tungstène dont les plasmas ont été, respectivement, générés à partir d'un générateur DC de type Pinnacle+ et d'un générateur DC de type MDX.

Partie B : Caractérisations physico-chimiques de couches minces

Afin de caractériser les films synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron, plusieurs techniques ont été utilisées. Elles permettent d'analyser les propriétés optiques, électriques, morphologiques et structurales des films minces étudiés. La structure électronique des films a également été analysée. Des analyses par voie électrochimique ont également été effectuées afin de caractériser le phénomène d'intercalation de cations au sein de ces films.

Pour définir l'épaisseur des films synthétisés et indirectement la vitesse de dépôt, un profilomètre de contact Talysurf 10 Taylor-Hubson a été utilisé. L'utilisation d'une bande adhésive pour fixer le substrat sur le porte-substrats permet de créer une marche entre le film et la zone non déposée après retrait de la bande adhésive. Le profilomètre, constitué d'une pointe qui balaye la surface du film, sonde la différence de hauteur entre la surface du dépôt et la surface du substrat. La déviation détectée par la pointe est amplifiée puis retranscrite sur du papier carbone gradué. Cette technique, dont la précision dépend de l'amplification utilisée, présente des limites quant à la mesure de films dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm. La précision de cette technique est estimée à $\pm 20\text{nm}$.

I. Caractérisations structurales, morphologiques et chimiques

I.1. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X est une technique très répandue en science des matériaux. Ceci peut notamment être attribué à la richesse des informations qui en dérivent ainsi qu'à son caractère non destructif, plus particulièrement lorsque l'on s'intéresse à la caractérisation des films minces qui présentent souvent une surface plane. Les rayons X sont émis lors du bombardement d'une cible métallique (en général du cuivre ou du cobalt), appelée anticathode ou anode, par un faisceau d'électrons. Le rayonnement émis est composé d'un spectre polychromatique dont il est nécessaire d'isoler des radiations monochromatiques intenses, en règle générale le doublet K_α ($K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$)¹⁰⁷.

Cette voie d'analyse permet, entre autres, l'identification de phases cristallines, de textures cristallographiques, la mesure des tailles de cristallites¹⁰⁸. Lors de ce travail de thèse, l'appareil utilisé pour caractériser les films minces synthétisés est un diffractomètre D8 Advance (Bruker) à géométrie Bragg-Brentano en configuration $\theta/2\theta$ avec une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les rayons X^{109} , comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh (figure II-8). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angström), les interférences des rayons diffusés par les atomes constitutifs de la matière cristallisée vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2.d_{hkl}.\sin \theta = n.\lambda \quad \text{Équation II-10}$$

Où : d_{hkl} : distance inter-réticulaire des plans (hkl) ($\text{\AA}$)

θ : angle de diffraction (degré)

n : ordre de réflexion = 1

λ : longueur d'onde des photons émis par l'anticathode ($\text{\AA}$)

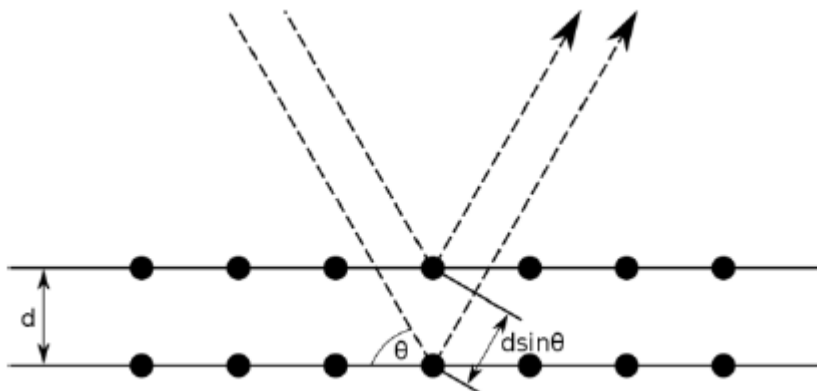


Figure II-8 : Représentation schématique de loi de diffraction de Bragg. Les sphères noires représentent les atomes d'une structure cristalline.

Afin d'identifier les phases constituant les échantillons étudiés, les diffractogrammes obtenus sont comparés aux fiches JCPDS de la base de données ICDD. La position des pics de diffraction est obtenue en degrés (2θ) et reliée à la distance (d_{hkl}) entre les plans (h, k, l) de la structure sondée par l'intermédiaire de la loi de Bragg.

Ainsi, il est possible d'identifier le(s) système(s) cristallin(s) formé(s) et les paramètres de maille de la structure. La formule (approchée) de Scherrer permet de déterminer la taille des

cristallites :

$$t = \frac{k/\lambda}{(\beta) \cdot \cos\theta} \quad \text{Équation II-11}$$

avec t la taille de la cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), λ la longueur d'onde de l'onde incidente, θ la moitié de la déviation de l'onde (la moitié de la position du pic sur le diffractogramme) et β la largeur à mi-hauteur du pic corrigée de la largeur expérimentale de l'appareil.

On constate que des matériaux finement nano-cristallisés vont présenter des pics de diffraction très larges qui peuvent être confondus avec les « bosses » de diffraction des matériaux amorphes. Ainsi, la différenciation entre ces deux types de matériau s'avère être compliquée alors que celle entre un amorphe et un cristallin est bien marquée (figure II-9).

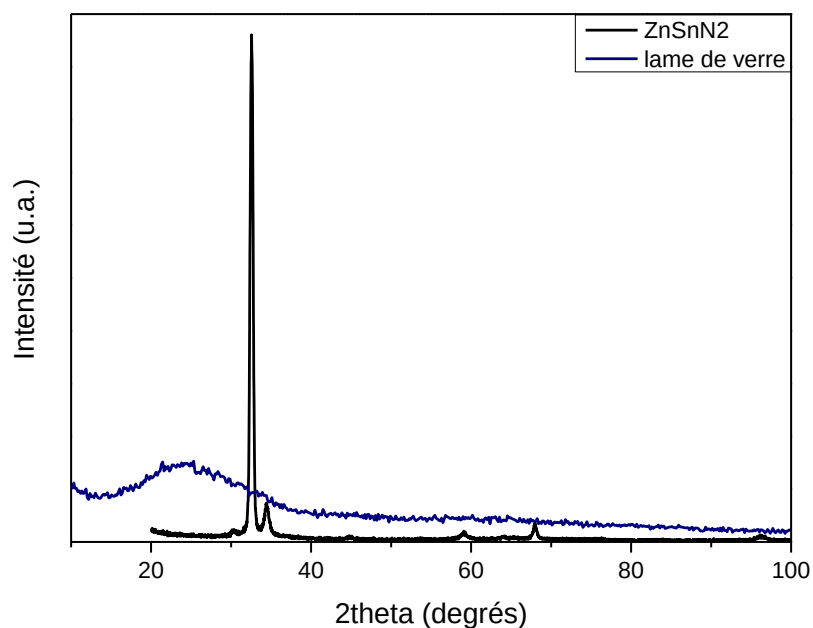


Figure II-9 : Comparaison entre les diffractogrammes d'un matériau amorphe (lame de verre) et d'un matériau cristallisé (ZnSnN_2)

I.2. Microscopie électronique à balayage

L'analyse de morphologie de surface des films et de leur facies de rupture en section transverse a été effectuée au moyen de l'imagerie en électrons secondaires au sein d'un microscope électronique à balayage (*MEB*) de type Philips XL 30S-FEG. Cette technique d'analyse est basée sur la détection d'électrons secondaires (SE) émergents de la surface sous l'impact d'électrons primaires constituant le faisceau balayant la surface de la zone à analyser. De manière générale, lorsqu'un faisceau d'électrons primaires accélérés dans un potentiel de l'ordre de quelques kV pénètre dans un échantillon, les électrons subissent un certain nombre d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes constitutifs de l'échantillon. Lors d'une interaction inélastique, l'électron primaire interagit avec les électrons de l'atome du matériau. Cette interaction conduit à un transfert d'énergie entre les électrons incidents et ceux de la cible entraînant le ralentissement des électrons incidents. Suivant les processus mis en jeu, la perte d'énergie de l'électron incident varie considérablement, l'électron pouvant perdre toute son énergie ou seulement une partie car l'interaction a lieu entre des particules comparables. Lorsqu'un électron est peu lié (électron de valence), il peut acquérir une énergie cinétique suffisante pour être éjecté. Cette interaction conduit à une distribution des électrons éjectés appelés alors électrons secondaires. De par leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis depuis les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par le détecteur proviennent des 3 à 30 premiers nanomètres de l'échantillon (typiquement quelques nm pour les métaux et un peu plus pour les oxydes). L'intensité émergente varie fortement avec l'angle d'incidence du faisceau primaire. Elle devient maximale en incidence rasante et minimale perpendiculairement à la surface. La variation de l'émission secondaire avec l'angle d'incidence offre la possibilité de mettre en évidence par microscopie électronique à balayage un contraste topographique. Il est également possible de mettre en évidence un contraste de masse atomique en utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE).

Une méthode d'analyse dispersive en énergie des photons X (EDSX) a été utilisée dans le but de déterminer la composition chimique des films synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron. Elle est directement couplée aux analyses morphologiques effectuées. Pour l'EDSX, il est nécessaire de disposer d'une source d'électrons avec une énergie suffisamment élevée afin d'ioniser les atomes constituant le matériau à caractériser. Un trou est ainsi créé puis comblé par une succession de transitions électroniques. Ceci engendre l'émission de photons X de longueur d'onde (ou énergie) spécifique à la différence

énergétique des deux niveaux concernés par les transitions électroniques et, donc, spécifiques à la nature des atomes émetteurs. Le spectre caractéristique d'un échantillon donné permet ainsi d'identifier les éléments constitutifs du matériau et d'en faire une analyse semi-quantitative, voire quantitative si des précautions particulières sont prises et des échantillons étalons utilisés.

Il est important de noter que les interactions électron-matière ont lieu dans un volume d'interaction appelé « poire d'interaction », qui est fonction du matériau étudié et augmente avec la tension d'accélération. Son épaisseur est d'environ 1 μm (figure II-10). Dans notre cas, l'épaisseur des films est inférieure à cette valeur, il existe donc une incertitude sur la quantification des éléments lorsque des éléments du film sont également présents dans le substrat. C'est pourquoi les mesures ont généralement été réalisées pour des films déposés sur des substrats de silicium simultanément au dépôt sur les autres types de supports.

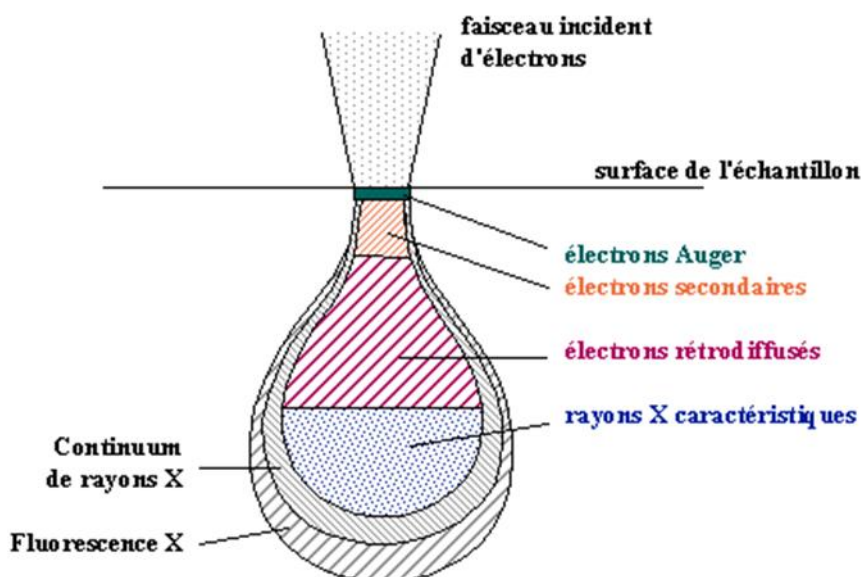


Figure II-10 : Poire d'interaction des électrons en microscopie électronique à balayage inspirée de¹¹⁰

La détermination de la composition chimique se fait par l'intermédiaire d'une modélisation du spectre expérimental et utilise des paramètres correctifs ZAF basés sur les conditions d'analyse et la nature du matériau étudié sans l'utilisation d'échantillons standard. L'acronyme « ZAF » décrit une procédure dans laquelle des corrections des effets de numéro atomique (Z), d'absorption (A) et de fluorescence (F) sont calculées séparément à partir des modèles physiques appropriés. Elle constitue la forme standard de correction et est utilisée avec beaucoup de succès. Son principal inconvénient reste que la correction d'absorption est insuffisante lorsque la correction est grande. Il s'agit donc d'une analyse semi-quantitative. La

limite de détection établie varie de 0,1 à quelques pourcents atomiques, et ce en fonction de la nature de l'atome sondé et de la matrice dans laquelle il se trouve. Afin d'obtenir des résultats les plus justes, les mesures de composition ont été répétées entre trois et cinq fois puis moyennées. La figure II-11 présente un spectre EDSX obtenu pour un film de tungstate de sodium.

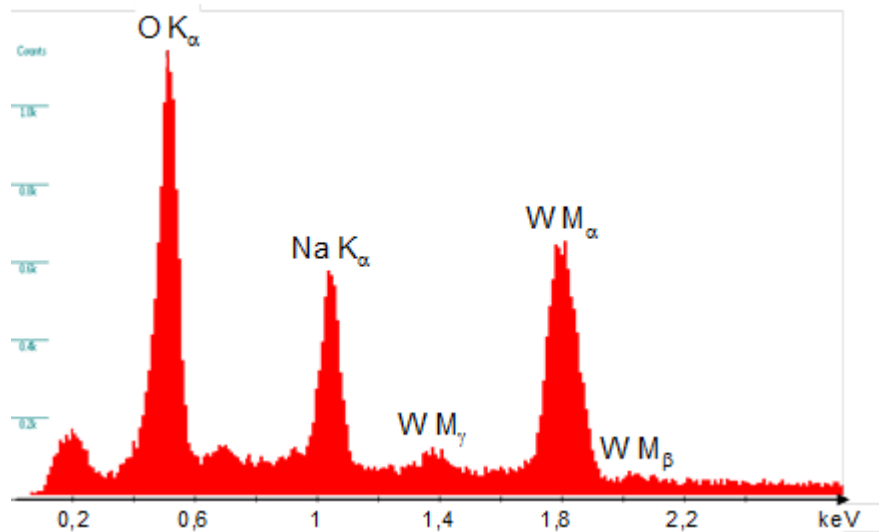


Figure II-11 : Spectre EDSX obtenu à partir d'un film de tungstate de sodium

L'inconvénient de cette technique de caractérisation est la difficulté de doser des éléments légers tels que le bore, le carbone, l'azote... La difficulté à doser précisément l'élément oxygène est également avérée, il est généralement surestimé par rapport aux teneurs réelles¹¹⁰ et ceci peut présenter un inconvénient non négligeable. Ainsi, les teneurs en oxygène déduites à partir de mesures EDSX dans le *MEB* sont indicatives mais les variations obtenues à partir de différentes conditions de synthèse peuvent être considérées comme représentatives. Par contre, il a été vérifié (à partir d'échantillons de référence tels que des NaSiCon massifs de composition connue³⁶) que la teneur en sodium, caractérisée par le rapport des compositions atomiques Na/W, mesurée à partir de la même méthode donne des résultats satisfaisants. Ainsi, dans le cas des films de tungstates de sodium, le rapport des concentrations atomiques Na/W a été utilisé. Pour limiter une éventuelle mobilité trop importante de l'élément sodium sous le faisceau d'électrons et afin de limiter le volume de la poire d'interaction, la tension d'accélération utilisée est minimisée et réglée à 5 kV. Ceci implique de réaliser une estimation de la composition chimique en se basant sur les transitions correspondant à des raies de faibles énergies.

I.3. Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de choix pour l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à moyenne résolution et d'un dixième de nanomètre en microscopie haute résolution. Elle fournit en particulier des informations sur les défauts, déformations, précipités et formes de nouvelles phases aux premiers stades de leurs formations. Le grand avantage de la MET et le couplage de l'imagerie, de la diffraction électronique et des microanalyses chimiques sur une même zone du matériau. L'utilisateur peut ainsi disposer à la fois d'une information structurale directe diffractiennelle, et nanochimique.

Les études de caractérisation par MET effectuées dans cette thèse ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à transmission JEM - ARM 200F (figure II-12) à cathode froide corrigé en sonde (résolution point par point : 0,19 nm, en ligne : 0,10 nm). Il est équipé :

- d'un filtre (Gatan Imaging Filter) Quantum ER Modèle 965
- d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X (EDS) de type SDD, modèle Jeol (Jeol DRY SD 30 GV).

Des lames minces (environ 70 nm) en section transverse ont été préparées à l'Université des Saarlandes (Saarbrücken, Allemagne) et à l'Institut Jean Lamour, dans des conditions similaires, à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) modèle FEI Helios 600. Ce système est constitué de 2 colonnes, une colonne à ion Ga⁺ permettant l'abrasion de l'échantillon et une colonne électronique permettant d'imager la lame au cours de son amincissement. Les lames sont d'abord amincies sous une tension d'accélération de 30 kV puis de 5 kV avec un courant de 16 pA pour finir. L'amincissement final est réalisé avec une faible tension (1 kV) pour réduire tout artefact de préparation possible.



Figure II-12 : Microscope électronique en transmission JEOL ARM 200 F (cold FEG, corrigé en sonde) installé à l'IJL en novembre 2012

Organes du microscope électronique à transmission

Un microscope électronique à transmission (*MET*) (figure II-13) comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique.

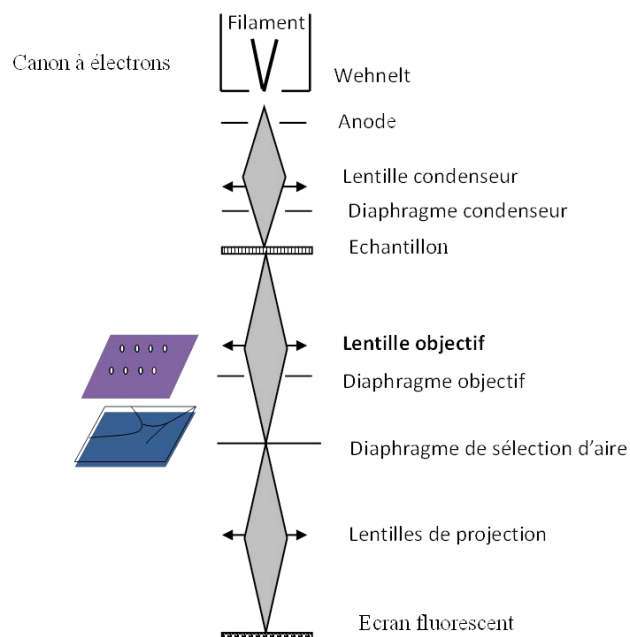


Figure II-13 : Schéma d'un microscope électronique à transmission *MET*¹¹¹

Le *MET* est constitué d'un système d'illumination (canon, lentilles condenseurs et diaphragmes condenseurs) qui déterminent les conditions d'éclairement de l'objet, d'une lentille objectif (pièce maîtresse du *MET*) qui forme la première image (image intermédiaire dont la résolution dépend de la qualité de l'objectif) et enfin les lentilles intermédiaires et lentilles projecteurs qui transfèrent soit l'image formée par l'objectif soit le diagramme de diffraction électronique sur un écran fluorescent ou une caméra CCD. Le contraste et la qualité de l'image sont déterminés par plusieurs diaphragmes : le diaphragme condenseur qui limite le faisceau d'électrons avant que celui-ci ne rencontre l'objet, le diaphragme objectif, situé dans le plan focal image de la lentille objectif et le diaphragme de sélection, situé dans le plan image de la lentille objectif, qui permet de sélectionner une partie de l'image pour la diffraction. Sur l'écran, il est possible d'obtenir une image ou un diagramme de diffraction. La schématisation de ces deux modes est représentée par la figure II-14.

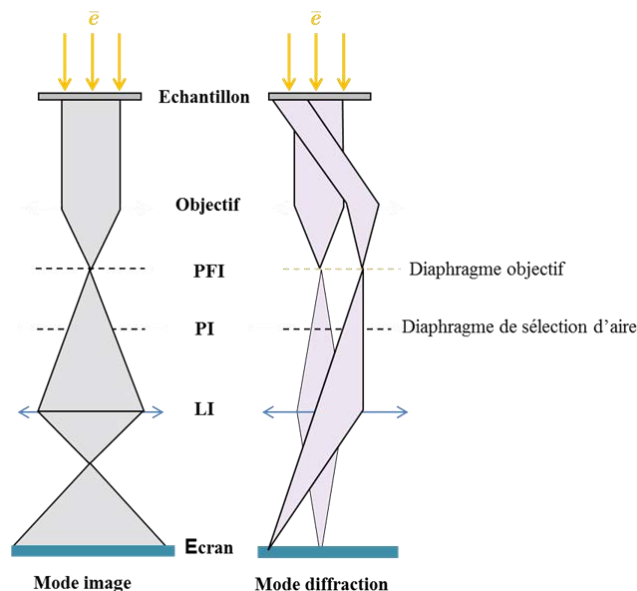


Figure II-14 : Représentation schématique des modes image et diffraction utilisables en MET¹¹¹

Formation des images et description du microscope

L'image est formée en sélectionnant une partie des électrons par le positionnement du diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction. Si le diaphragme utilisé est suffisamment petit pour ne laisser passer qu'un faisceau (transmis ou diffracté) le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des matériaux amorphes. Dans le cas où le diaphragme est de taille suffisante pour sélectionner à la fois le faisceau transmis et un faisceau diffracté ou diffusé, le contraste est dit de phase car lié aux interférences entre des faisceaux présentant un déphasage.

Contraste des objets amorphes : contraste de diffusion

La figure II-15 représente schématiquement ce contraste de diffusion observé dans les objets amorphes. On constate que la zone B de l'échantillon diffuse plus que la zone A ($Z_B > Z_A$). Il en résulte que l'image de la zone B est plus sombre car une grande proportion des électrons de la zone B ont été diffusés et arrêtés par le diaphragme objectif.

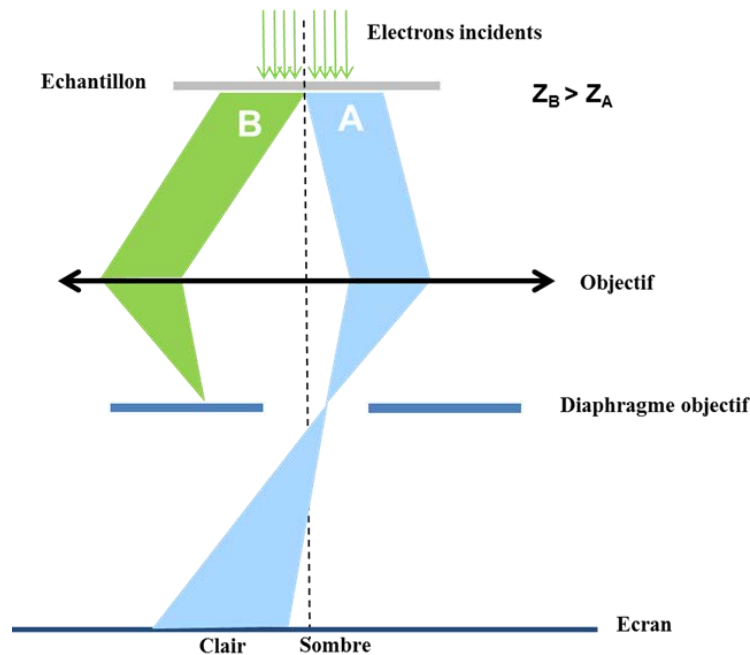


Figure II-15 : Représentation schématique du contraste de diffusion¹¹¹

Contraste de diffraction (cas des matériaux cristallisés)

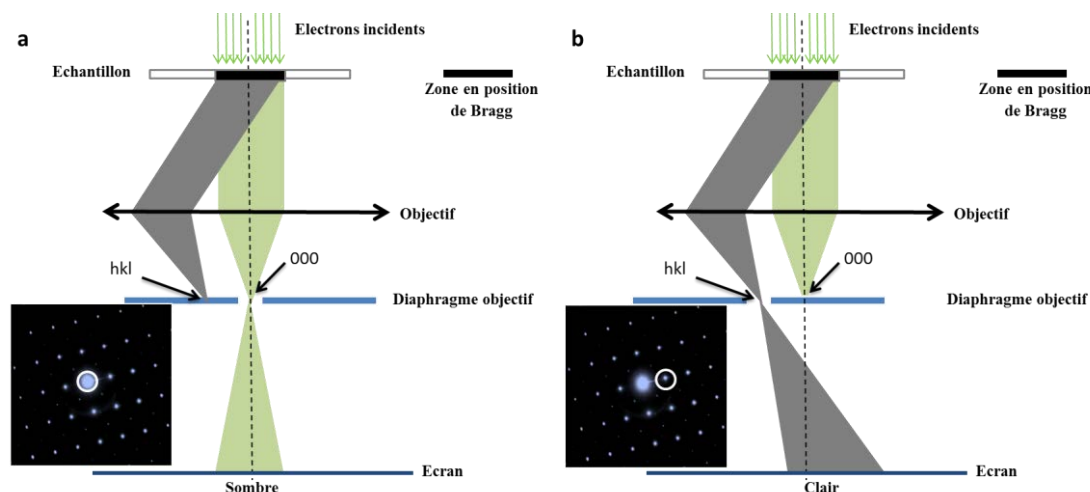
Il est obtenu en sélectionnant un seul faisceau par le diaphragme objectif.

- en champ clair (figure II-16a) :

Les parties hors des positions de diffraction, donc qui transmettent bien les électrons, donnent une image claire. C'est le cas des trous dans les membranes supports, des zones riches en éléments légers, des bords de cristaux, des zones cristallines loin de toute position de Bragg. En fond clair, le contraste dépend de l'orientation cristallographique du cristal par rapport au faisceau incident. Dans le cas d'un cristal avec un axe de zone simple parallèle au faisceau, la proportion d'électrons diffractés et arrêtés par le diaphragme objectif est importante, cela donne une teinte sombre. Pour un cristal mal orienté par rapport au faisceau incident, la proportion d'électrons transmis est importante, cela donne une teinte claire.

- en champ sombre (figure II-16b) :

Les parties de cristal en position de Bragg pour le faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme objectif donnent une image claire tandis que le reste est sombre.



Figures II-16 : Particule cristalline (a) : image en champ clair formée avec le faisceau transmis (b) : image en champ sombre formée avec un faisceau diffracté hkl . En bas à gauche la position du diaphragme objectif situé dans le même plan que le diagramme de diffraction.

Contraste de phase

Le contraste de phase est relatif à une image haute résolution. Un diaphragme objectif relativement grand est choisi pour laisser passer le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ce type de contraste est important à très fort grossissement et est utilisé pour former des images dites « haute résolution ».

Le *MET* peut être équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergies des photons X (EDS) permettant la nature des éléments chimiques contenus dans la cible et de quantifier. Les spectres EDSX ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre de type SDD (Silicon Drift Detector) modèle Jeol. L'analyse a été effectuée en mode nanosonde avec un diamètre de sonde de 10 nm. Les facteurs Cliff-Lorimer K_{AB} ont été déterminés en utilisant des standards. L'avantage des mesures en EDSX au sein d'un *MET* est l'absence de perte d'interaction puisqu'une lame suffisamment mince est utilisée. Ainsi, la correction sur le paramètre d'absorption (A) est meilleure qu'au sein d'un *MEB* et la précision de la mesure est supérieure. Les résultats d'analyse EDS présentés dans cette étude ont été soit obtenus directement au sein d'un *MET* soit au sein d'un *MEB*.

Principe de l'EDSX :

Lors de l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon analysé, plusieurs types de signaux sont émis; ceux-ci sont présentés sur la figure II-17. Lors de cette interaction électrons – matière, deux types de diffusion se produisent : élastique et inélastique.

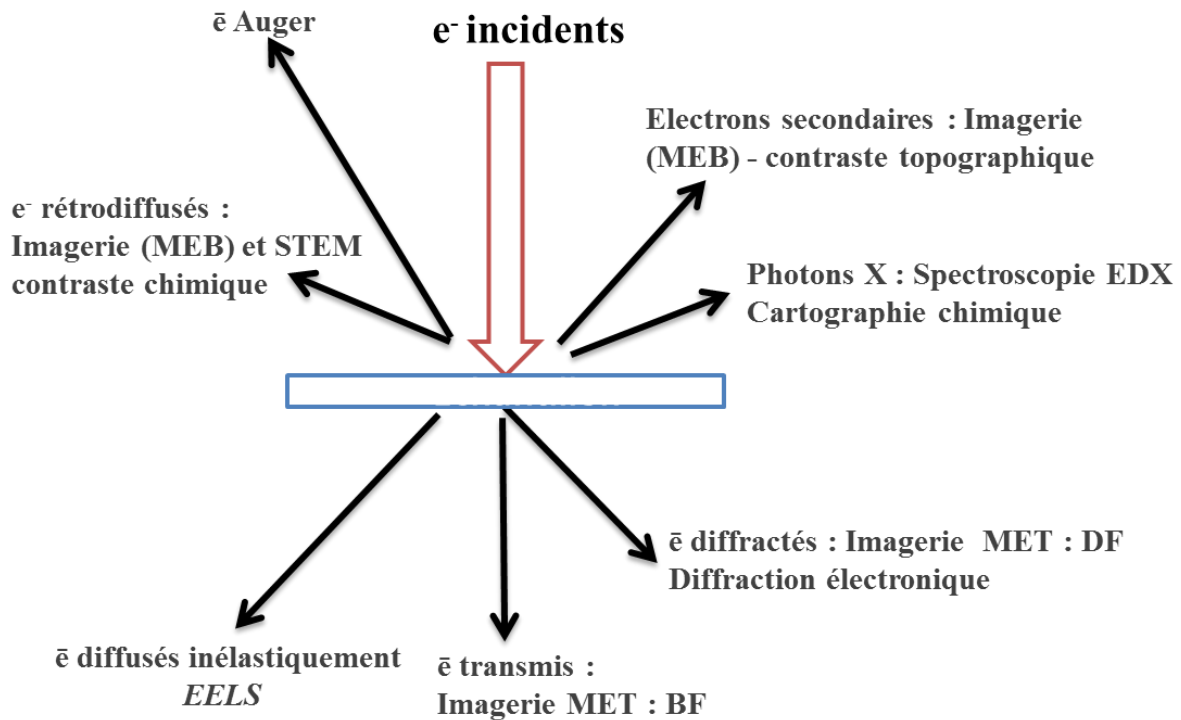


Figure II-17 : Représentation schématique de l'interaction entre électrons et matière

Lors de la diffusion élastique, l'électron est dévié par le noyau de l'atome sans variation d'énergie ($\Delta E = 0$) et avec un changement de direction ($\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_0$). La probabilité du choc élastique varie comme Z^2/E^2 . Lors de la diffusion inélastique, l'électron incident transfère une partie de son énergie ($\Delta E \neq 0 \Rightarrow \lambda \neq \lambda_0$) mais sans changement important de direction $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_0$. On distingue deux gammes de transfert d'énergie:

- Transferts faibles :

L'électron incident peut transférer une faible partie de son énergie aux atomes de la cible. Cela peut créer des excitations des phonons (pertes d'environ 0,1 eV), des transitions interbandes ou excitations collectives des électrons dans la bande de valence (dans le cas d'un isolant ou semi-conducteur) ou dans la bande de conduction (cas d'un métal) : excitation des plasmons.

- Transferts forts :

Lorsqu'un électron transfère une partie importante de son énergie, un électron d'une couche profonde est éjecté. L'atome se retrouve dans un état excité. Le retour à l'état fondamental a lieu lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient remplacer l'électron éjecté. L'atome se retrouve ainsi avec un excédent d'énergie qu'il évacue en générant soit de photons X soit d'électrons Auger. L'énergie du photon X émis est caractéristique de l'atome percuté.

La base de l'analyse X est l'exploitation des signaux X émis lors des diffusions inélastiques avec transfert important d'énergie. La possibilité d'effectuer l'analyse chimique d'un échantillon pendant son observation est un avantage considérable pour l'utilisateur. Cette méthode rapide est très importante pour la possibilité qu'elle offre d'effectuer des analyses sur des volumes très réduits. Il devient alors possible de mettre en évidence des hétérogénéités ou de caractériser des précipités dans des zones paraissant homogènes à l'échelle de la microsonde électronique.

I.4. Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS)

Dans le but d'étudier au mieux les propriétés structurales de nos matériaux, il a été nécessaire de déterminer la structure électronique de ceux-ci. La fonction la plus efficace pour réaliser cela est la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Cette technique tire parti des interactions qui se produisent entre un faisceau d'électrons et une cible pour caractériser celle-ci. L'avantage de cette technique d'analyse réside dans le fait que l'on s'intéresse à un processus primaire d'excitation.

Les expériences EELS ont été réalisées en mode de diffraction. L'ouverture du condenseur, l'entrée du spectromètre et la longueur de caméra sont respectivement de 150 μm , 2,5 mm et 4 cm aboutissant à un demi-angle de collection de 20 mrad et une résolution en énergie de 0,5 eV, mesurée à mi-hauteur du pic de perte zéro.

Principe

À la traversée d'un objet, les électrons du microscope électronique subissent deux types de diffusion : la diffusion élastique et la diffusion inélastique.

La diffusion élastique produit des déviations de trajectoires assez importantes (jusqu'à π pour les électrons rétrodiffusés) sans pertes d'énergie. Lors de la diffusion inélastique, les électrons incidents perdent des énergies allant de quelques dizaines d'eV à quelques milliers d'eV.

Le principe de l'EELS est donc de mesurer la perte d'énergie des électrons incidents pour remonter à la reconnaissance et au dosage des éléments présents et responsables des pertes caractéristiques.

Système de détection

Le dispositif expérimental (figure II-18) pour l'acquisition de spectres de pertes d'énergie des électrons est constitué d'un secteur magnétique associé à un système de détection ainsi qu'à un système informatique permettant le pilotage de l'expérience et la numérisation des spectres. Les électrons sont discriminés en fonction de leur énergie par un prisme magnétique. À la sortie du prisme, les électrons sont envoyés sur une caméra CCD qui enregistre l'intensité pour une gamme d'énergie donnée.

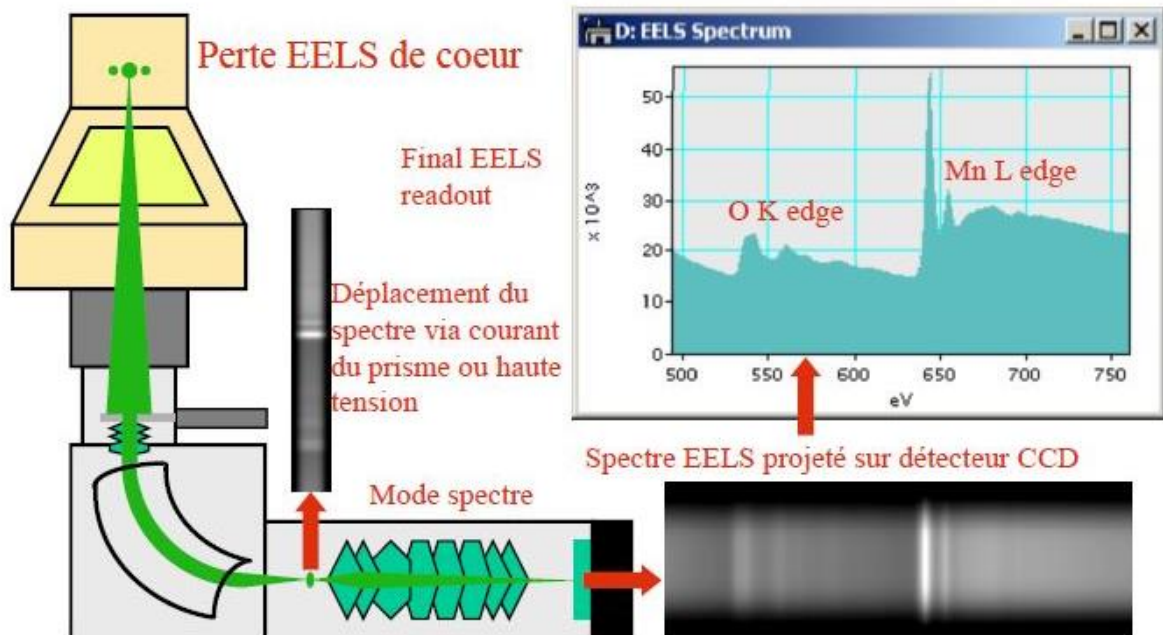


Figure II-18 : Spectromètre de pertes d'énergie (document Gatan)

La forme générale des spectres EELS obtenus est présentée sur la figure II-19, mettant en évidence 3 zones.

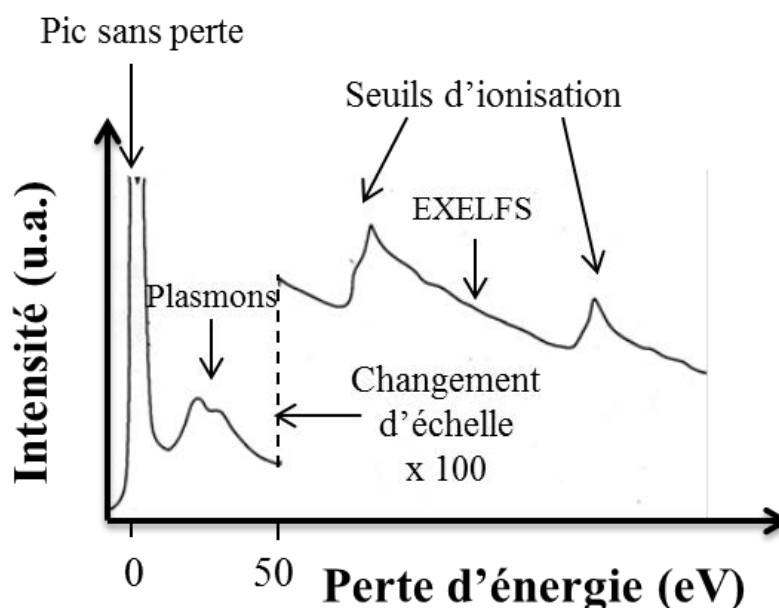


Figure II-19 : Représentation schématique d'un spectre EELS inspirée de¹¹¹

Dans ce travail de thèse, une soustraction du fond continu et une déconvolution des pertes faibles ont été réalisées sur les spectres EELS présentés.

La zone 1, zone de pic zéro, s'étend de 0 à 5 eV. Elle correspond aux électrons transmis n'ayant subi aucune diffusion, aux électrons diffusés élastiquement, mais du fait de l'ouverture angulaire faible du spectromètre, la contribution de ces électrons au pic de perte zéro est faible et aux électrons ayant perdu une très faible énergie par excitation des phonons.

La largeur à mi-hauteur du pic sans perte permet d'évaluer la résolution en énergie de l'ensemble microscope-spectromètre. Pour des échantillons d'épaisseurs adaptées à la microscopie électronique, ce pic contient plus de la moitié de l'intensité totale intégrée sur tout le spectre. Il permet de déterminer l'épaisseur relative de l'échantillon et d'évaluer l'importance de la diffusion multiple. Il est aussi utile pour la calibration absolue du spectre et le réglage du spectromètre.

La zone 2, zone de pertes faibles, s'étend de 0 à 50 eV. Dans cette région, les pertes d'énergie sont représentatives des collisions inélastiques que les électrons rapides subissent

avec les électrons de valence. La contribution principale, qui apparaît généralement dans une gamme d'énergie comprise entre 15 et 30 eV, correspond à une excitation collective des électrons de valence appelée plasmon. Les plasmons se traduisent dans le spectre par un pic dont l'énergie est caractéristique de la nature chimique et structurale de l'échantillon. Dans le modèle de Drude, qui décrit le comportement des électrons libres, l'énergie des plasmons peut s'écrire sous la forme :

$$E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p \quad \text{Équation II-12}$$

avec $5 \text{ eV} \leq E_p \leq 30 \text{ eV}$ et h : constante de Planck, ω_p : pulsation plasma, $E_p = (n e^2 / \epsilon_0 m)^{1/2}$ où n est la densité d'électrons, e la charge d'un électron et ϵ_0 : permittivité du vide.

Grâce aux plasmons, on recueille des informations sur la réponse diélectrique, la densité d'électrons libres, le gap et l'épaisseur de l'échantillon. Dans cette région, on trouve également des signatures qui correspondent à des transitions inter-bandes de part et d'autre du niveau de Fermi. La partie du spectre correspondant aux faibles pertes peut donner accès aux grandeurs physiques optiques, comme la constante diélectrique locale, moyennant une analyse de type Kramers-Kronig. Un exemple d'extraction du gap sur ce type de spectre est présenté par la figure II-20.

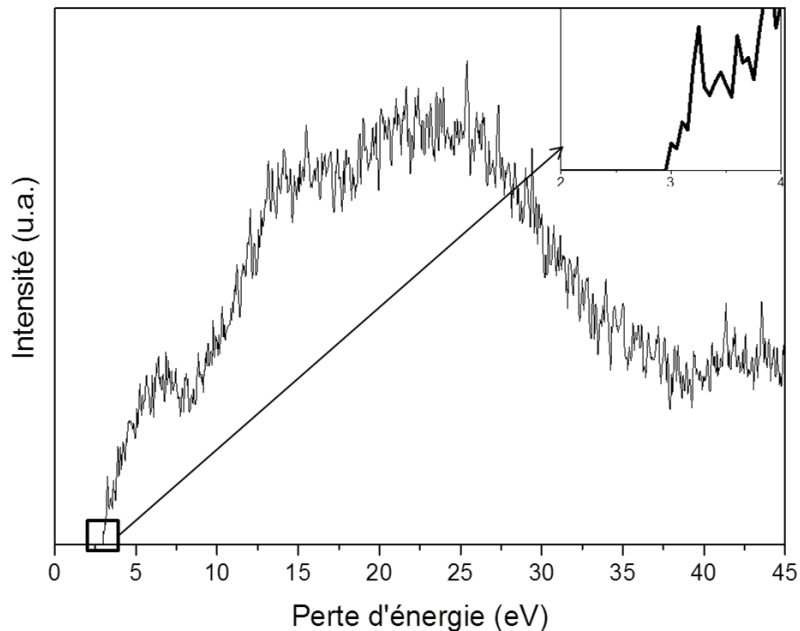


Figure II-20 : Extraction du gap sur un spectre de pertes faibles pour un film de WO_3 (conditions 80 kV, 1 μA , résolution 0,35 eV). La valeur du gap est proche de 3 eV.

L'EELS est très sensible à l'épaisseur de l'échantillon. Pour s'affranchir des effets de diffusion multiples, le rapport t/λ doit être compris entre 0,2 et 0,8 avec t l'épaisseur de la lame et λ le libre parcours moyen des électrons. Le calcul du libre parcours moyen λ (nm) a été fait à l'aide des formules ci-après¹¹² :

$$\lambda = \frac{106.F.E_0}{E_m \cdot \ln\left(\frac{2\beta E_0}{E_m}\right)} \quad \text{Équation II-13}$$

$$F = \frac{1 + \left(\frac{E_0}{1022}\right)}{\left(1 + \frac{E_0}{511}\right)^2} \quad \text{Équation II-14}$$

avec : $E_m = 7,6.Z^{0,36}$ (eV), $E_0 = 200$ keV, Z : numéro atomique et $\beta = 20$ mrad.

À noter que le libre parcours moyen de l'oxyde de tungstène WO_3 est de 94 nm avec un Z moyen de 24.

La zone 3 se situe dans la partie du spectre correspondant à des pertes plus lointaines (au-delà de 50 eV), où apparaissent des signaux correspondant aux excitations individuelles d'électrons de cœur des atomes du matériau. Ces seuils sont superposés à un fond continu monotone dû en partie aux diffusions multiples. Ce sont ces seuils qui permettent d'effectuer l'analyse chimique élémentaire. Ces seuils sont désignés par une lettre (K, L, ...) qui précise l'état de cœur initial de l'électron excité. Sur les 30 premiers eV du spectre après chaque seuil on observe des variations rapides de l'intensité, généralement désignés par l'acronyme ELNES (Energy Loss Near Edge Structure). Au-delà de 30 eV après chaque seuil, des structures fines de moindre intensité appelées EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure) s'étendent sur plusieurs centaines d'eV. Les structures ELNES reflètent les densités partielles d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations EXELFS, par leur fréquence et leur amplitude, sont reliées à l'arrangement atomique autour de l'atome excité. Les structures ELNES et EXELFS sont analogues aux structures XANES et EXAFS en spectroscopie d'absorption de rayons X.

I.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La technique de spectroscopie de photoélectrons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est dédiée à l'analyse chimique d'extrême surface. Elle est particulièrement adaptée à la caractérisation chimique des couches minces car la profondeur sondée est de l'ordre de 10 nm. Tous les éléments sont détectables de manière qualitative et semi-quantitative en utilisant des standards de référence. Elle renseigne sur les liaisons chimiques

entre les éléments et leurs degrés d'oxydation respectifs. Elle nous sera donc d'une aide précieuse pour étudier le degré d'oxydation du tungstène dans les films Na_xWO_y .

L'XPS est basée sur l'effet photoélectrique. Un faisceau mono-énergétique de photons X irradie une zone de l'échantillon (figure II-21). Ces photons X sont absorbés par la matière. L'énergie transférée $h\nu$ sert, entre autres, à exciter et expulser les électrons de cœur des atomes présents. L'énergie de liaison E_B d'un niveau donné caractéristique de l'atome s'exprime en fonction de l'énergie incidente, de l'énergie cinétique E_k et de la fonction de travail du spectromètre Φ_s tel que $E_B = h\nu - E_k + \Phi_s$. En mesurant $E_c + \Phi_s$, il est alors possible de déterminer E_B est de remonter à la structure électronique des premières couches à partir de la surface et à l'environnement chimique des éléments. Contrairement à l'EELS qui donne accès aux états vides de la bande de conduction, l'XPS est un moyen d'accéder à la structure électronique des états occupés de cœur.

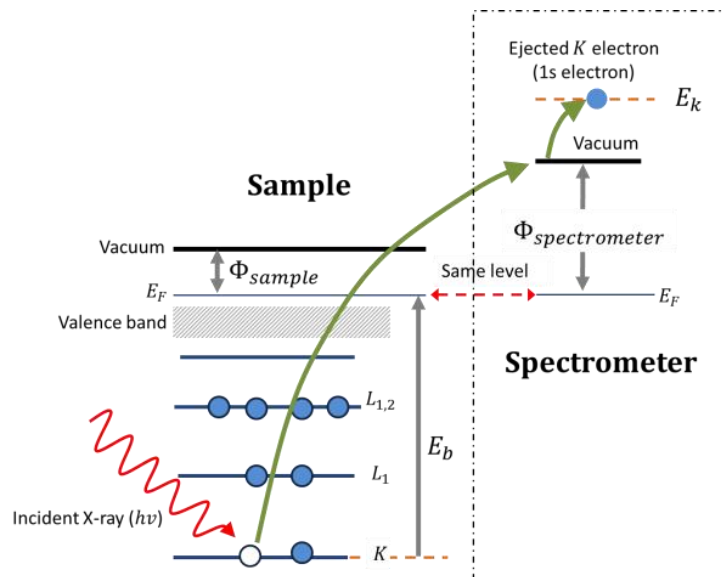


Figure II-21 : Représentation du mécanisme d'émission de photoélectrons par un photon une énergie $h\nu$ dans le domaine des rayons X¹¹³

Le spectre XPS obtenu est représenté par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_B donnée (par exemple le pic C 1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone). Il est ainsi possible de réaliser une analyse élémentaire. Pour chaque élément, chaque état d'oxydation peut être différencié des autres grâce à sa propre énergie de liaison E_b . La figure II-22 présente un spectre XPS d'un film de nanofils de WO_3 stœchiométrique déposé par évaporation thermique sur un substrat de silicium¹¹⁴. On observe clairement un doublet de pics pour l'état W^{6+} représentant $\text{W}4f_{7/2}$. Ce doublet est provoqué par l'effet spin-orbite se produisant lorsque les orbitales d, p ou f d'un matériau sont analysées. L'orbitale s d'un matériau sera représentée par un pic unique.

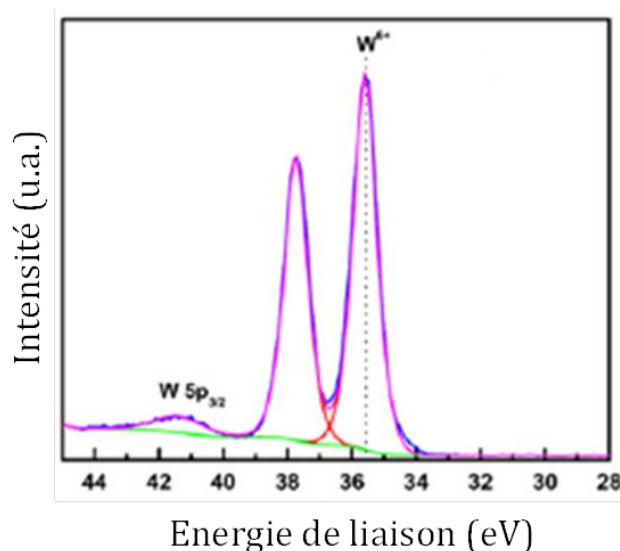
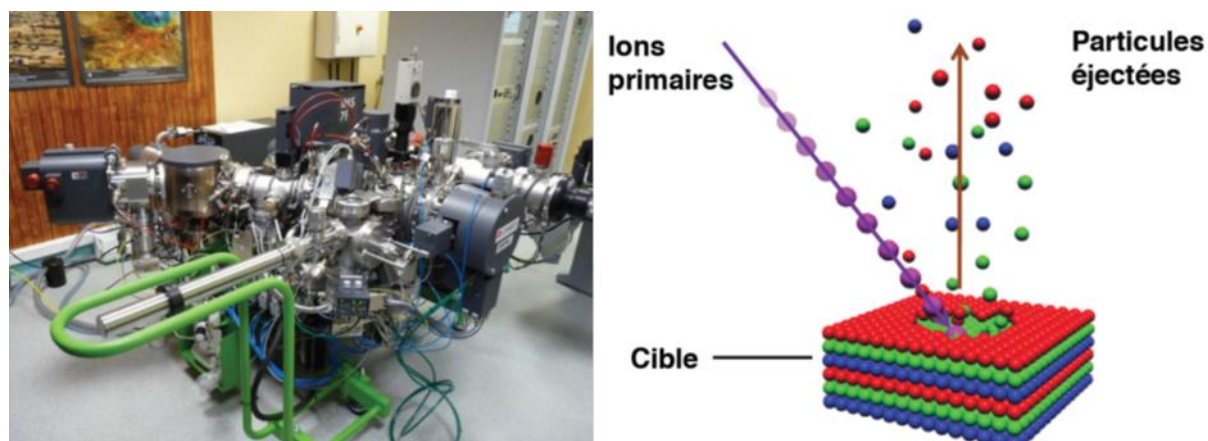


Figure II-22 : Spectres de photoélectrons X d'un film de WO₃ montrant les pics W4f7/2 et W5p3/2¹¹⁴

I.6. Spectrométrie de masse d'ions secondaires

Plus connue sous l'acronyme SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), la spectrométrie de masse d'ions secondaires est un procédé d'analyse chimique qui permet de sonder en profondeur la composition d'un échantillon et d'obtenir un profil chimique élémentaire depuis l'hydrogène jusqu'aux éléments les plus lourds¹¹⁵. La sonde SIMS utilisée est de modèle IMS 7F Cameca (figure II-23 gauche).



Figures II-23 : (gauche) Image du spectromètre SIMS IMS 7F Cameca (droite) Phénomène de pulvérisation lors d'une analyse spectroscopie de masse d'ions secondaires

Le principe consiste à capter et à analyser par spectrométrie de masse les ions secondaires produits par pulvérisation à l'aide d'un faisceau d'ion primaires puis ionisation des atomes de surface de l'échantillon. On peut ainsi obtenir une analyse superficielle au fil

du cratère d'érosion (figure II-23 droite). Le dispositif est équipé pour fonctionner avec deux types de sources. Une première source produit des ions primaires de césium pour augmenter le rendement des ions secondaires négatifs alors qu'une seconde source duoplasmatron génère des ions primaires d'oxygène pour augmenter le rendement en ions secondaires positifs. Si la résolution qui est fonction de l'analyseur utilisé est bonne, l'identification atomique peut quelquefois être ardue par la présence d'ions moléculaires avec le même rapport masse sur charge (interférences). L'intensité du signal recueilli est proportionnelle à la concentration C de l'élément, au volume pulvérisé V_p et au rendement d'ionisation α selon la relation :

$$I = C \cdot V_p \cdot \alpha \quad \text{Équation II-15}$$

La sensibilité du SIMS est fonction de la masse atomique. La variation de la sensibilité peut atteindre 10^4 . Pour certains matériaux, la limite de détection peut être de 10^{-4} % mais la quantification des résultats est très difficile ; les effets de matrice, par l'intermédiaire du volume pulvérisé V_p jouant un rôle important. Dans notre étude, les profils obtenus permettent de comparer qualitativement la présence de différents éléments entre plusieurs films. Ils peuvent permettre, par exemple, de comparer plusieurs cations insérés par voie électrochimique à partir de solutions différentes et observer l'évolution qualitative de leur teneur selon l'épaisseur du film. La méthode SIMS est particulièrement intéressante lorsque la détection d'éléments légers tels que l'hydrogène, non détectables par les moyens d'analyse chimique disponibles par ailleurs, est souhaitée. La figure II-24 montre les profils chimiques en différents éléments pour de WO_3 déposé sur un substrat d'ITO.

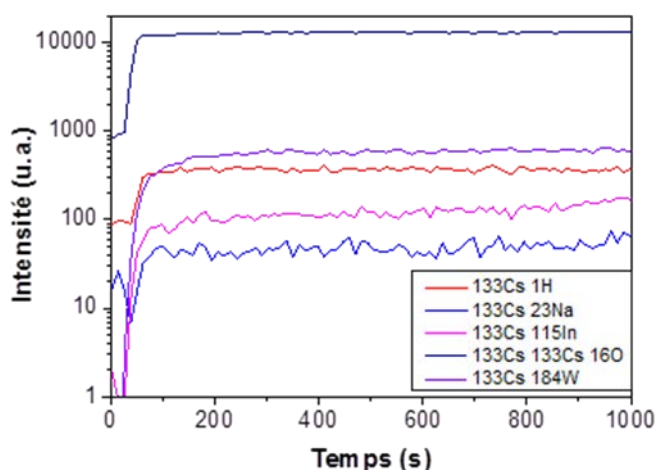


Figure II-24 : Profil type d'un film mince de WO_3 déposé sur un substrat d'ITO

II. Caractérisations optiques et électriques

II.1. Spectrophotométrie UV-Visible

L'analyse des films synthétisés par spectrophotométrie dans le domaine UV-Visible est nécessaire pour mettre en évidence les propriétés de transmittance des films constituant le système électrochrome dans le domaine visible. Il est alors possible de comparer l'évolution de celles-ci en fonction des conditions de synthèse des films étudiés. Il s'agit également d'une technique adaptée pour obtenir le coefficient d'absorption α du matériau et mesurer son gap optique. Un spectrophotomètre UV-Visible-NIR Varian Cary 5000 couvrant un domaine spectral compris entre 0,175 μm et 3,300 μm a été utilisé pour des mesures ex-situ. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure II-25. L'appareil est calibré suivant trois étapes. La première étape consiste à établir la ligne de base en traçant l'évolution de la transmittance pour un échantillon dont la valeur de transmittance est de 100%. Il s'agit en fait de caractériser la transmittance d'une fente calibrée correspondant à l'emplacement de l'échantillon. Ensuite, la transmittance d'un substrat de verre est mesurée en fonction de la longueur d'onde $T_s(\lambda)$. La mesure de la transmittance du substrat de verre revêtu d'un film $T_f(\lambda)$ est alors utilisée pour estimer la transmittance réelle du film $T_f(\lambda)$ (figure II-26) en tenant compte du fait que la transmittance imparfaite du verre est essentiellement due à des réflexions aux interfaces air-verre et que le nombre d'interfaces air-verre passe de 2 à 1 entre la mesure du substrat seul et la mesure du substrat revêtu :

$$T_f(\lambda) = \frac{T_t(\lambda)}{\sqrt{T_s(\lambda)}} \quad \text{Équation II-16}$$

Un second appareil a servi à obtenir un suivi in-situ des propriétés optiques des films par le biais d'un couplage avec une cellule électrochimique. Ce couplage est abordé ultérieurement.

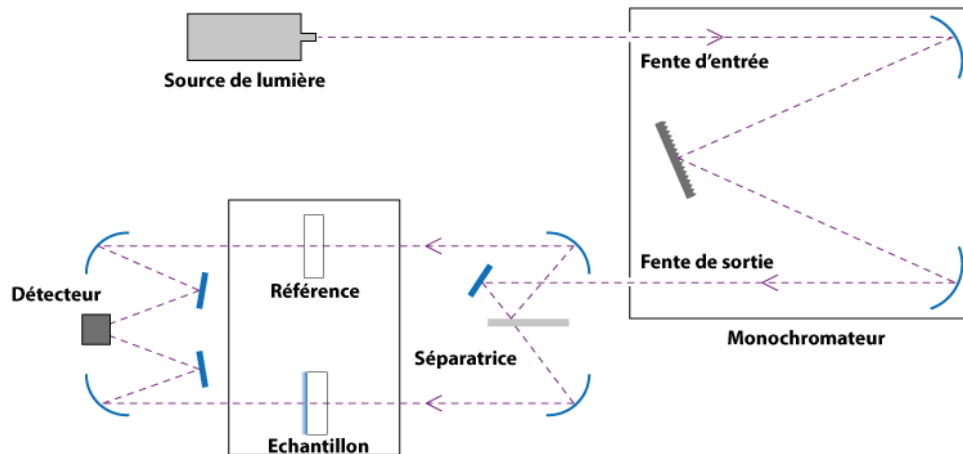


Figure II-25 : Schéma de la configuration double faisceau et trajet optique du spectrophotomètre Varian Cary 500.

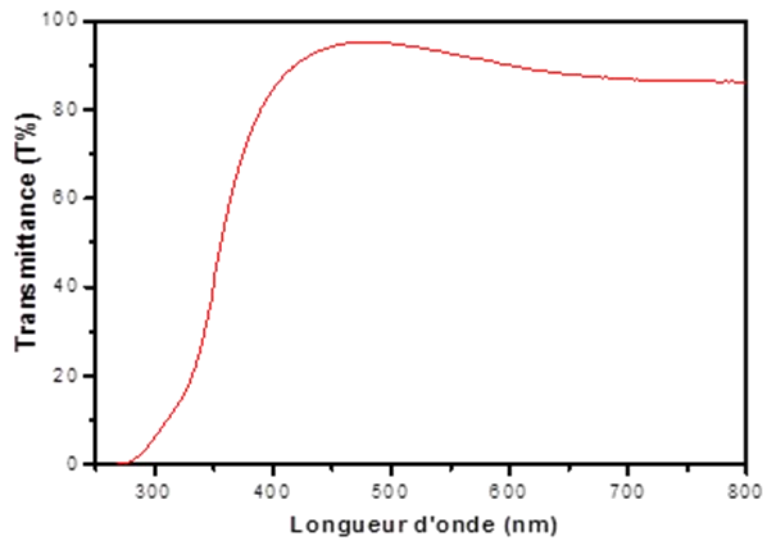


Figure II-26 : Exemple de courbe de transmittance optique d'un film de ZnO : Al d'épaisseur 110 nm⁹

À partir d'une telle courbe de transmittance, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption et le gap optique des matériaux développés. Ces courbes de transmittance permettent de déterminer de nombreux coefficients optiques tels que l'indice de réfraction n , le coefficient d'absorption α , le coefficient d'extinction k , sur l'intégralité de la fenêtre de longueurs d'ondes mesurées. Ces coefficients sont calculés à partir des relations théoriques entre transmittance optique et coefficient d'absorption (α) :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \text{ et } \alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad \text{Équations II-17}$$

Où : e : épaisseur du film (nm)

T : transmittance optique (entre 0 et 1)

λ : longueur d'onde (nm)

Pour un semi-conducteur indirect, le coefficient d'absorption est relié au gap optique par l'expression suivante¹¹⁶ :

$$\alpha = (h \cdot \nu - E_g)^2 \quad \text{Équation II-18}$$

Où : $h \cdot \nu$: énergie photonique (eV)

E_g : gap optique (eV)

Le gap optique est déterminé par l'ordonnée à l'origine de l'extrapolation de la partie croissante et linéaire de la courbe (figure II-27) selon la méthode de Tauc¹¹⁶ :

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{2}} = f(h \cdot \nu) \quad \text{Équation II-19}$$

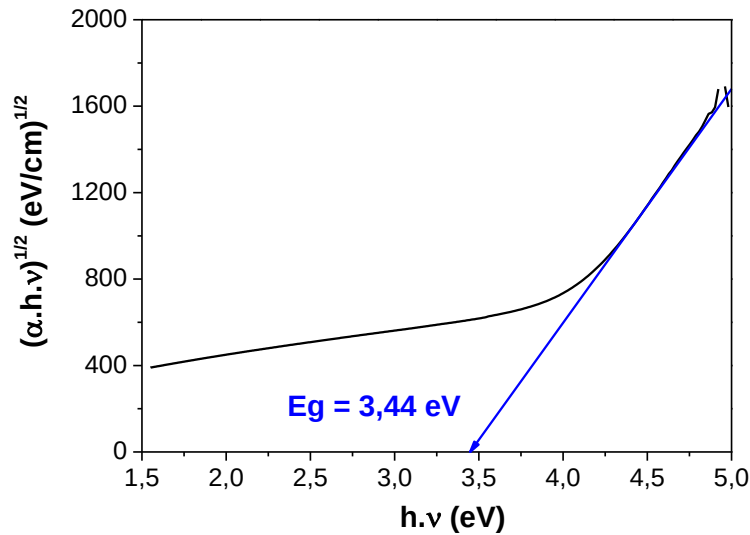


Figure II-27 : Exemple de mesure du gap indirect d'un film d'oxyde de tungstène WO_3 par extrapolation de la courbe $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{\frac{1}{2}} = f(h \cdot \nu)$

II.2. Mesure de la résistivité électrique par la méthode 4 points

L'effet électrochrome étant basé sur une insertion ionique couplée à une insertion d'électrons, il est utile de mesurer la résistance électrique des films synthétisés. La configuration adoptée dite « méthode quatre pointes » s'inspire de la méthode de Van der Pauw¹¹⁷ qui permet de mesurer la résistivité d'une couche mince d'épaisseur connue et supposée uniforme (figure II-28). En revanche, les pointes sont alignées contrairement à la méthode de Van der Pauw.

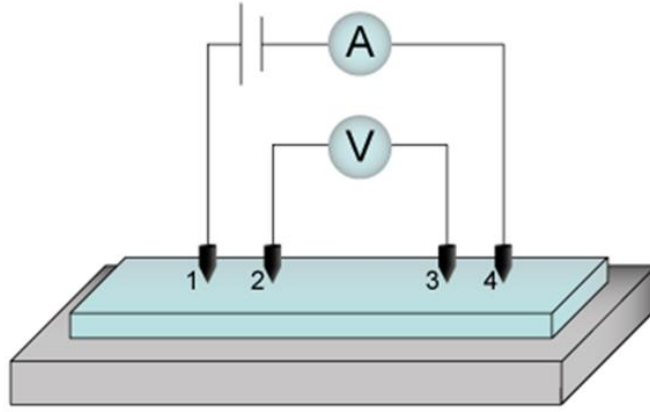


Figure II-28 : Schéma représentant le fonctionnement de la méthode « 4 pointes »

Contrairement à la méthode par deux pointes, la méthode 4 pointes permet de compenser les résistances de contact entre les pointes d'injection de courant et de mesure de tension et ainsi de mesurer uniquement les propriétés du film minces. De manière générale, lorsque l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, la résistance peut s'exprimer sous la forme :

$$R = \frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \quad \text{Équation II-20}$$

Dans cette méthode, les quatre contacts doivent être placés de manière symétrique et alignés sur le dépôt (Figure II-28). Le courant injecté entre les deux pointes extérieures est délivré par un générateur Keithley 237. Il peut varier de quelques nano-ampères à quelques milliampères selon le caractère résistif de la couche. La tension est mesurée entre les bornes internes par un voltmètre Keithley 2700. La mesure de la résistance est moyennée sur 400 valeurs. Afin de considérer la particularité géométrique des couches minces (proportion surface/épaisseur $\gg 1$) la formule suivante est utilisée pour déterminer, à partir du couple de valeurs (I, V) mesuré, la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) :

$$\rho = 4,532 \cdot e \cdot \frac{V}{I} \quad \text{Équation II-21}$$

où 4,532 est un facteur de forme propre à la mesure des couches minces, e : épaisseur du film (cm), V : tension mesurée entre les pointes 2 et 3 (V) et I : courant appliqué entre 1 et 4 (A)

La conductivité électronique est la grandeur inverse de la résistivité ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) et s'exprime en ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

II.3. Caractérisation par ellipsométrie spectroscopique^{118,119}

L'ellipsométrie spectroscopique (réalisée à différentes longueurs d'ondes d'excitation) est particulièrement utilisée dans le domaine de la micro-électronique car elle présente l'avantage d'être simple, rapide, non-destructive et de permettre des suivis in-situ sur une très large gamme d'échantillons. C'est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence sur une surface plane. Une onde lumineuse polarisée linéairement est envoyée sur un échantillon et après réflexion, induisant un déphasage des composantes du vecteur champ électrique (figure II-29), la polarisation devient elliptique. L'ellipsométrie analyse ainsi cette ellipse de polarisation par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion complexes donné par l'équation fondamentale de l'ellipsométrie, aussi connue sous le nom d'équation de

Drude :

$$\rho = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad \text{Équation II-22}$$

avec Ψ et Δ les angles ellipsométriques ($0^\circ < \Psi < 90^\circ$ et $0^\circ < \Delta < 360^\circ$), caractéristiques de la surface étudiée, traduisant respectivement la modification de l'amplitude des composantes du champ électrique incident réfléchi sur l'échantillon et le déphasage introduit après réflexion entre les deux composantes de ce même champ. Dans le cas d'une couche mince homogène, les angles Ψ et Δ dépendent entre autres de l'angle d'incidence que fait la lumière incidente par rapport à la normale à l'échantillon, de la longueur d'onde de cette dernière, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche, voire d'autres inconnues dans le cas d'échantillons plus complexes comme des fractions volumiques, etc. Mis à part quelques cas simples (substrat, système monocouche...), l'accès direct aux grandeurs physiques de l'échantillon n'est pas possible à partir des angles ellipsométriques. Il est alors nécessaire d'élaborer des modèles physiques plus ou moins complexes suivant les systèmes étudiés.

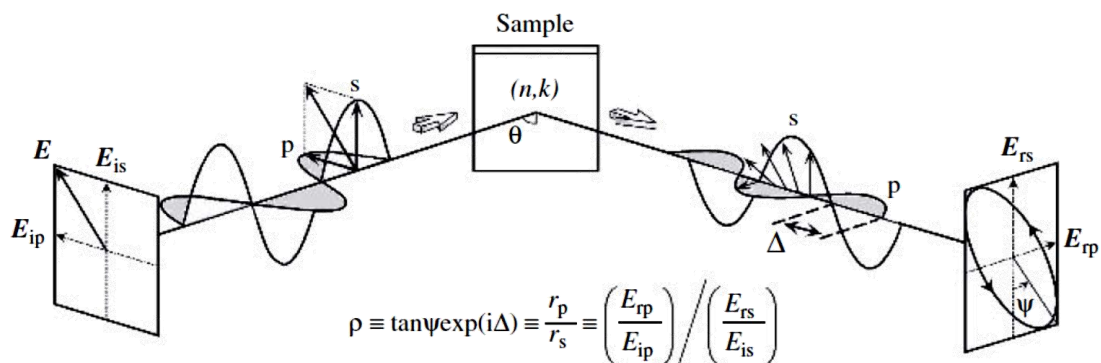


Figure II-29 : Plan d'incidence et composantes parallèle et perpendiculaire de la lumière incidente et réfléchie à la surface de l'échantillon, d'après Fujiwara¹²⁰

Pour analyser les échantillons, un ellipsomètre spectroscopique à modulateur de phase UVISEL a été utilisé. Cet ellipsomètre a été utilisé en collaboration avec la plateforme ellipsométrie du Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de l'Institut Jean Barriol basée à Metz. Le logiciel de modélisation permettant d'exploiter les données obtenues est DeltaPsi 2®. Le montage des différents éléments optiques de l'ellipsomètre UVISEL est présenté par la figure II-30. Il comprend :

- une source de lumière qui est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W
- un polariseur qui donne au faisceau incident sur l'échantillon une polarisation linéaire
- un modulateur photo-élastique (ou PEM pour Photo-Elastic Modulator) permettant de moduler la polarisation de la lumière. Le PEM est un barreau de silice auquel sont accolées des céramiques piézo-électriques vibrant à la fréquence de 50 kHz. Le barreau qui est isotrope à l'équilibre est caractérisé par un indice n_0 . Il devient biréfringent lorsqu'une contrainte uniaxiale selon un axe n_1 est appliquée. Cette fréquence de résonance très élevée permet au modulateur photo-élastique de réaliser des acquisitions très rapides
- un analyseur qui analyse l'état de polarisation du faisceau réfléchi par l'échantillon est situé après le PEM
- un système de détection qui comprend le monochromateur et deux détecteurs. À l'aide de ces deux réseaux, le monochromateur permet de balayer une gamme d'énergie allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les deux détecteurs employés sont un photomultiplicateur et une photodiode de type InGaAs

Le photomultiplicateur détecte un signal lumineux périodique $S(t)$ sous la forme d'une série de Fourier¹²¹ :

$$S(t) = S_0 + S_1 \sin \omega t + S_2 \sin \omega t + \dots \quad \text{Équation II-23}$$

À l'aide du formalisme de Jones, il est possible de montrer que l'intensité lumineuse $I_d(t)$ reçue par le détecteur est égale au carré du champ électrique :

$$I_d(t) = |E|^2 = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \sin \delta(t) + \dots \quad \text{Équation II-24}$$

où $\delta(t) = K \cdot \sin(\omega t)$ est le déphasage dû au modulateur photo-élastique. L'amplitude du déphasage est donnée par le facteur K défini par $K = \frac{2\pi d(n_1 - n_0)}{\lambda_1}$ où d est l'épaisseur du barreau de silice. Une identification des deux équations précédentes permet de déterminer les amplitudes I_0 , I_s et I_c de l'intensité lumineuse.

Ainsi I_0 , I_s et I_c s'expriment en fonction des angles ellipsométriques Ψ et Δ ainsi que des positions du polariseur, du modulateur et de l'analyseur données respectivement par les angles P , M et A à travers les équations :

- $I_0 = 1 - \cos^2\Psi \cdot \cos^2 2A + \cos^2(P - M) \cdot \cos^2 M (\cos^2 2A - \cos^2 \Psi)$ Équation II-25

- $+ \cos^2(P - M) \cdot \sin^2 2A \cdot \sin^2 M \cdot \sin^2 \Psi \cdot \cos \Delta$

- $I_s = \sin^2(P - M) \cdot \sin^2 2A \cdot \sin^2 \Psi \cdot \sin \Delta$ Équation II-26

- $I_c = \sin^2(P - M) \cdot [\sin^2 M (\cos^2 \Psi - \cos^2 2A) + \sin^2 2A \cdot \cos^2 M \cdot \sin^2 \Psi \cdot \cos \Delta]$ Équation II-27

Les mesures sont effectuées en configuration dite II ($P - M = 45^\circ$; $M = 0^\circ, 90^\circ$) pour laquelle nous avons :

$$I_s = \sin(2\Psi) \cdot \sin(\Delta)$$
 Équation II-28

$$I_c = \sin(2\Psi) \cdot \cos(\Delta)$$
 Équation II-29

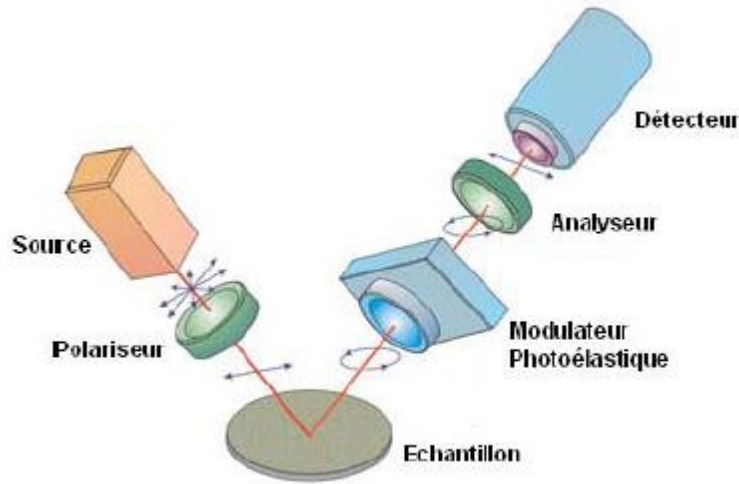


Figure II-30 : Schéma représentant les principaux éléments de l'ellipsomètre UVISEL (HORIBA JOBIN YVON)

Dans le cas de films minces homogènes semi-conducteurs, plusieurs modèles de fonctions diélectriques ou formules de dispersion tels que ceux de Lorentz, de Tauc-Lorentz, d'Adachi et de Forouhi-Bloomer (FB) sont utilisés afin d'extraire les paramètres optiques. Ce dernier modèle, $FB^{122,123}$, a été utilisé dans notre étude sur des films minces de WO_3 .

Une formule de dispersion est un ensemble de deux équations paramétrables qui traduit l'expression analytique de la dépendance énergétique (ou fréquentielle) des fonctions optiques $[n(E), k(E)]$ et diélectriques $[\epsilon_r(E), \epsilon_i(E)]$ liées entre elles par :

$$E = N^2 = \epsilon_r + j.\epsilon_i \quad \text{Équation II-30}$$

où $\epsilon_r = n^2 - k^2$ et $\epsilon_i = 2nk$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

La formule de dispersion de Forouhi-Bloomer utilisée est décrite par 5 paramètres¹²¹ :

1. **A** (sans unité) : qui est relié à l'amplitude du pic d'absorption
2. **B** (en eV) : **B/2** représente approximativement l'énergie où se produit le pic d'absorption. Lorsque ce paramètre augmente, le pic d'absorption est décalé vers les énergies croissantes
3. **C** (en eV²) qui est le terme d'élargissement du pic d'absorption
4. **Eg** (en eV) qui est l'énergie de gap fondamental du matériau
5. ϵ_∞ ($\emptyset$) qui est la constante diélectrique haute-fréquence. Ce paramètre agit uniquement sur la partie réelle de la fonction diélectrique et il est supérieur à l'unité.

Dans ce modèle, les expressions du coefficient d'extinction k et de l'indice de réfraction n sont les suivantes¹²³ :

$$k_{FB}(E) = \frac{A.(E-Eg)^2}{E^2 - B.E + C} \cdot H(E - Eg) \quad \text{Équation II-31}$$

où : A, B, C et Eg sont les paramètres ajustables du modèle décrits ci-dessus et $H(E - Eg)$ est la distribution de Heaviside définie par $H(E - Eg) = 0$ lorsque $E < Eg$ et 1 lorsque $E \geq Eg$. Pour calculer l'indice de réfraction, Forouhi et Bloomer ont recours à une transformée de Hilbert qui s'écrit sous la forme :

$$n_{FB}(E) - n(\infty) = \frac{1}{\pi} \cdot P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{k(E') - k(\infty)}{E' - E} \cdot dE' \quad \text{Équation II-32}$$

Ainsi, pour un matériau diélectrique ou semiconducteur amorphe, l'indice de réfraction du modèle de Forouhi-Bloomer possède la dépendance énergétique suivante :

$$n_{FB}(E) = \sqrt{\epsilon_\infty} \frac{B_0.E + C_0}{E^2 - B.E + C} \quad \text{Équation II-33}$$

Où : $B_0 = A/Q \cdot (-B^2/2 + B.Eg - Eg^2 + C)$

$C_0 = A/Q \cdot [(Eg^2 + C).B/2 - 2.Eg.C]$

$$Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2}$$

Les analyses réalisées dans ces travaux ont pour but de confirmer les propriétés optiques observées pour les films de WO_3 insérés par voie électrochimique.

Cependant, les indices des états colorés et transparents (décolorés) obtenus s'inscrivent également dans un second objectif. Ils doivent servir de référence à un suivi dynamique des propriétés optiques d'un film d'oxyde de tungstène WO_3 subissant des cycles voltampérométriques d'intercalation de cations.

Partie C : Présentation des techniques d'analyses électrochimiques utilisées

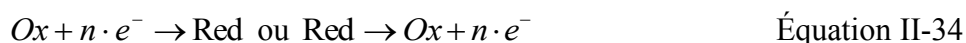
Cette sous-partie présente les techniques électrochimiques utilisées dans le chapitre 4 pour analyser l'intercalation réversible de cations dans les films électrochromes WO_3 et la couche de Na_xWO_y . Nous présentons tout d'abord la réaction mise en jeu avant de décrire les principes et mise en œuvre de la voltampérométrie, de la chronoampérométrie puis de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

I. Réactions d'oxydoréduction

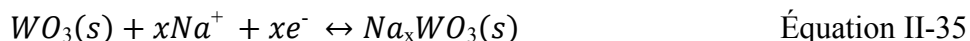
Lors des réactions électrochimiques, deux phénomènes se produisent :

- Un échange de charges électriques à travers l'interface électrode (film)-électrolyte (solution)
- Un mouvement de matière (cations Na^+) ionique dû à l'influence du champ électrique établi dans les différentes électrodes

Celles-ci sont régies par la réaction électrochimique d'oxydo-réduction suivante :



Notre étude porte sur le système électrochrome de l'oxyde de tungstène WO_3 lors de l'intercalation de cations de sodium. Celle-ci provoque une réduction ou une oxydation du trioxyde de tungstène WO_3 , réactions correspondant respectivement à l'insertion ou la désinsertion de cations de sodium. La réaction d'oxydoréduction ainsi engagée dans nos analyses est donc la suivante :



II. Procédé expérimental

Des analyses électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de la marque BioLogic, modèle VSP, couplé au logiciel EC-Lab pour l'enregistrement et le traitement des données. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est appelé montage à trois électrodes. Il se compose d'une cellule électrochimique contenant un électrolyte liquide conducteur dans lequel sont immergées trois électrodes (figure II-31). L'électrode de référence est de type AgCl/Ag de marque Bioblock, (éventuellement munie d'un pont salin rempli de KNO_3 pour éviter la pollution de l'électrolyte par les chlorures). La contre-électrode est une électrode à plaque de platine ($S \approx 1 \text{ cm}^2$) de marque Metrohm. Enfin, l'électrode de travail ($S \approx 2 \text{ cm}^2$) est le film à tester que nous avons synthétisé sur un substrat (commercial) constitué d'un film mince d'ITO conducteur électronique déposé sur du verre ou un bicouche constitué du même film revêtu d'un électrolyte solide de type NaSICON. Les électrolytes utilisés, une solution aqueuse de sulfate de sodium Na_2SO_4 0,1M servant de source de cations Na^+ ou un liquide ionique de type BePipTFSI, ne sont pas agités (régime de diffusion non stationnaire). Les expérimentations s'effectuent à température ambiante.

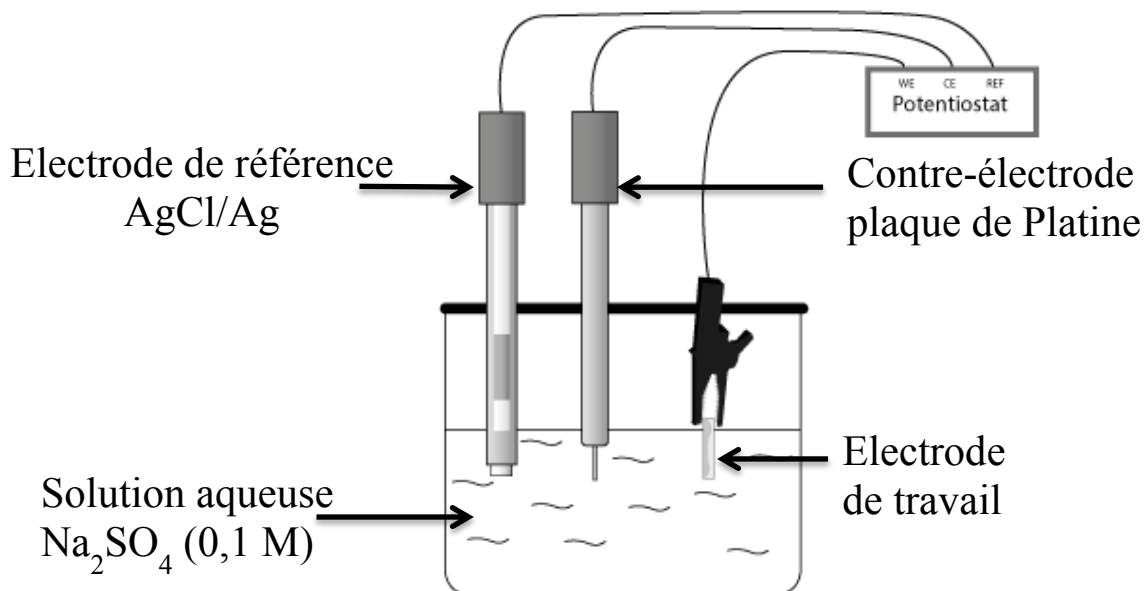
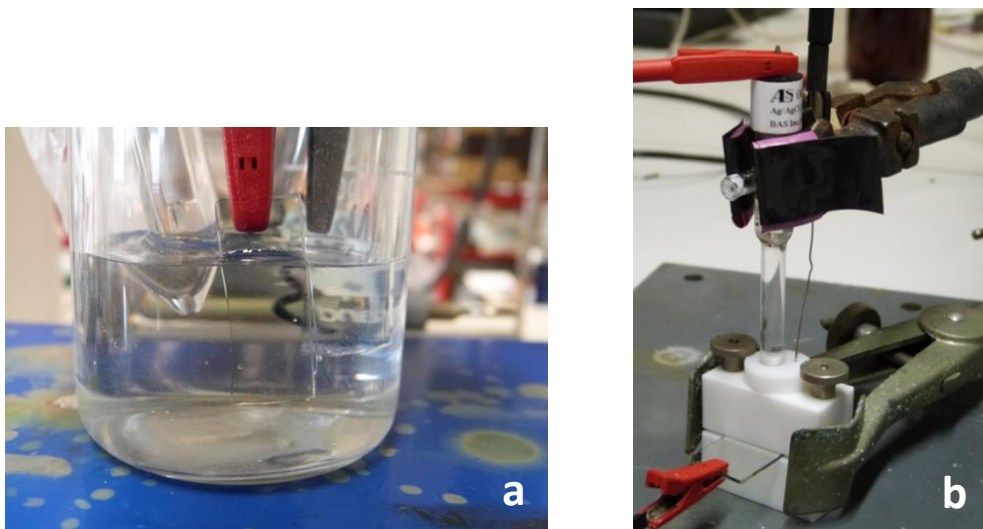


Figure II-31 : Schéma de la cellule à 3 électrodes utilisé pour les analyses électrochimiques

Différentes configurations de cellules électrochimiques ont été utilisées au cours de ces travaux. La cellule qui a servi initialement est dite « fermée » (figure II-32b). Elle possède l'avantage d'être petite et donc d'avoir un faible volume de solution d'électrolyte mais également de posséder une surface de contact bien définie par un joint de 1 cm de diamètre. En revanche, elle rend impossible l'observation d'un changement de couleur à l'œil nu. Il a ainsi été décidé d'utiliser une cellule « ouverte » (figure II-32a), utilisant un bécher comme contenant, pour observer l'éventuelle coloration du film. Cette seconde cellule contient un volume plus important de solution liquide, 30 cm³ ou plus, et permet de réaliser les analyses sur de plus grandes surfaces.



Figures II-32 : Photographies des cellules « ouverte » (a) et « fermée » (b)

III. La voltampérométrie linéaire et cyclique (CV)

Chaque étude du comportement électrochimique d'intercalation a été initiée par une étude analytique suivant une méthodologie expérimentale désignée par l'appellation de voltammétrie ou voltampérométrie. Celle-ci consiste à déterminer la variation du courant d'électrolyse à une électrode en fonction d'un balayage en potentiel^{124,125}. Un signal triangulaire de tension ($U = f(t)$) (figure II-33) est appliqué sur un intervalle de potentiel défini entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La pente de ce signal définit la vitesse de balayage du cyclage.

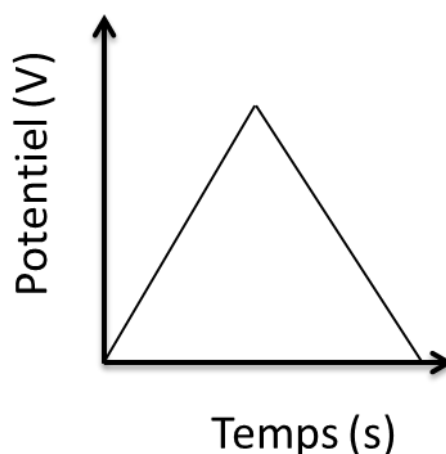


Figure II-33 : Forme du potentiel lors d'une analyse en voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie peut être utilisée de façon cyclique (CV) afin d'observer l'évolution du phénomène d'intercalation de cations au cours du temps par variation du courant i ou de la densité de courant j en fonction du potentiel appliqué. La figure II-34, relative à la courbe réponse, représente un cycle voltampérométrique ($j = f(V)$) permettant de suivre la variation de la densité de courant j circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode dans l'intervalle de potentiel balayé. L'apparition de signaux sous forme de pics, E_{pa} et E_{pc} , est caractéristique de réactions d'oxydation et de réduction se produisant dans le matériau.

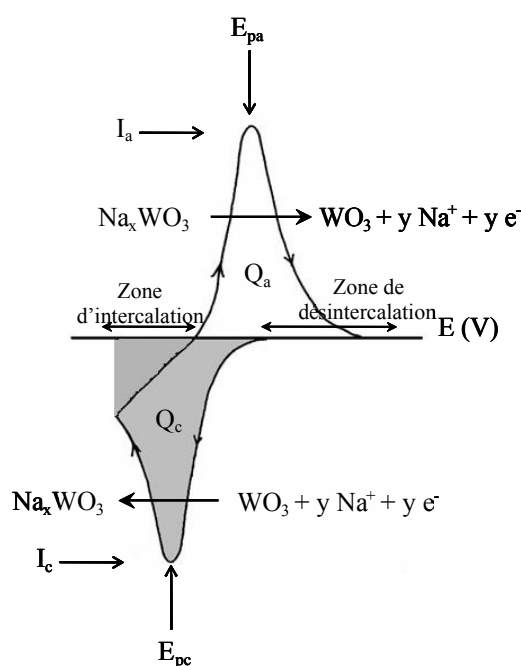


Figure II-34 : Allure schématique des courbes intensité – potentiel lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique pour un système classique RedOx⁹

Cette méthode à balayage cyclique qui s'avère être la méthode électrochimique la plus largement utilisée permet d'observer le comportement électrochimique du matériau, c'est-à-dire l'apparition et la disparition des phénomènes électrochimiques qui sont liées aux réactions d'oxydation dans la partie anodique ($j > 0$) ou aux réactions de réduction dans la partie cathodique de la courbe ($j < 0$). Dans notre cas, le pic cathodique E_{pc} reflète la réduction et la coloration d'un film de WO_3 par insertion de cations Na^+ . Le pic E_{pa} correspond à l'oxydation du film Na_xWO_3 obtenu et le retour à l'état transparent. Cette méthode se trouve être utile pour de nombreuses applications telles que la détermination du comportement réversible ou non d'un couple redox, du nombre d'électrons échangés lors de l'oxydation ou de la réduction, du coefficient de diffusion en utilisant l'équation de Randles-Sevcik¹²⁶⁻¹²⁸ :

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0 \cdot v^{1/2} \quad \text{Équation II-36}$$

avec D le coefficient de diffusion en cm^2/s , C_0 la concentration des ions actifs en mol/cm^3 (Na^+ dans notre cas), v la vitesse de balayage en mV/s , i_p l'intensité maximale de pic en mA du cycle voltampérométrique étudié et n le nombre d'électrons prenant part au processus électrochimique. Certaines valeurs peuvent être directement déduites du voltampérogramme obtenu telles que les quantités de charges insérées Q_{red} et désinsérées Q_{ox} ainsi que les potentiels de coloration et de décoloration du matériau. La possibilité de régler des paramètres tels que la vitesse de balayage permet également d'affiner la forme des pics d'insertion et de désinsertion.

Dans les oxydes électrochromes (EC), le coefficient d'insertion « x », qui correspond au taux de l'espèce M insérée/désinsérée lors des réactions d'oxydo-réduction, se calcule à partir de l'équation suivante :

$$Q = F \cdot n(EC) \cdot x \quad \text{Équation II-37}$$

où, $n(EC)$ est le nombre de moles du matériau électrochrome EC et F la constante de Faraday d'une valeur de 96485 C/mol . Typiquement, pour l'oxyde de tungstène, le coefficient d'insertion est compris entre $0 \leq x \leq 0,3$ ¹²⁹, soit une représentation de la forme réduite de l'oxyde de tungstène de type $M_{0,3}WO_3$.

Les voltampérogrammes permettent également de déterminer un coefficient de réversibilité, lequel est représenté par le rapport de la quantité de charges désinsérées (Q_{ox}) sur la quantité de chargées insérées (Q_{red}) lors d'un même cycle. Dans le cas où la valeur de ce rapport est inférieure à 1, la réversibilité est incomplète. Le suivi de ce coefficient permet de constater si le système est stable au cours du temps et ainsi de déterminer la « durée de vie » du matériau.

Dans le but de pouvoir suivre la modification des propriétés optiques du film étudié lors de d'insertion et la désinsertion de cations, une cellule électrochimique a été couplée à un spectrophotomètre selon le schéma présenté par la figure II-35.

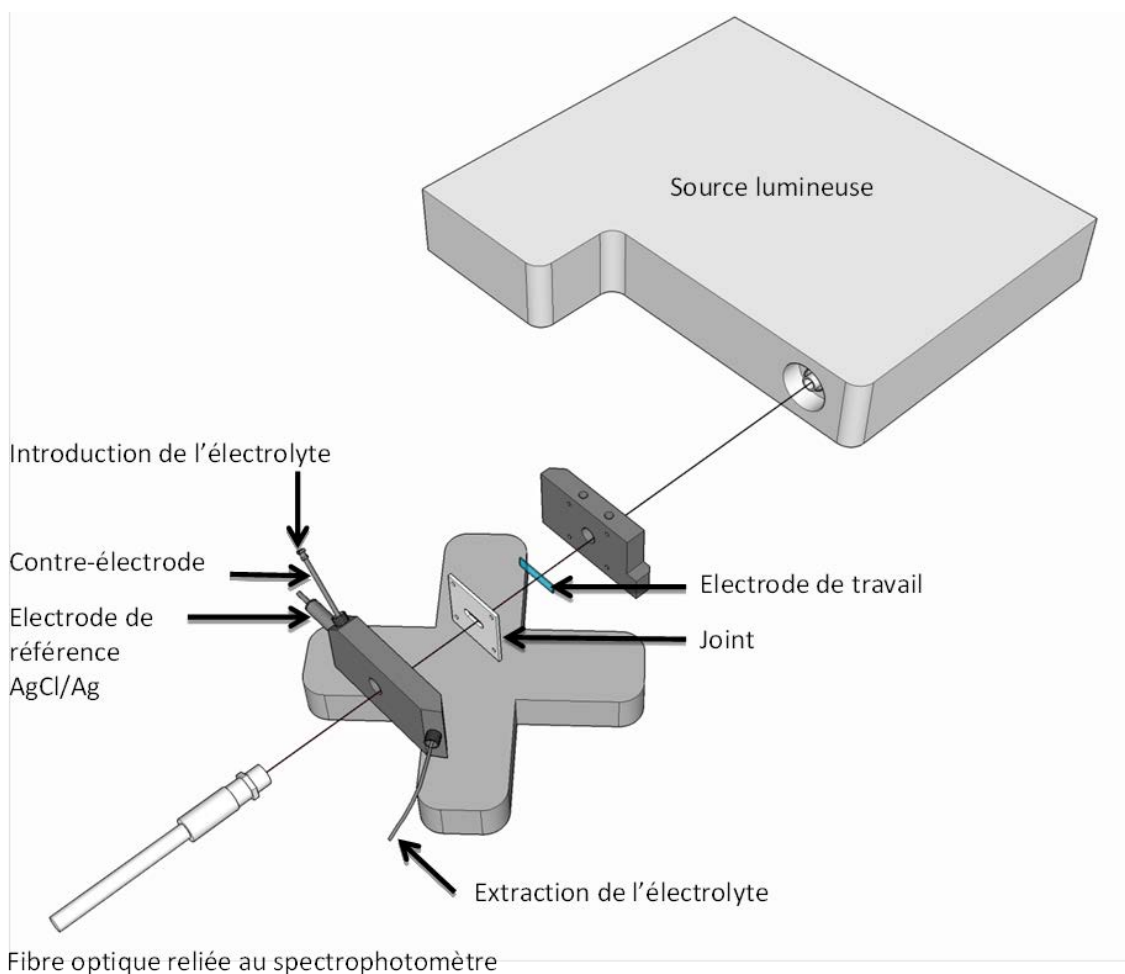


Figure II-35 : Schéma de la cellule électrochimique couplée à un spectrophotomètre

Le suivi optique in-situ de la transmittance au cours des cycles de voltampérométrie ou de chronoampérométrie a été réalisé par un spectrophotomètre BioLogic utilisant une cellule de très faible volume (environ 1 cm^3).

Ce couplage permet également de déterminer un contraste optique ΔT ainsi que des valeurs d'efficacité électrochromique η_{ox} et η_{red} et de remonter à l'efficacité coulombique CE, caractéristiques définies comme suit :

- $\Delta T = T_{\text{ox}} - T_{\text{red}}$ en %
- $\eta_{\text{ox}} = \log \Delta T / Q_{\text{ox}}$ et $\eta_{\text{red}} = \log \Delta T / Q_{\text{red}}$ en cm^2/C
- $\text{CE} = \eta_{\text{red}} / \eta_{\text{ox}}$

avec T_{ox} et T_{red} les transmittances et Q_{ox} et Q_{red} les quantités de charge insérées à l'état transparent et coloré.

IV. La chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie consiste à étudier l'évolution du courant en fonction du temps sous l'application d'un potentiel fixe (figure II-36). En effet, lorsqu'une différence de potentiel suffisante pour provoquer une réaction électrochimique est appliquée entre l'électrode de travail et celle de référence, la réponse en intensité va varier avec le temps. Ainsi, cela permet la détermination des temps de réponses et des quantités de charges lors des étapes de coloration (insertion) et de décoloration (désinsertion). Cette technique s'avère également être un outil utile pour déterminer le coefficient de diffusion par la méthode de Cottrell⁶⁴ en utilisant l'équation :

$$i = n.F.A.C.D^{1/2}/(\pi^{1/2}.t^{1/2}) \quad \text{Équation II-38}$$

avec D le coefficient de diffusion en cm^2/s , C la concentration de l'électrolyte en mol/cm^3 , n le nombre d'électrons transférés, A la surface de l'électrode de travail en cm^2 et F la constante de Faraday en C/mol). La représentation de Cottrell i vs $t^{-1/2}$ permet d'extraire un coefficient $n.F.A.C.(D/\pi)^{1/2}$ de cette équation, représentant la pente de la courbe obtenue. Le coefficient de diffusion D est calculé à partir de ce coefficient.

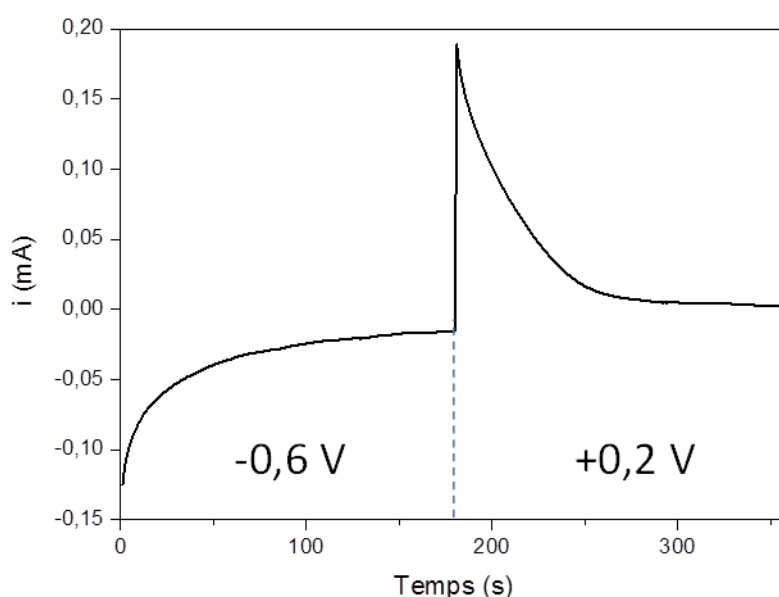


Figure II-36 : Allure générale d'un chronoampérogramme i (mA) vs t (s) - Application de deux potentiels ($-0,6$ et $+0,2$ V vs AgCl/Ag) pendant 90 secondes chacun sur un film mince de WO_3 dans une solution aqueuse Na_2SO_4 ($0,1$ M)

À partir de mesures en CA, il est également possible d'obtenir les temps de réponse pour la coloration ou la décoloration du film électrochrome. Le temps de réponse aussi appelé temps de commutation correspond au temps nécessaire pour que le courant d'intercalation (ou

de désintercalation) se stabilise et que la coloration (ou la décoloration) soit totale. Ce temps de réponse électrochimique est limité par le coefficient de diffusion qui dépend de l'organisation structurale du matériau (nature des sites, connexion des sites entre eux et degré d'ouverture) mais aussi de la compacité de la couche¹³⁰.

V. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIÉ)

Il s'agit d'une technique électrochimique non stationnaire qui consiste à analyser l'interface électrode-électrolyte et permet de déduire les paramètres cinétiques d'un système électrochimique. En effet, les phénomènes réactionnels sont différenciés par leur temps de relaxation : les réactions à l'interface (transferts de charge) sont généralement plus rapides que les phénomènes de transport en solution et en phase solide (diffusion). Le principe réside dans l'étude de la réponse en courant d'un système pendant l'imposition d'une perturbation de potentiel alternative sinusoïdale de fréquence variable. L'acquisition d'un spectre se fait souvent de la plus haute fréquence à la plus basse. Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme suivante :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Équation II-39}$$

avec ω , la pulsation ($\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence en Hz).

Dans le cas d'un système électrochimique, pour une faible amplitude du potentiel, la réponse en courant est de même fréquence mais présente un déphasage ϕ :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Équation II-40}$$

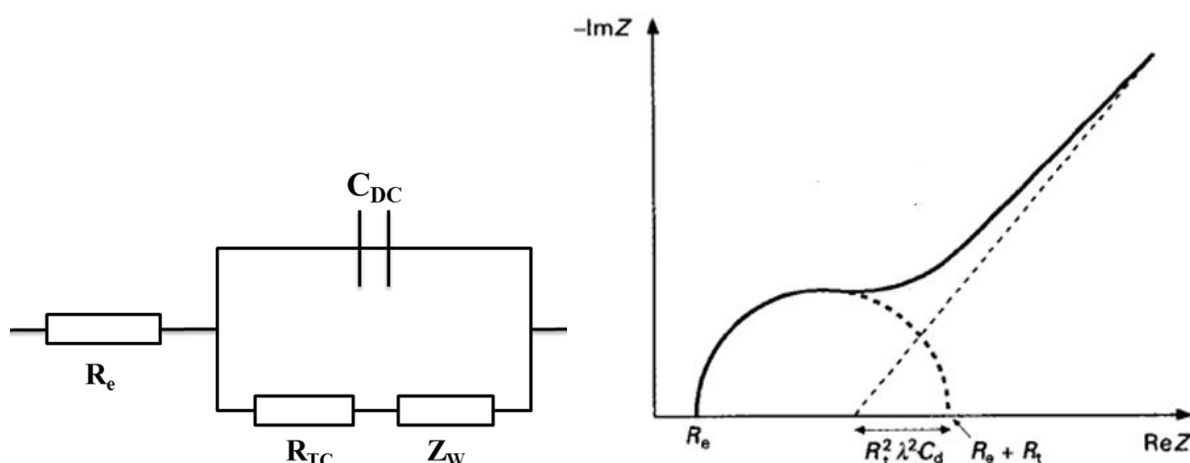
L'impédance est alors définie comme suit : $Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$ et est donc une fonction de la fréquence appliquée au système électrochimique. Dans le plan complexe, l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage ϕ . On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire.

$$Z = Z \text{ réelle} + j Z \text{ imaginaire} \quad \text{Équation II-41}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE).

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE est donnée dans l'annexe 2.

Dans le cas des systèmes électrochromes, le modèle réactionnel est le circuit équivalent de Randles (Figure II-37 gauche) car il tient compte de la diffusion des cations dans le processus électrochimique à basse fréquence. La réponse ainsi obtenue en fréquence du circuit est gouvernée par l'importance de l'impédance de la boucle capacitive (à haute fréquence), définie par la capacité de double couche C_{DC} et la résistance de transfert de charge R_{TC} , par rapport à l'impédance de Warburg Z_W (à basse fréquence). R_e représente la résistance de l'électrolyte.



Figures II-37 : (gauche) Circuit équivalent de Randles pour une réponse en fréquence d'un système électrochimique avec transfert de charge et diffusion des espèces électroactives – (droite) Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas de la diffusion semi-infinie¹³¹

Les représentations graphiques sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie réelle en fonction de la partie imaginaire : $Z_{\text{réel}} = f(-Z_{\text{imaginaire}})$) (figure II-37 droite) sont composées de deux parties distinctes: la première est un demi-cercle alors que la seconde est une droite de pente 45°. La réponse en fréquence du circuit est gouvernée par la relative importance de la résistance de transfert de charge par rapport à l'impédance de Warburg. La partie basse fréquence est gouvernée par l'impédance de Warburg alors que, à haute fréquence, celle-ci est négligeable et seuls les phénomènes de transfert de charge et de capacité de double couche interviennent.

Les paramètres du circuit équivalent peuvent être déduits des caractéristiques géométriques des spectres. Le prolongement du demi-cercle coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspondant à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées (à gauche), le point d'intersection avec l'axe des abscisses donne la résistance de la solution R_e . Aux fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme $R_e + R_{TC}$. Le rayon du demi-

cercle vaut ainsi la moitié de la résistance de transfert de charge. Le point situé au sommet du cercle est défini comme étant la pulsation caractéristique (ω_C , l'inverse de la constante de temps) $\omega_C = 1/C_{DC}R_{TC}$. La droite caractérise le comportement diffusionnel des espèces électroactives.

Deux cas peuvent être envisagés dans le solide, soit une diffusion semi-infinie soit une diffusion finie. Dans le premier cas, l'impédance Z extraite des lois de Fick peut s'exprimer de la façon suivante :

$$|Z| = \left| \frac{V_m \left(\frac{dE}{dx} \right)}{n \cdot \sqrt{D} \cdot S \cdot F} \cdot \sqrt{\omega} \right| \quad \text{Équation II-42}$$

avec :

- V_m le volume molaire de M_xWO_3
- dE/dx la variation de la stœchiométrie de l'espèce M à l'interface électrode-électrolyte lors de l'application d'un potentiel
- S la surface de l'échantillon
- F la constante de Faraday valant 96485 C
- ω la pulsation équivalent à $2\pi f$ en rad/s avec f la fréquence en Hz
- D le coefficient de diffusion de l'espèce M

Comme l'expression générale de Z conduit à $|Z| = \left| \frac{A}{\sqrt{2\omega}} \right|$ avec A étant le préfacteur de Warburg (en $\Omega \cdot s^{-1/2}$) dans le cas de la diffusion en phase solide^{132,133}, on obtient :

$$|A| = \left| \frac{V_m \left(\frac{dE}{dx} \right)}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sqrt{D} \cdot S \cdot F} \right| \quad \text{Équation II-43}$$

Ainsi, la représentation graphique de la diffusion dans un diagramme de Nyquist est une droite inclinée d'un angle de 45° par rapport à l'axe des abscisses $Z_{réel}$ (figure II-37 droite). Si l'échantillon est connu (surface, volume molaire et courbe de titration), le coefficient de diffusion des espèces insérées peut être déterminé.

Chapitre 3 : Synthèse et propriétés physiques de films minces WO_3 et Na_xWO_y

Introduction

Le trioxyde de tungstène WO_3 est un semi-conducteur connu et grandement utilisé pour son effet électrochrome. Il présente des propriétés intéressantes pour des applications dans plusieurs technologies importantes telles que les « smart windows », les rétroviseurs anti-éblouissement, les capteurs de gaz, en tant que photo-catalyseur pour différentes réactions chimiques et en tant que cellule photo-électrochimique pour la conversion d'énergie solaire. WO_3 est facilement réductible. Ses propriétés physiques, notamment optiques et électriques, peuvent être modifiées en fonction de la sous-stœchiométrie en oxygène. Même si plusieurs modèles tentant d'expliquer le lien entre cette sous-stœchiométrie et les propriétés optiques et électriques ont été proposés, ils ne permettent pas de rendre compte de façon tout à fait satisfaisante des effets observés. Par ailleurs, des données expérimentales manquent pour bien mettre en évidence ces relations, notamment concernant les films minces. L'oxyde de tungstène WO_3 , existe sous plusieurs formes allotropiques à l'état cristallisé dans une gamme étroite autour de la température ambiante et de la pression atmosphérique. En fonction des conditions de synthèse, les films minces produits par pulvérisation cathodique peuvent se présenter sous diverses formes cristallines ou à l'état amorphe à l'échelle de la diffraction des rayons X ou de la diffraction électronique. Toutefois, sauf à utiliser des procédures de modélisation complexes, ces techniques s'avèrent généralement inefficaces pour déterminer la structure locale des films très finement nanocristallisés ou amorphes. La première partie de ce chapitre vise à apporter de nouvelles connaissances sur la relation entre la composition et la structure locale, d'une part, et les propriétés optiques et électriques, d'autre part, des films d'oxyde de tungstène WO_3 nanocristallins ou amorphes synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive. La suite de ce chapitre s'intéresse à la synthèse, à partir d'une cible métallique ou par co-pulvérisation entre une cible métallique et une cible céramique, et à la caractérisation de films minces Na_xWO_y nanocristallins ou amorphes. L'influence de la teneur en sodium sur les propriétés optiques, électriques et structurales sera étudiée et comparée avec les bronzes de tungstène Na_xWO_3 généralement présentés dans la littérature.

Partie A : Synthèse et propriétés physiques de films minces d'oxyde de tungstène WO₃

I. Influence de la teneur en oxygène sur les propriétés des films bruts d'élaboration

I.1. Conditions de synthèse

La synthèse de WO₃ sous forme de films minces a été étudiée et maîtrisée lors de travaux précédents au sein de l'équipe en portant un intérêt particulier à la relation entre la morphologie des films et leur capacité à se colorer. Il a été montré qu'une bonne capacité des films à insérer réversiblement des ions et à se colorer de manière réversible nécessite une morphologie ouverte obtenue en synthétisant à haute pression des films WO₃ amorphes à l'échelle de la diffraction des rayons X¹³⁴. Le comportement optique en cours de cyclage électrochimique montrait également une grande sensibilité à la teneur en oxygène dans la phase gazeuse utilisée pendant la synthèse. Toutefois, il s'agissait d'une étude préliminaire qui ne permettait pas d'identifier l'origine de ces modifications. Dans cette partie, nous proposons une étude détaillée de l'évolution des propriétés optiques et de la conductivité électronique de films de WO₃ en fonction du débit d'oxygène et proposons également une analyse de la structure électronique. Les paramètres de synthèse utilisés pour les films étudiés dans cette partie sont regroupés dans le tableau III-1.

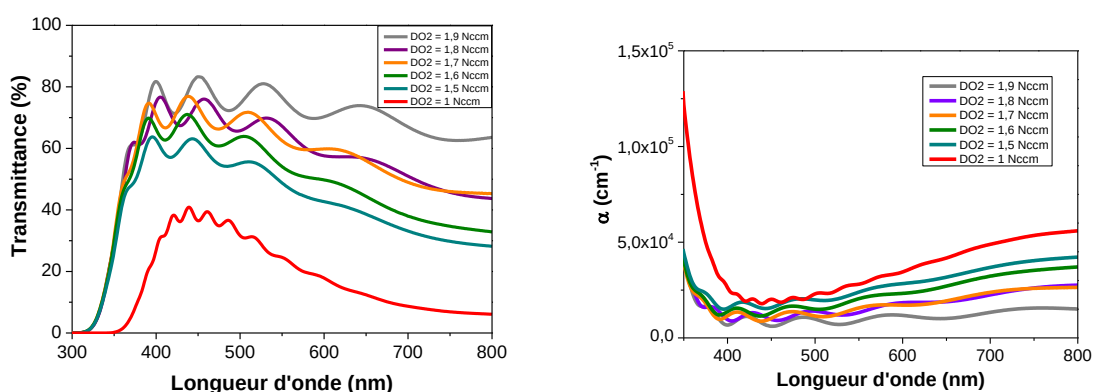
Courant (mA)	200
Distance Dts (mm)	100
Distance Dsa (mm)	75 ± 5
Débit d'Argon (Nccm)	85
Débit d'Oxygène (Nccm)	1-1,9
Pression de travail (Pa)	≈ 4,5

Tableau III-1 : Paramètres de synthèse des films d'oxyde de tungstène WO₃

La teneur en oxygène contenue dans les films électrochromes a été réglée directement lors de la synthèse par l'intermédiaire du débit d'oxygène (donc de la pression partielle d'oxygène) introduit dans la chambre de dépôt. Pour obtenir une pression totale de travail proche de 4,5 Pa, un débit d'Argon de 85 Nccm a été introduit dans l'enceinte.

I.2. Propriétés optiques des films synthétisés

Après une étude sur une large gamme de débits d'oxygène, il a été établi qu'une gamme plus restreinte allant de 1,5 Nccm à 1,9 Nccm est suffisante pour observer la variation de propriétés optiques des films WO_3 entre un comportement légèrement absorbant (1,5 Nccm) et transparent (1,9 Nccm). Nous présentons néanmoins certains résultats liés à la synthèse d'un film plus absorbant, de coloration bleue prononcée, synthétisé avec un plus faible débit d'oxygène (1 Nccm). La figure III-1 gauche montre l'évolution de la transmittance de ces films dans le domaine de l'UV-Visible pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm. Nous observons une diminution progressive de la transmittance dans le domaine visible, plus prononcée vers les grandes longueurs d'onde lorsque le débit d'oxygène diminue. Le bord d'absorption est stable dans la gamme 1,5 - 1,9 Nccm des débits d'oxygène, mais est décalé vers les grandes longueurs d'onde pour le plus faible débit d'oxygène.

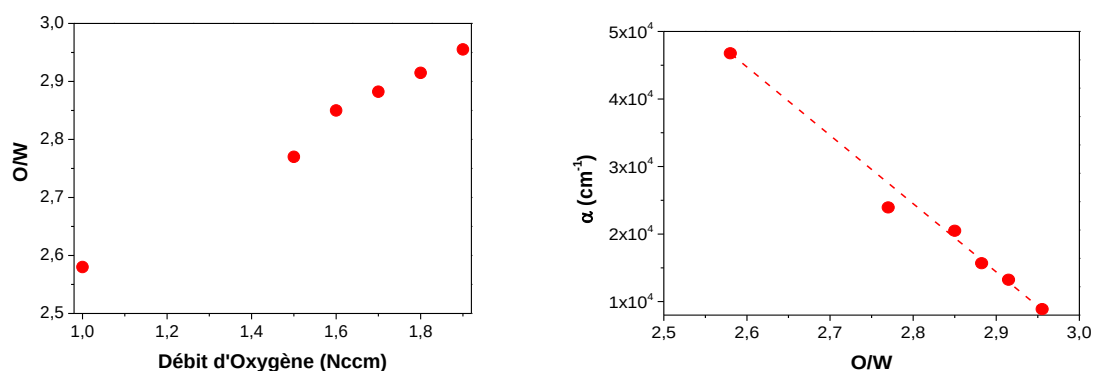


Figures III-1 : (gauche) Évolution de la transmittance optique des films de WO_3 dans le UV et le visible pour différents débits d'oxygène (droite) Évolution du coefficient d'absorption α correspondant

À partir de ces courbes de transmittance, il est possible d'extraire l'évolution du coefficient d'absorption α et la valeur du gap optique de chacun des films synthétisés en suivant la méthodologie décrite dans le chapitre 2. La figure III-1 droite montre l'évolution du

coefficient d'absorption dans le visible pour les différentes valeurs de débits d'oxygène utilisés. Comme évoqué dans le premier chapitre, la sous-stœchiométrie des films est associée à la création de lacunes d'oxygène. Selon la plupart des modèles qui tentent d'expliquer l'origine de la couleur de WO_3 sous-stœchiométrique, l'augmentation de la densité de lacunes, entraîne l'apparition d'états de valence W^{5+} (voire W^{4+}) et des transitions interbandes (de W^{6+} à W^{5+}) engendrant un processus d'absorption plus marqué. En accord avec l'hypothèse d'une absorption régulée par la sous-stœchiométrie en oxygène, le coefficient d'absorption α est plus élevé pour de faibles valeurs de débit d'oxygène. On remarque également que l'absorption augmente avec la longueur d'onde dans la gamme sondée. À partir de ces résultats, nous pouvons supposer que les films synthétisés sont sous-stœchiométriques en oxygène.

L'évolution du rapport des concentrations atomiques O/W avec le débit d'oxygène mesuré par EDS dans un MEB puis calibré avec des mesures EDS effectuées au sein d'un MET est montrée sur la figure III-2 gauche. Même si cette calibration permet de s'approcher des valeurs réelles de composition du fait d'une moindre influence des phénomènes d'absorption dans une lame mince qu'au sein de la poire d'interaction de l'échantillon massif mesuré par MEB, une légère surestimation de la teneur en oxygène est probable. Le rapport O/W mesuré est inférieur à 3 pour l'ensemble des conditions de synthèse, en accord avec la sous-stœchiométrie supposée à partir des mesures optiques. Ainsi, la formule chimique des films d'oxyde de tungstène synthétisés peut être identifiée à $\text{WO}_{3-\delta}$ avec la valeur de δ qui définit le degré de sous-stœchiométrie. L'évolution observée avec le débit d'oxygène indique qu'il est possible de régler la valeur de x par ce paramètre.



Figures III-2 : (gauche) Évolution de la stœchiométrie en oxygène des films $\text{WO}_{3-\delta}$ en fonction du débit utilisé lors de leur synthèse (droite) Évolution du coefficient d'absorption α en fonction du ratio O/W à une longueur d'onde de 550 nm

Les valeurs du ratio O/W se situent entre 2,77 et 2,95 pour des débits supérieurs à 1,5 Nccm, correspondant à des transmittances relativement élevées dans le visible avec une absorption non négligeable et croissante lorsque la valeur de δ augmente. Ce ratio est bien plus faible (2,58) pour l'échantillon très absorbant déposé avec le débit d'oxygène de 1cc. Par ailleurs, Il est intéressant de noter qu'il suit une évolution linéaire avec le débit d'oxygène, ce qui dénote la linéarité du procédé de pulvérisation cathodique réactive dans le cadre des conditions de synthèse testées. L'évolution du coefficient d'absorption α en fonction de ce ratio O/W a également été tracée à une longueur d'onde de 550 nm (figure III-2 droite) pour représenter cette modification des propriétés optiques avec la sous-stœchiométrie en oxygène des films. Le coefficient d'absorption α augmente de façon linéaire avec δ (figure III-3) selon l'expression :

$$\alpha = 4105,33 + 99113,13.\delta \quad \text{Équation III-1}$$

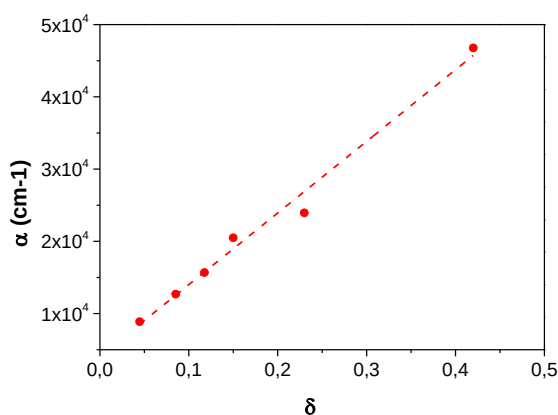


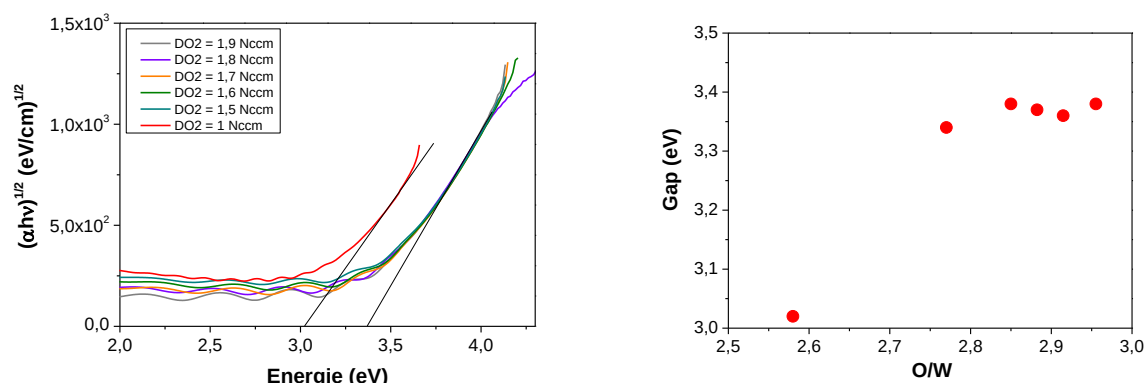
Figure III-32 : Évolution du coefficient d'absorption α avec la sous-stœchiométrie δ

Ceci est en contradiction avec certaines affirmations de la littérature tendant à indiquer une absence de phénomène d'absorption spécifique à la sous-stœchiométrie pour des valeurs de δ inférieures à 0,3 dans des films amorphes bruts d'élaboration¹³⁵. Toutefois, les études servant de référence à de telles affirmations, soit ne présentent pas de mesures optiques permettant de tirer cette conclusion¹³⁶ soit révèlent un phénomène d'absorption autour de 1,3 eV³. Nos résultats indiquent qu'un mécanisme de coloration peut être activé même pour de faibles valeurs de δ .

La figure III-4 gauche permet d'extraire les valeurs de gap optique de chaque film selon la méthode de Tauc appliquée au semiconducteurs à gap indirect, présentée dans le second chapitre, et l'équation :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu) \quad \text{Équation III-2}$$

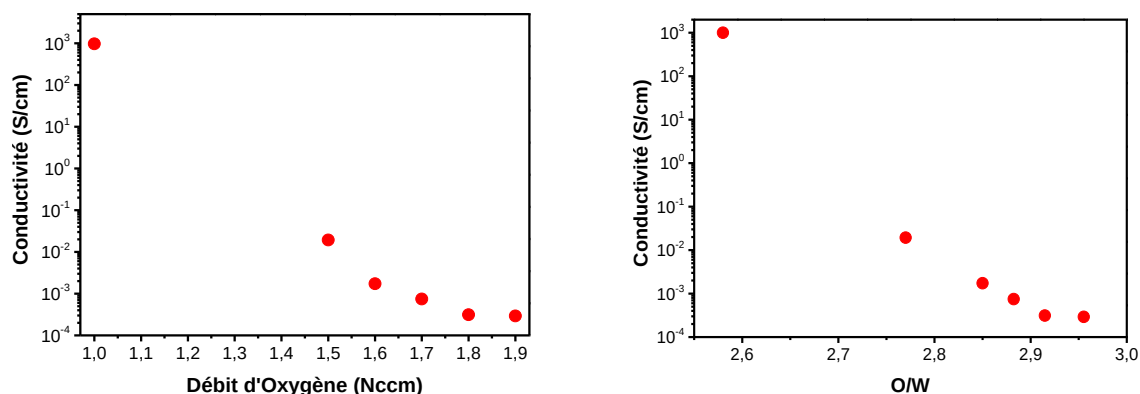
L'extrapolation de chacune des courbes donne la valeur du gap optique. On constate aisément que cette valeur ne diffère pas (ou peu) dans la gamme 1,5 - 1,9 Nccm malgré une variation de la teneur en oxygène utilisée lors de la synthèse (figure III-4 droite). On obtient un gap optique ayant une valeur variant entre 3,34 et 3,38 eV pour les films synthétisés avec un débit d'oxygène compris entre 1,5 et 1,9 Nccm. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs comprises entre 2,6 et 3 eV reportées dans la littérature pour des films WO₃ nanocristallisés^{19,137,138} mais sont en accord avec une structure amorphe des revêtements³³ ou très finement nanocristallisée¹³⁹. L'augmentation du gap lié à la structure amorphe peut s'expliquer par un effet de confinement quantique des électrons et de frustration de l'élargissement de bande induit par une rupture des chaines d'atomes -W-O-W- en comparaison de l'état cristallisé^{2,12,33}. En revanche, conformément au décalage du bord d'absorption observé sur la figure 1, on obtient une valeur de gap plus faible (3,02 eV) pour le film synthétisé avec un débit d'oxygène de 1 Nccm ($\delta = 2,58$). Ceci est cohérent avec les modélisations de Migas et al.¹², qui montrent que l'introduction de lacunes dans la structure de WO₃ monoclinique diminue la valeur du gap optique d'environ 0,5 eV.



Figures III-4 : $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ et tracé extrapolation de la partie linéaire permettant la détermination du gap optique (gauche) Évolution du gap optique des films de trioxyde de tungstène en fonction du ratio O/W (droite)

I.3. Propriétés de conduction électronique des films synthétisés

Les propriétés optiques et électriques étant généralement liées dans les semi-conducteurs, il est intéressant d'étudier l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de conduction électronique. Le modèle auquel il est généralement fait référence pour expliquer ce comportement implique le saut d'électrons entre les états W^{5+} et W^{6+} , la concentration d'ions dans l'état 5+ gérant la conductivité. Les mesures réalisées par Georg et al.¹⁴⁰ semblent indiquer qu'il n'existe pas de relation simple entre le phénomène de coloration et la conductivité des films de WO_3 . Les figures III-5 gauche et droite présentent l'évolution de la conductivité respectivement avec le débit d'oxygène et avec le rapport O/W. Nous observons que la conductivité peut être réglée dans une large gamme par l'intermédiaire du débit d'oxygène et du rapport O/W. Pour une utilisation en tant que couche électrochrome, le matériau synthétisé doit être conducteur mixte, c'est à dire à la fois conducteur ionique et conducteur électronique. Les valeurs de conductivité électronique, mesurées à l'aide de la méthode dite « 4 pointes » se situent entre $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la gamme de débits d'oxygène 1,5 à 1,9 Nccm correspondant à des films de transmittance relativement élevée dans le visible. Ces valeurs étant supérieures au minimum de conduction électronique requis ($\sigma = 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$)¹⁷ pour qu'un matériau puisse être utilisé comme conducteur mixte au sein d'un système électrochrome, ces films sont des candidats intéressants pour une utilisation ultérieure au sein de tels systèmes. Le film synthétisé à 1 Nccm est trop absorbant pour cette application mais pourrait s'avérer utile dans d'autres domaines. Par ailleurs, le contrôle de la sous-stœchiométrie et de la densité de lacunes d'oxygène dans les films $WO_{3-\delta}$ agissant comme collecteur de trous est un challenge actuel pour la réalisation de cellules photovoltaïques basées sur des hétérojonctions silicium amorphe/silicium cristallin¹⁴¹.



Figures III-5 : Évolution de la conductivité électronique des films de trioxyde de tungstène en fonction du débit d'oxygène (gauche) et en fonction du rapport O/W (droite)

La figure III-6 représente les mêmes données en fonction de δ . La conductivité évolue de façon monotone et progressive avec la sous-stœchiométrie. Toutefois, l'évolution n'est pas linéaire avec la sous-stœchiométrie.

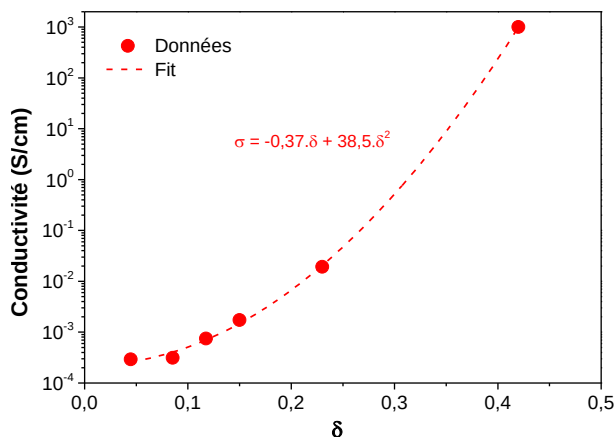


Figure III-6 : Évolution de la conductivité électronique avec la sous-stœchiométrie δ

Les données sont très bien modélisées par une évolution parabolique de la conductivité en y ajoutant une légère composante linéaire quasi négligeable, selon l'expression :

$$\sigma = -0,37.\delta + 38,5.\delta^2 \quad \text{Équation III-3}$$

Ceci n'est pas cohérent avec une conductivité gérée essentiellement par la densité de lacunes d'oxygène. Gillet et al.¹⁴² ont obtenu des résultats similaires en mesurant sous différentes pressions partielles d'oxygène la conductivité de films de WO_3 de structure monoclinique. Ils ont constaté une diminution importante de l'énergie d'activation du phénomène de conduction lorsque la conductivité est élevée à température ambiante. Une explication probable de ce résultat, également applicable aux nôtres, est la suivante : à faible concentration, les défauts donneurs possèdent des états énergétiques très localisés qui requièrent une forte énergie d'activation pour s'ioniser et libérer des électrons alors qu'à forte concentration les états des défauts peuvent se superposer pour former une bande énergétique large qui facilite la libération des électrons et la conduction.

Ceci se rapproche de l'explication récente au phénomène de conduction dans WO_3 monoclinique formulée par Gerosa et al.²⁷ pour expliquer simultanément les mécanismes de coloration et de conduction. Ils proposent, sur la base de calcul DFT, que des lacunes d'oxygène introduites selon les axes cristallographiques b et c de la structure sont facilement

ionisées et permettent de délocaliser les électrons du fait d'une proximité de leurs états énergétiques avec la bande de conduction.

La figure III-7 montre l'évolution de la conductivité avec le coefficient d'absorption à 550 nm en utilisant les différents films produits. Cette représentation permet de tenter de corréler les deux phénomènes physiques indépendamment de la composition. Une évolution monotone est clairement observée entre les deux phénomènes. Elle a pu être simulée de façon satisfaisante par une équation du second ordre de la forme :

$$\sigma = 1,56 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha + 2,89 \cdot 10^{-9} \cdot \alpha^2 \quad \text{Équation III-4}$$

Nous vérifions bien que les propriétés optiques et électriques sont corrélées et qu'une augmentation de la conductivité électronique se fait au détriment de la transmittance optique. Dans le chapitre 4, des analyses électrochimiques seront présentées qui mettent en évidence l'influence du débit d'oxygène sur le comportement électrochrome de ces revêtements.

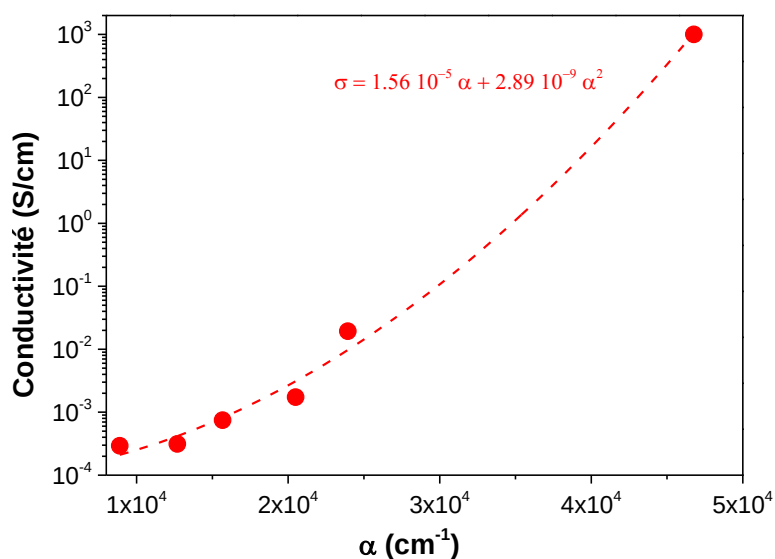
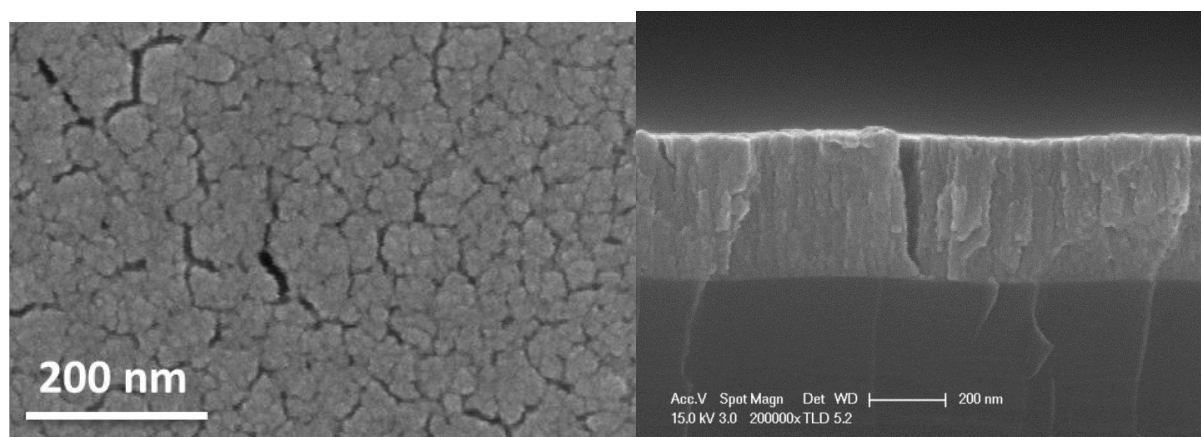


Figure III-7 : Évolution de la conductivité électrique des films $\text{WO}_{3-\delta}$ en fonction de leur coefficient d'absorption α calculé à une longueur d'onde de 550 nm

I.4. Analyse morphologique des films synthétisés

Afin de d'envisager un cyclage électrochimique avec ces films, c'est-à-dire une intercalation réversible de cations Na^+ , les revêtements doivent présenter une morphologie ouverte. En effet, une morphologie poreuse et colonnaire permet d'accommoder les

changements de volume liés à la variation de volume molaire au cours de cycles d'insertion/désinsertion. Des observations par microscopie électronique à balayage ont également été réalisées afin de vérifier que la pression de travail fixée précédemment, i.e. 4,5 Pa, correspond aux attentes au niveau de la morphologie des films synthétisés. Les figures III-8 gauche et droite montrent les morphologies de surface et en section transverse obtenues pour le film déposé avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm. La morphologie des films est poreuse et met en évidence une croissance colonnaire. Les mêmes mesures réalisées sur les films déposés avec les autres valeurs de débit ont révélé le même type de morphologie. Ainsi, il est possible d'étudier l'influence de la composition de la phase gazeuse en s'affranchissant d'un effet éventuel de la morphologie.



Figures III-8 : Micrographies MEB en mode de détection des électrons secondaires (gauche) de la surface et (droite) du faciès de rupture d'un film d'oxyde de tungstène synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm

I.5. Analyses structurales des films synthétisés

Une analyse en diffraction des rayons X n'a pas permis de résoudre la structure cristalline des revêtements. La figure III-9 présente le type de diffractogrammes obtenus pour les films synthétisés. Un diffractogramme de lame de verre est également indiqué pour référence. On remarque que la bosse de diffraction du film WO_3 dans la gamme $2\theta = 20-40^\circ$ est de largeur similaire à celle de la lame de verre. Même si la différenciation entre des signaux de matériaux nanocristallins et amorphes n'est pas toujours aisée par diffraction des rayons X, de telles largeurs sont généralement attribuables à des organisations amorphes de la matière. Plusieurs études ont montré qu'un caractère amorphe pour les films électrochromes

est à privilégier pour obtenir de plus grandes efficacités de coloration et de plus faibles temps de transition entre les états coloré et transparent³⁵.

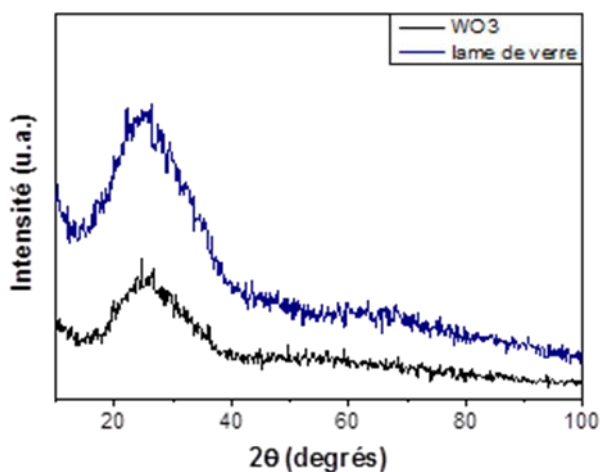


Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X d'un film mince de WO_3 et d'une lame de verre obtenus avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)

La figure III-10 montre une vue globale de la lame FIB en sens travers pour un film de WO_3 . On aperçoit clairement le caractère colonnaire poreux, en accord les figures III-8 obtenues par microscopie électronique à balayage.

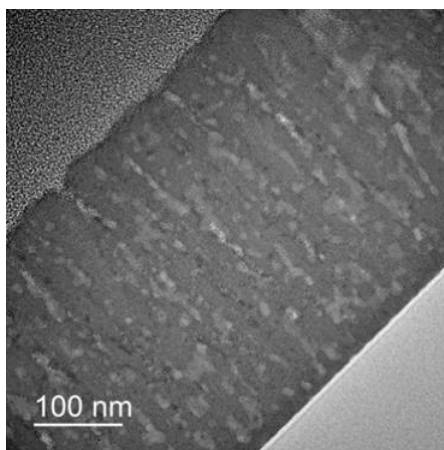
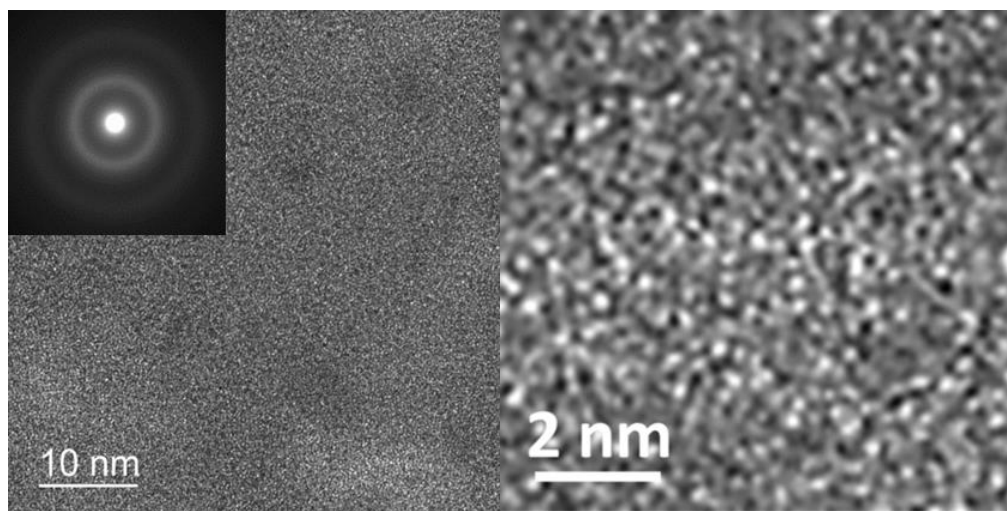


Figure III-10 : Micrographie MET en champ clair d'un film d'oxyde de tungstène synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm

Des images haute résolution (HRTEM) ne montrent pas la présence de clusters cristallins (figure III-11). Le cliché de diffraction réalisé (en insert) montre des anneaux diffus caractéristiques d'un état amorphe. Ainsi, les analyses par diffraction X et en microscopie électroniques en transmission tendent à confirmer un caractère amorphe des revêtements. Même si la nature amorphe de la structure semble caractériser les films, les oxydes possèdent

presque toujours un ordre local. Il est donc être intéressant de tenter de caractériser cet ordre local par d'autres moyens. La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons permet d'obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux. Elle peut donc être mise à profit pour tenter de résoudre la structure locale des revêtements de WO_3 .



Figures III-11 : Micrographie HRTEM du film de la figure III-10 et cliché de diffraction électronique (gauche) et zoom sur la structure à fort grandissement (droite)

I.6. Analyse de la structure électronique au niveau de la bande de conduction

La structure électronique permet parfois de différencier la structure cristalline des films et de donner des informations sur l'origine des propriétés optiques et électriques. Ici nous montrons uniquement des mesures réalisées pour les échantillons synthétisés à 1 et 1,6 Nccm qui montrent une différence notable de propriétés physiques et de teneur en oxygène. La figure III-12 montre les spectres de pertes d'énergie des électrons du seuil K de l'Oxygène obtenus pour des films de trioxyde de tungstène brut de synthèse obtenus avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (en noir) et 1 Nccm (en rouge). Le second film, est très absorbant de coloration bleue marquée. D'après nos observations concernant la relation entre les propriétés optiques et électriques, il s'agit d'un film très sous-stœchiométrique en oxygène.

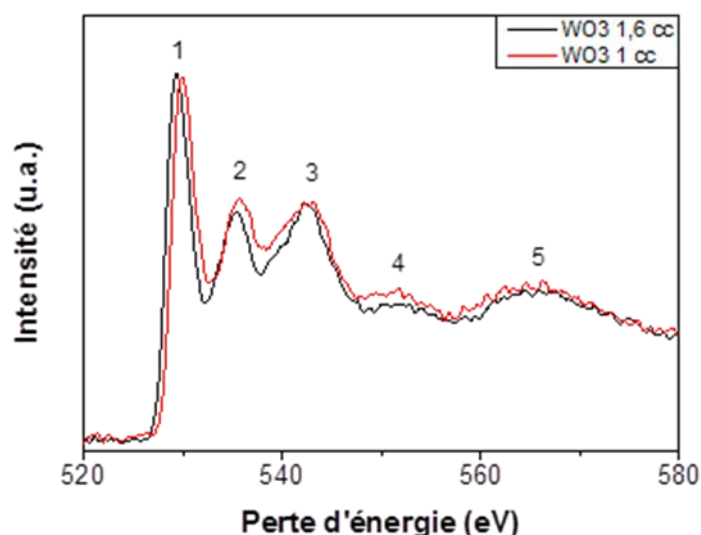


Figure III-12 : Spectres EELS au seuil K de l'oxygène de films minces de $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (noir) et 1 Nccm (rouge)

Cinq pics plus ou moins marqués sont observables sur ces deux spectres. Ils correspondent à des transitions des états O 1s vers des niveaux électroniques vacants O 2p de la bande de conduction¹⁴³. Les énergies correspondant au maximum d'intensité des pics notés 1 à 5 sont reportées dans le tableau III-2 pour les deux conditions. Mountjoy et al.¹⁴³ ont confronté des mesures expérimentales et des calculs de densité d'état partiels des niveaux O 2p et W 5d pour le complexe octaédrique WO_6 ¹⁴³. Une hybridation des états O 2p et W 5d résulte en des orbitales moléculaires t_{2g}^* , attribuée au pic 1 et e_g^* , attribuée au pic 2 (figure III-13), (voir chapitre 1 pour une description plus complète du diagramme d'orbitales moléculaires de WO_3).

Pic	Perte d'énergie	
	eV	
	<i>noir (1,6 Nccm)</i>	<i>rouge (1 Nccm)</i>
1	529,4	529,7
2	535,4	535,7
3	542,5	542,8
4	552,5	552
5	566	565

Tableau III-2 : Valeur énergétique des pics des spectres EELS pour les deux films étudiés

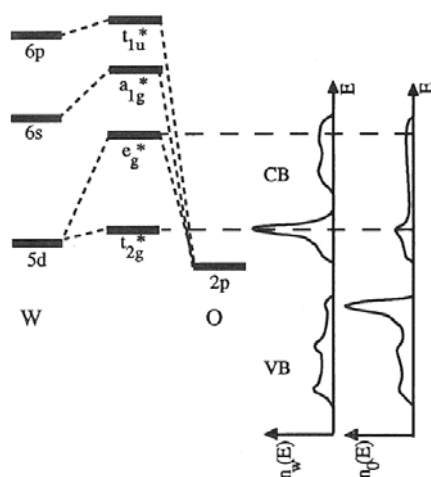
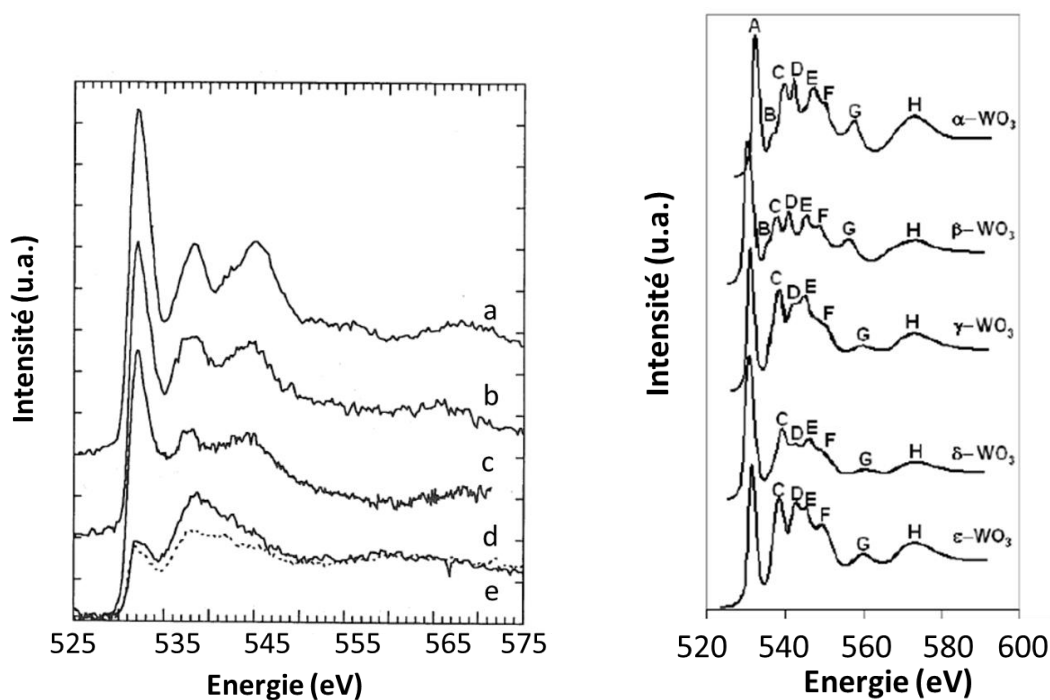


Figure III-13: Diagramme simplifié des orbitales moléculaires des octaèdres WO₆ et densité d'états (n) partielles pour un film de WO₃ cristallisé calculé par Bullett (1983)¹⁴³

La nature du troisième pic n'est pas clairement établie et les pics 4 et 5, plutôt assimilables à des bosses, représentent des oscillations de structure fine de pertes d'énergie étendue (EXELFS)¹⁶. La forme des spectres obtenus s'approche de celle de la poudre cristalline de la figure III-14 gauche. Certains auteurs relèvent une diminution de l'intensité des pics avec la sous-stœchiométrie en oxygène (figure III-14 gauche). Ceci peut s'expliquer par une occupation plus importante des états électroniques W 5d de la bande de conduction, en cohérence avec les modèles de coloration de WO₃. En effet, l'EELS sonde les états vides de la bande de conduction. La structure électronique du tungstène au sein de WO₃ stœchiométrique (W⁶⁺) est 4f¹⁴5d⁰6s⁰ alors que l'introduction d'une lacune d'oxygène est supposée induire des états 5+ de structure électronique 4f¹⁴5d¹6s⁰ avec population du niveau W 5d.

Toutefois, il n'est pas facile d'appliquer ce type de raisonnement sur nos échantillons car l'intensité du signal peut dépendre de l'épaisseur des échantillons. Pour cette raison, les spectres de la figure III-12 ont été normalisés en utilisant l'intensité maximale du pic 1. Les pics semblent plus intenses dans le cas d'une sous-stœchiométrie marquée mais cela peut correspondre à un artefact lié à la normalisation. Par contre, en accord avec les observations de Mountjoy et al. (figure III-14 gauche), les pics sont moins bien définis dans le cas d'une sous-stœchiométrie marquée, ce qui semble indiquer une densité moindre d'états vacants.



Figures III-14 : (gauche) Spectres EELS de films de WO_3 au seuil K de l'oxygène dans l'ordre suivant (de haut en bas) : WO_3 cristallin (a), film de $\text{WO}_{3-\delta}$ amorphe sous-stœchiométrique (b), film de WO_{3-x} amorphe fortement sous-stœchiométrique (c), film $\text{WO}_{3-\delta}$ endommagé (d), film WO_{3-x} endommagé (e)¹⁴³ – (droite) Spectres EELS des seuils K de l'oxygène calculés pour des phases connues de WO_3 ¹⁴⁴

Les calculs de structure électronique réalisés par Field et al.¹⁴⁴ au seuil K de l'oxygène montrent qu'il est difficile de différencier les formes cristallines de WO_3 simplement en se basant sur la forme du spectre (figure III-14 droite). Ainsi, même s'il semble clair que des octaédres WO_6 constituent les briques de base de la structure des films, l'ordre local à l'échelle juste supérieure à ces éléments constitutifs n'existe pas nécessairement ou ne peut pas être défini aisément à partir des moyens utilisés. La comparaison des deux spectres révèle toutefois un autre détail intéressant qui est un décalage des pics 1 et 2 vers les hautes énergies d'environ 0,65 et 0,5 eV, respectivement, pour le film présentant une sous-stœchiométrie marquée. Ceci pourrait être lié à une modification de la structure locale. Si un ordre local existe au-delà des unités octaédriques, il est possible de se référer aux modélisations EELS au seuil O K de Field et al. sur les différentes formes cristallines de WO_3 pour interpréter les décalages observés (tableau III-3). Le décalage simultané des deux pics vers les fortes énergies pourrait s'interpréter soit par une transition d'un ordre local monoclinique (phase γ) vers un ordre local quadratique (phase α) soit par une transition d'un ordre local orthorhombique (phase β) vers un ordre local monoclinique (phase γ) à mesure que la sous-

stœchiométrie est augmentée. À l'équilibre thermodynamique stable, les formules de ces phases sont WO_3 (α) $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (β) et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (γ), correspondant respectivement aux stœchiométries O/W de 3, 2,9 et 2,72¹¹. L'introduction de lacunes d'oxygène tend à diminuer la symétrie de WO_3 . Ainsi, l'hypothèse d'une transition $\gamma \Rightarrow \alpha$ est peu probable d'autant que le décalage observé est plus faible que le décalage calculé par Field et al. Par contre, la transition $\beta \Rightarrow \gamma$ est à la fois cohérente avec une réduction chimique et avec le décalage en énergie du pic 2. Cependant, l'accord n'est pas optimum concernant le décalage du pic 1. Ainsi, même si une modification de structurale locale, qui pourrait simplement correspondre à une légère déformation des octaèdres WO_6 , semble se produire, il n'est pas possible avec ces données de conclure sur sa nature exacte.

Décalage pic	1	2
	eV	
$\text{WO}_{3-\delta}$: 1,6 vers 1 Nccm	0,3	0,3
γ vers α	1	1,3
β vers γ	0,9	0,4

Tableau III-3 : Décalage des pics 1 et 2 entre les films WO_{3-x} synthétisés à 1,6 et 1 Nccm en comparaison avec les décalages lors des changements de phase γ vers α et β vers γ ¹⁴⁴

La figure III-15 présente le spectre EELS aux pertes faibles des échantillons synthétisés avec des débits d'oxygène de 1,6 Nccm et 1 Nccm.

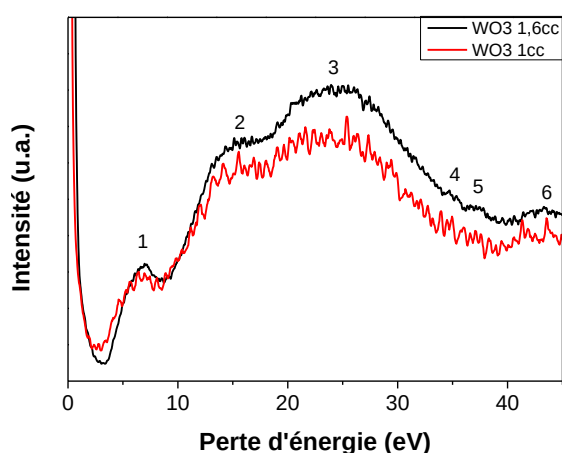


Figure III-15 : Spectres EELS des pertes faibles des films WO_3 synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et 1 Nccm

Les différentes contributions peuvent être interprétées à partir du diagramme d'orbitales moléculaires de WO_3 (voir figure I-2) en considérant qu'elles correspondent aux transitions entre des états électroniques de la bande de valence et des états vides de la bande de conduction. Les pertes faibles rendent compte du gap électronique en extrapolant à zéro la montée après le pic « zero loss » ainsi que la densité d'états vides dans le bas de la bande de conduction. Les différentes contributions s'interprètent donc dans l'ordre des énergies croissantes des orbitales moléculaires. Le pic 1, est en réalité constitué de deux pics à 5 et 6.8 eV, qui mesurent respectivement les transitions depuis des états t_{1u} vers des états t_{2g}^* et e_g^* ¹⁴⁵. Le pic 2 peut être interprété comme la signature de transitions entre des états t_{1u} et a_{1g}^* ¹⁴⁶. Le pic 3 peut être associé à des transitions d'états a_{1g} vers t_{1u}^* . Les pics 4 à 7 correspondent respectivement à des transitions depuis les niveaux $4f^{7/2}$, $4f^{5/2}$ et $5p^{1/2}$ du tungstène¹⁴⁷. Le spectre rouge correspond à un film de WO_3 synthétisé avec un faible débit d'oxygène (1 Nccm). En comparant avec le spectre pour 1,6 Nccm, on observe une intensité globale plus faible. Cette diminution signifie une densité moindre d'états vides dans la bande de conduction. Cela concorde bien avec l'augmentation de la sous-stœchiométrie en oxygène du film provoqué par un nombre de lacunes d'oxygène plus grand pour un film synthétisé avec un débit d'oxygène plus faible. Par ailleurs, des mesures réalisées sur des films recuits sous air et sous vide tendent à montrer que la présence de lacunes d'oxygène induit une diminution du rapport d'intensité entre les pics 2 et 3¹⁴⁶, ce qui est également le cas ici puisque le rapport passe de $0,88 \pm 0,05$ à $0,80 \pm 0,05$ lorsque le débit d'oxygène passe de 1 à 1,6 Nccm. Le signal EELS aux pertes faibles peut également être utilisé pour modéliser les propriétés optiques à partir de la méthodologie évoquée dans le chapitre 2. Les indices optiques n et k peuvent être obtenus à partir des fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 (voir Annexe 4). Le coefficient d'extinction k permet de calculer le coefficient d'absorption α par l'équation $\alpha = 4\pi k/\lambda$ et donc d'obtenir une valeur de gap via la méthode de Tauc pour les films étudiés. Ce gap peut aussi être directement extrait du spectre aux pertes faibles par déconvolution (et suppression du pic à 0 eV) et extrapolation du signal. Le tableau III-4 compare les différentes valeurs de gap obtenues pour chaque film.

	Transmittance	Pertes faibles	Calcul via k
DO2	Gap	Gap	Gap
Cc	eV	eV	eV
1	3,02	2,95	?
1,6	3,37	3,19	3,37

Tableau III-4 : Comparaison des valeurs de gap optique des films WO_{3-δ} synthétisés avec un débit d'oxygène de 1 et de 1,6 Nccm obtenues par différentes méthodes

L'extrapolation à partir du spectre aux pertes faibles et du spectre de transmittance obtenus par EELS et spectrophotométrie donne des valeurs de gap similaires. L'extraction du gap par l'intermédiaire des fonctions diélectriques issues de la modélisation des pertes faibles EELS donne toutefois une valeur de gap en accord parfait avec la valeur obtenue par transmittance pour le film synthétisé à 1,6 Nccm. Malheureusement, le signal obtenu aux pertes faibles pour le film déposé avec un débit de 1 Nccm n'était pas suffisamment bien défini pour pouvoir être modélisé et donner accès aux fonctions diélectriques.

En résumé, les différentes analyses effectuées sur des films poreux sous-stœchiométriques WO_{3-δ} synthétisés par pulvérisation cathodique réactive à partir de plusieurs valeurs de débit d'oxygène permettent de conclure que la teneur en oxygène influence les propriétés optiques et électriques des films. La sous-stœchiométrie en oxygène des films semble être corrélée de façon linéaire avec l'absorption optique alors que la conductivité électronique évolue beaucoup plus rapidement avec ce même paramètre. Les résultats obtenus sur ces propriétés et sur les analyses morphologiques permettent de supposer un comportement électrochrome des films synthétisés. Cela sera étudié dans le chapitre 4 par des analyses électrochimiques. Des analyses structurales montrent que les films possèdent un caractère amorphe ou très finement nanocristallisé. Des mesures de structure électronique par EELS au seuil K de l'oxygène semblent indiquer un changement de structure à l'échelle locale avec la sous-stœchiométrie ainsi qu'une diminution de la densité d'états vides qui peut être reliée à l'introduction dans les niveaux W5d d'électrons libérés par les lacunes d'oxygène. Les mesures EELS aux pertes faibles sont en accord avec cette interprétation.

Dans les systèmes électrochromes, la transmittance est un critère important. En revanche, d'autres systèmes électrochimiques sont susceptibles d'utiliser WO₃ pour sa capacité à échanger des ions sans nécessité d'une transmittance élevée¹⁴⁸. Ainsi, les films d'oxyde de tungstène pouvant servir dans de nombreuses applications, la possibilité de faire varier leurs propriétés permet de s'adapter à l'application visée.

Partie B : Synthèse et propriétés physiques de films minces Na_xWO_y synthétisés

Au cours de travaux précédents, des films minces nanocristallisés ou amorphes Na_xWO_y ($x > 0,3$), transparents et capables d'échanger des ions sodium avec une solution aqueuse de Na_2SO_4 ont été synthétisés et caractérisés⁹. Les résultats obtenus indiquent qu'ils pourraient servir de contre-électrode dans un dispositif électrochrome, c'est-à-dire de source de cations Na^+ . La méthode de synthèse consiste à pulvériser une cible de Na_2WO_4 dans l'argon pur en ajustant les valeurs de x et y par l'intermédiaire de la pression de travail. Cette méthode ne permet pas d'ajuster indépendamment les valeurs de x et y et la morphologie des revêtements. Par ailleurs, les vitesses de dépôt obtenues sont très lentes et peu reproductibles. Les propriétés optiques, électriques et électrochimiques mesurées sont, en outre, contradictoires avec celles des bronzes de tungstène Na_xWO_3 cristallisés et appellent des caractérisations complémentaires. Ici, nous explorons deux voies de synthèse alternatives visant à mieux contrôler les valeurs de x et y indépendamment de la pression de travail et à augmenter la vitesse de dépôt. La première voie de synthèse utilise une cible W-Na contenant 50% atomique de sodium exprimé en ratio $\text{Na}/(\text{Na}+\text{W})$ pulvérisée en atmosphère réactive. Le paramètre expérimental ajustable est le débit d'oxygène afin de tenter de manipuler la sous-stoechiométrie. La seconde voie s'appuie sur la co-pulvérisation d'une cible céramique Na_2WO_4 et d'une cible métallique de tungstène, pour obtenir une série de films ayant une valeur de x comprise entre 0 et 1 et une valeur de y inférieure à 3. Nous présentons d'abord les conditions de synthèse puis les propriétés physiques sont étudiées selon une procédure similaire à celle employée dans la partie A de ce chapitre.

Choix des conditions de synthèse

En pulvérisation cathodique, l'émission d'atomes depuis une cible nécessite une énergie cinétique des projectiles suffisamment élevée, le seuil de pulvérisation. Dans nos expériences sur la synthèse de films Na_xWO_y , la tension de décharge V a été régulée et l'intensité laissée libre. La tension de décharge fixe l'énergie cinétique des projectiles à une valeur très proche du produit $V \cdot Z$, où Z est la charge des projectiles (ici principalement Ar^+ , d'où $Z = 1$). La vitesse de dépôt obtenue avec une cible Na_2WO_4 placée à 5 cm des substrats

pour une cible Na_2WO_4 pulvérisée dans une atmosphère d'argon pur de 3,3 Pa est de 15 nm/h et 45 nm/h pour une tension de décharge respectivement de 150 et 200 V. Cette augmentation rapide de la vitesse de dépôt avec la tension de décharge indique que le seuil de pulvérisation de cette cible est proche de 150 eV. Pour des valeurs de tension de l'ordre de 250 V, la décomposition thermique des cibles tend à se produire. Nous avons donc choisi de travailler avec une valeur de tension proche de 200 V pour les cibles Na_2WO_4 .

Selon le diagramme de Thornton, revisité récemment par Anders⁹⁷, la morphologie des films synthétisés est modifiée lorsque la pression de travail varie. Celui-ci montre que l'obtention d'une morphologie poreuse et colonnaire se produit à une pression de travail élevée. Selon le modèle proposé dans la thèse de Maud Jullien (Figure III-16), une telle morphologie permettrait d'accroître les capacités d'expansion des colonnes au sein des films de WO_3 ou Na_xWO_3 et d'engendrer une intercalation réversible de cations au sein du matériau. Il a été montré au sein de l'équipe³⁶ que la capacité des films WO_3 à se colorer par intercalation d'ions Na^+ est plus élevée pour une pression de travail supérieure à 2 Pa, correspondant à l'établissement d'une morphologie colonnaire poreuse. Pour favoriser les propriétés d'échange, il est donc préférable de synthétiser les films à une pression de travail élevée. Des dépôts de films Na_xWO_y ont été réalisés avec des pressions de travail variant de 3,3 à 5 Pa avec une cible Na_2WO_4 et de 4,5 et 10 Pa avec une cible Na/W.

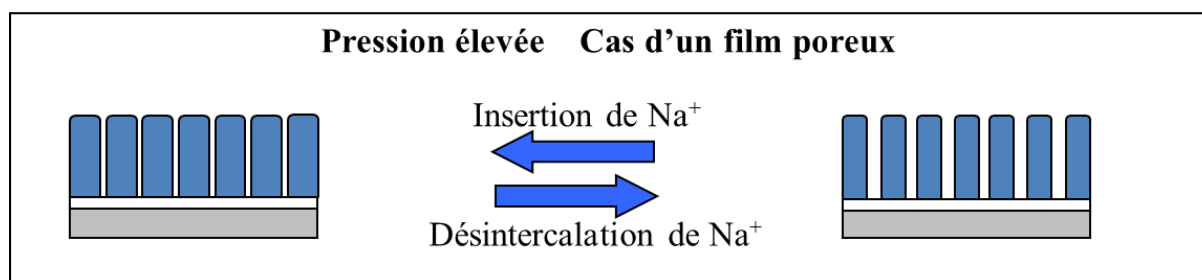
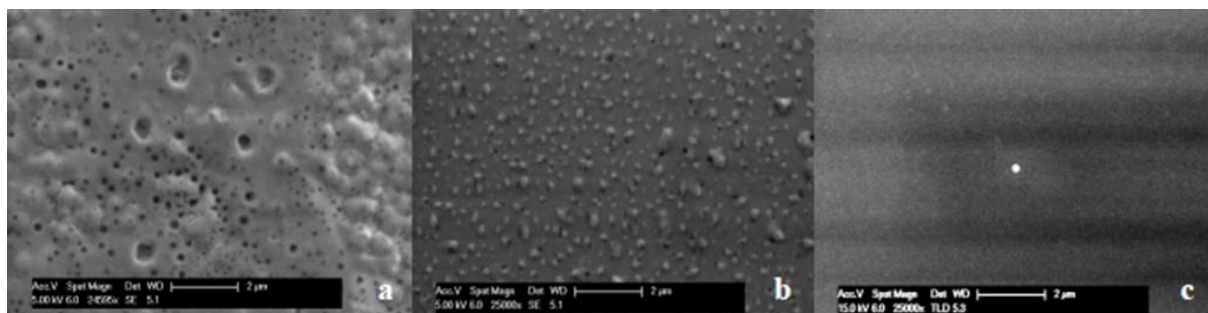


Figure III-16 : Représentation schématique de l'expansion des colonnes d'un film mince poreux lors de l'intercalation de cations⁹

La modification de la pression de travail (de 3,3 à 5 Pa) semble avoir une influence sur la morphologie de surface des films synthétisés (Figures III-17). En effet, les analyses par MEB en mode de détection des électrons secondaires mettent en évidence une hétérogénéité de la surface avec la présence de trous et de bosses (pouvant correspondre à la fois à des cloques et/ou des cristaux riches en Na) pour les deux pressions les plus faibles alors qu'une surface d'apparence lisse est obtenue pour des pressions de 4,5 Pa et au-delà.



Figures III-17 : Micrographies MEB montrant l'évolution de la morphologie de films Na_xWO_y à l'état brut de synthèse en fonction de la pression de travail (a) 3.3 Pa, (b) 4 Pa, (c) 4.5 Pa. La distance de travail a été fixée à 5 cm

Un phénomène similaire a été observé lors d'une étude portant sur des films de NaSiCon^{36} . Il a été montré que les bulles correspondent à une décohésion au niveau de l'interface entre film et substrat suite à la condensation du sodium sous forme gazeuse et que des cristaux riches en sodium se développent à proximité de ou sur ces zones. La pression de travail a donc été fixée à une valeur comprise entre 4,5 et 5 Pa pour la plupart des conditions de synthèse explorées dans cette thèse, ce qui représente une pression élevée pour des expériences de pulvérisation cathodique. La figure III-18 présente l'évolution de la vitesse de dépôt et du rapport des concentrations Na/W en fonction de la pression pour des films Na_xWO_y synthétisés à partir de la cible Na_2WO_4 placée à une distance Dts de 5 cm.

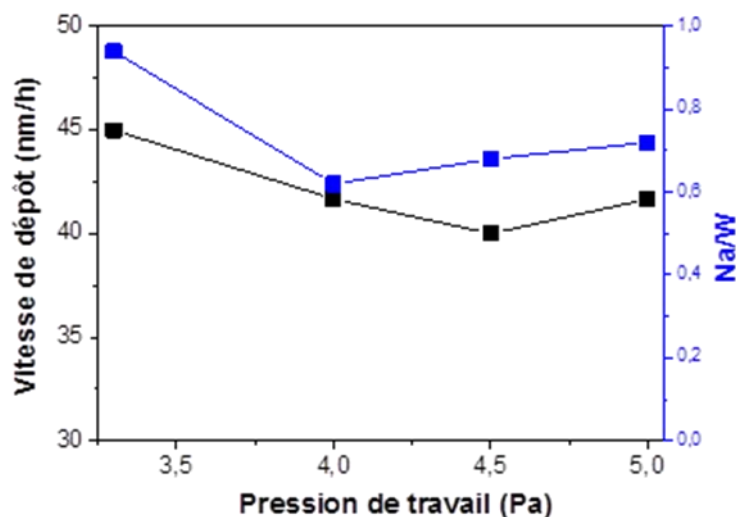


Figure III-18 : Évolutions de la vitesse de dépôt et du rapport des concentrations Na/W en fonction de la pression pour des films Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible Na_2WO_4 placée à une distance Dts de 5 cm

La vitesse de dépôt n'évolue que légèrement sur cette gamme de pressions de travail tandis que la teneur en sodium des films diminue fortement de $\text{Na/W} = 0,94$ à $\text{Na/W} = 0,62$ lorsque la pression augmente de 3,3 Pa à 4 Pa puis augmente légèrement jusqu'à 5 Pa. La chute initiale s'explique par la plus grande sensibilité des atomes légers aux collisions avec les atomes d'argon et à l'augmentation du nombre de collisions lorsque la pression augmente. Des pertes significatives de l'énergie cinétique des espèces légères ont lieu lors des collisions au sein de la phase gazeuse et donc entraîner le pompage préférentiel de ces espèces¹⁴⁹. En atmosphère non réactive (argon pur), nous pourrions ainsi espérer une perte d'oxygène et de sodium pendant le trajet des atomes entre la cible Na_2WO_4 et le porte-substrat et donc synthétiser un film proche de la composition Na_xWO_3 avec $x < 1$. Elle pourrait également être la conséquence d'une re-pulvérisation préférentielle du tungstène depuis films Na-W-O par des atomes d'oxygène rapides plus marquée à faible pression⁹. En effet, WO_3 est l'un des rares oxydes qui se pulvérisent mieux que le métal correspondant. Son seuil de pulvérisation est faible. La morphologie et la vitesse de dépôt peuvent également être modifiées par l'intermédiaire de la distance de tir à travers le produit $P \cdot D$. Une valeur élevée du produit $P \cdot D$ favorise une morphologie poreuse des revêtements (voir chapitre 2). La distance de tir est déterminée par la distance entre la cible et le substrat D_{ts} et la distance entre le substrat et l'axe du porte-substrat D_{sa} . En première approche, la distance D_{ts} influe sur la vitesse de dépôt v selon une relation de propagation :

$$v \sim 1/D_{ts}^2 \quad \text{Équation III-5}$$

La distance D_{sa} peut entraîner des divergences de propriétés telles que la capacité de WO_3 à se colorer ou bien la conductivité électronique de $\text{ZnO} : \text{Al}$ par exemple¹⁰⁷. La figure III-19 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de ces distances. On remarque bien une chute marquée de la vitesse de dépôt lorsque D_{ts} augmente. Il est aisément constatable qu'un maximum de la vitesse de dépôt est obtenu pour une distance D_{sa} d'environ 75 mm ($\pm 5\text{mm}$) quelle que soit la valeur de la distance D_{ts} . Les échantillons ont été centrés sur la position correspondant à D_{sa} à 75 mm pour maximiser la vitesse de dépôt à partir de la cible de Na_2WO_4 . Cette valeur correspond à la circonférence du porte substrat interceptée par l'axe des cibles (voir figure II-6). Dans le cas des expériences de co-pulvérisation, les cibles de Na_2WO_4 et de W ont été placées à des distances D_{ts} respectives de 5 cm et dans la gamme 5-10 cm afin de réguler la teneur en sodium. La faible valeur de D_{ts} pour la cible Na_2WO_4 permet de contrer la faible vitesse de pulvérisation qui lui est associée du fait de son caractère céramique. Le débit d'oxygène a été modifié dans une gamme étroite de 0,2 à 0,4 Nccm

déterminée à partir d'expériences préliminaires consistant à produire des films de WO_3 transparents lorsque seule la cible de tungstène était utilisée. Dans le cas des expériences réalisées avec la cible Na-W, qui possède un coefficient de pulvérisation élevé, la distance Dts a été fixée à 10 cm afin de tenter de favoriser une morphologie poreuse. Plusieurs essais ont été réalisés pour pulvériser la cible Na-W avec les générateurs DC habituellement utilisés par l'équipe pour la synthèse réactive d'oxydes à partir de cibles métalliques. Toutefois, il n'a pas été possible de synthétiser des films Na_xWO_y par cette méthode du fait d'une instabilité de la décharge. Ceci peut s'expliquer par la présence importante de sodium qui, du fait de sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène, ne permet pas de maintenir la surface de la cible dans un état complètement métallique. Les dépôts ont été effectués avec un générateur DC pulsé à moyenne fréquence. Elle permet de synthétiser des films avec une vitesse de dépôt proche de 200 nm/h. La pression de travail a été fixée à 4,5 Pa afin de se placer dans des conditions similaires à celles ayant permis la synthèse des films $\text{WO}_{3-\delta}$ présentés dans la partie A. Le débit d'oxygène a été ajusté dans une gamme légèrement plus étendue afin de tenir compte de la présence initiale d'oxygène dans la cible. Des films ont également été synthétisés à pression plus élevée (7,5 et 10 Pa) afin de tenter d'augmenter la porosité des films. La cible W a été pulvérisée à partir d'un générateur de courant continu en contrôlant le courant de décharge afin de minimiser le flux d'atomes émis. En effet, la pulvérisation réactive du tungstène est associée à un taux de pulvérisation très élevé qu'il faut compenser par un faible flux de projectiles pour pouvoir incorporer dans les revêtements des quantités significatives de sodium issues de la cible Na_2WO_4 . Les conditions de synthèse sont résumées dans les tableaux III-5.

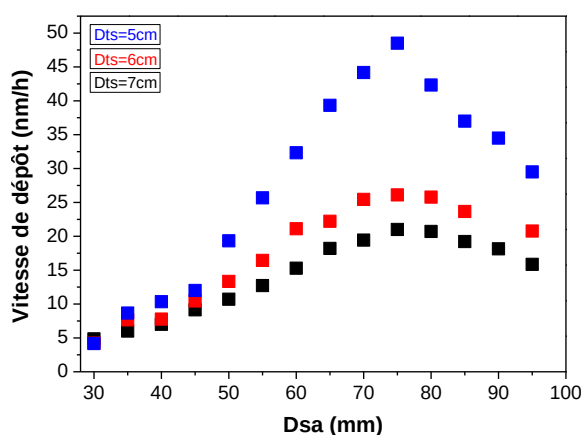


Figure III-19 : Évolution de la vitesse de dépôt de films Na_xWO_y en fonction des distances de travail Dts et Dsa

Tension (V)	180
Distance Dts (mm)	100
Distance Dsa (mm)	75 ± 5
Débit d'Argon (cc)	85
Débit d'Oxygène (cc)	0,5 - 3
Pression de travail (Pa)	4,5 - 10

Courant WO₃ (mA)	20 - 40
Tension Na₂WO₄ (V)	200
Distance Dts W (mm)	100
Distance Dts Na₂WO₄ (mm)	50
Distance Dsa (mm)	75 ± 5
Débit d'Argon (cc)	85
Débit d'Oxygène (cc)	0,2 - 0,4
Pression de travail (Pa)	3,3 - 5

Tableaux III-5 : Paramètres de synthèse des films Na_xWO_y obtenus à partir d'une cible Na-W (gauche) et de la co-pulvérisation d'une cible de Na₂WO₄ et d'une cible de W (droite)

Dans la sous-partie suivante, nous proposons une étude des propriétés des films synthétisés à partir de la cible Na-W. Enfin, nous étudierons dans la dernière partie les propriétés des films synthétisés par la méthode de co-pulvérisation.

I. Influence de la teneur en oxygène sur les propriétés de films minces Na_xWO_y obtenus à partir de la cible Na-W

L'influence du débit d'oxygène utilisée lors de la synthèse des films de Na_xWO_y sur la conductivité électronique et la transmittance optique a été étudiée dans la gamme 0,5-3 Nccm afin d'établir une comparaison avec les films WO_{3-δ} présentés dans la partie A et de définir la gamme dans laquelle il est possible de faire varier ces propriétés.

I.1. Propriétés de conduction électroniques des films synthétisés

Le tableau III-6 présente les valeurs des rapports Na/W et O/W pour l'ensemble des valeurs de débit d'oxygène. Pour des valeurs de débits comprises entre 0,5 et 2 Nccm, la teneur en sodium évolue relativement peu autour de Na/W = 0,33 et les films sont sous-stœchiométriques en oxygène si l'on prend O/W = 3 comme référence de la stœchiométrie dans les bronzes de tungstène Na_xWO₃. Par contre, le rapport Na/W augmente à 0,5 et les films deviennent nettement sur-stœchiométriques pour les débits plus élevés. Du fait de la facilité de pulvériser le tungstène sous forme oxydée, la composition des deux dernières conditions pourrait s'expliquer par la repulvérisation préférentielle du tungstène depuis les films par des atomes d'oxygène rapides émis par la cible à mesure qu'elle s'oxyde. Lorsque la

cible s'oxyde, elle émet des atomes d'oxygène qui peuvent capter des électrons secondaires également émis par la cible pendant le processus de pulvérisation. Des ions O^- sont ainsi formés et fortement accélérés par le champ électrique. Ils peuvent ainsi bombarder les échantillons avec une forte énergie cinétique et provoquer la repulvérisation des atomes du film.

DO₂ (Nccm)	Na/W	O/W
0,5	0,27	2,27
0,75	0,28	2,50
1	0,38	2,59
1,25	0,28	2,42
1,5	0,35	2,55
1,75	0,29	2,45
2	0,33	2,65
2,5	0,51	4,68
3	0,50	4,75

Tableau III-6 : Valeurs des rapports Na/W et O/W en fonction des valeurs des débits d'oxygène étudiés

La figure III-20 montre l'évolution de la conductivité avec le débit d'oxygène pour des films déposés sur lames de verre sodo-calcique. Contrairement à ce qui avait été observé pour les films $WO_{3-\delta}$ (figure III-5), on constate que la conductivité atteint un maximum pour un débit de 1,5 Nccm. Toutefois, le comportement pour les débits supérieurs à 1,5 Nccm est similaire à celui observé pour les films $WO_{3-\delta}$. Cela laisse supposer que les lacunes d'oxygène pourraient avoir une influence sur les propriétés électriques dans cette gamme de débits d'oxygène (1,5 – 3 Nccm). Le comportement pour les valeurs de débit inférieures à 1,5 Nccm est en revanche moins facile à expliquer à partir des résultats dont nous disposons actuellement. Il pourrait être lié à la formation d'agrégats de tungstène dans un degré d'oxydation inférieur à W^{6+} et de défauts ponctuels, jouant le rôle de centre de diffusion pour les électrons, induits par la consommation préférentielle de l'oxygène par le sodium lorsque les conditions de synthèse ne sont pas suffisamment oxydantes. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure de mettre en évidence de manière certaine la présence de tels clusters dans les films.

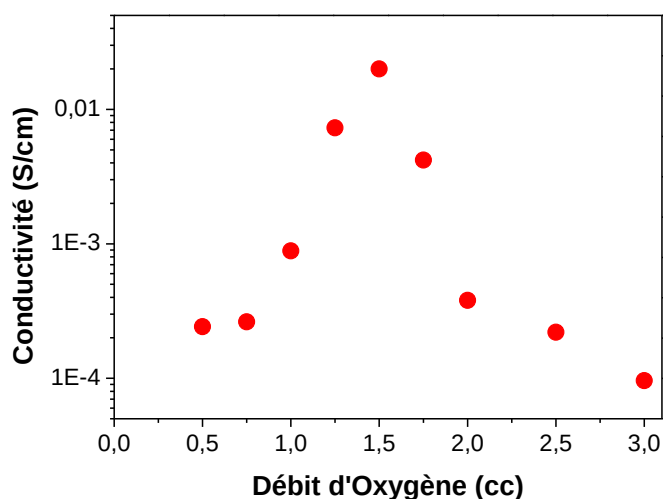
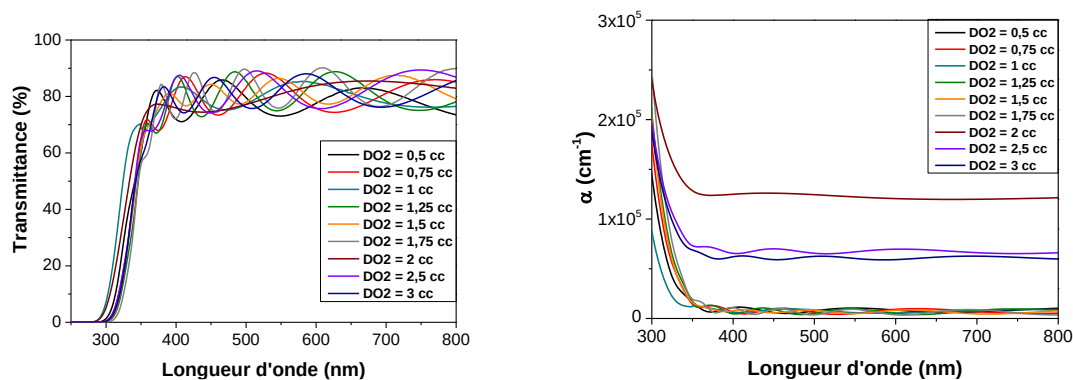


Figure III-20 : Évolution de la conductivité électronique des films Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible Na-W en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse

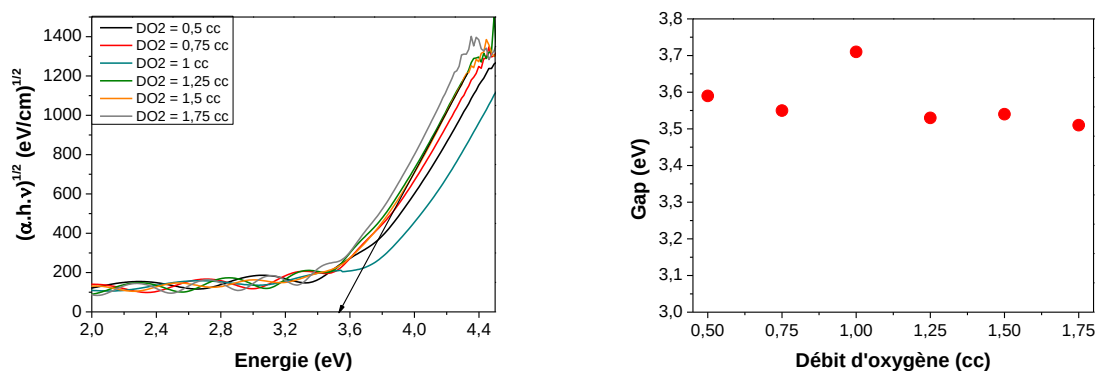
I.2. Propriétés optiques des films synthétisés

La figure III-21 gauche montre l'évolution de la transmittance des films sur l'UV et le visible pour l'ensemble des conditions de dépôt. Contrairement aux films $\text{WO}_{3-\delta}$ qui présentaient une diminution de la transmittance à faible débit d'oxygène, les films sont ici transparents dans toute la gamme des débits utilisés et ce pour des valeurs de débits bien inférieures à celles permettant d'observer une coloration importante des films $\text{WO}_{3-\delta}$ (Figure III-1). Ceci est cohérent avec les mesures de composition chimique qui montrent une oxydation significative des films même pour les débits les plus faibles. La comparaison des résultats suggère une oxydation importante de la cible avant même son utilisation, en accord avec les difficultés de pulvérisation observées à partir d'un générateur DC. Ces résultats sont toutefois très surprenants si nous nous référons au comportement des bronzes de tungstène Na_xWO_3 ou de WO_3 inséré électrochimiquement avec Na/W proche de 0,3³⁴. Ces composés présentent en effet une coloration bleue associée à une absorption élevée. Le caractère sous-stœchiométrique tend également à renforcer la coloration. Ces résultats tendent à indiquer la formation de films avec un ordre local différent.



Figures III-21 : Évolution de la transmittance des films Na_xWO_y (gauche) et du coefficient d'absorption α (droite) dans la gamme UV-Visible en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse

Le coefficient d'absorption est faible sur l'ensemble de la gamme des longueurs d'onde sondées mais montre une variation avec le débit d'oxygène (Figure III-21 droite). Il augmente pour des débits supérieurs à 1,75 Nccm. Le bord d'absorption évolue avec le débit, ce qui indique que le gap optique se modifie. Le gap optique a été extrait via la méthode de Tauc en supposant un gap indirect comme pour WO_3 . Les figures III-22 gauche et droite présentent respectivement le tracé de Tauc en supposant un gap indirect pour l'ensemble des conditions et l'évolution du gap optique des films synthétisés.

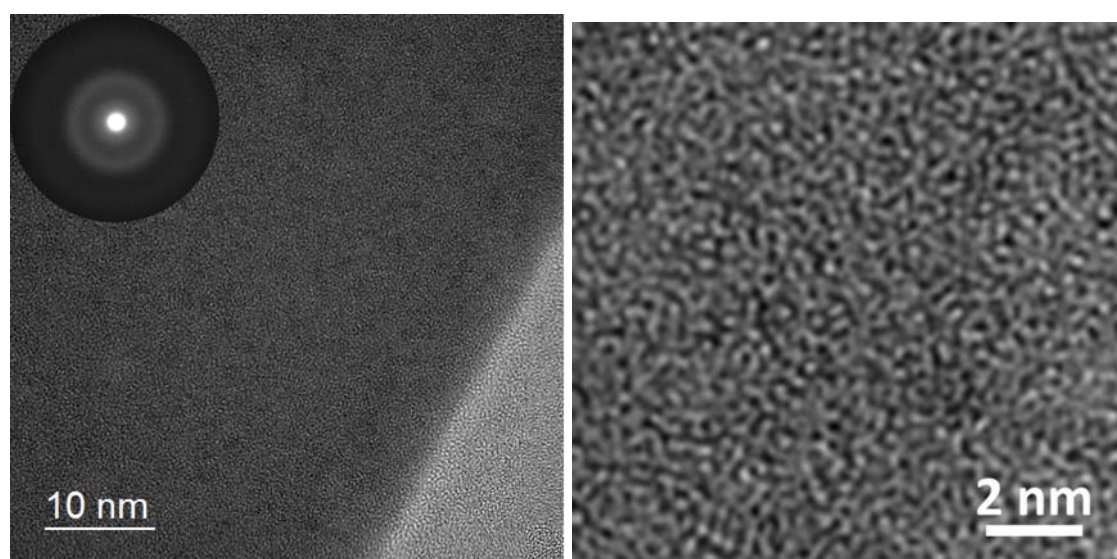


Figures III-22 : (gauche) Tracé de Tauc pour les films Na_xWO_y synthétisés avec différentes valeurs de débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse et (droite) évolution correspondante du gap optique avec le débit d'oxygène

Le film synthétisé avec le débit de 1,5 Nccm présente la conductivité la plus élevée qui pourrait le rendre intéressant pour une application dans un système électrochrome. Il a ainsi été choisi pour des analyses physiques complémentaires. Par ailleurs, sa bonne transparence dans le visible et le fait qu'il contienne du sodium permettent d'envisager son utilisation comme contre-électrode. Toutefois, il est nécessaire de vérifier sa capacité à échanger des ions Na^+ avec son environnement, ce qui sera testé dans le chapitre 4.

I.3. Analyses structurales des films synthétisés

La micrographie MET de la figure III-23 gauche présente une vue d'ensemble du film synthétisé avec un débit de 1,5 Nccm d'oxygène. Le film ne présente pas la morphologie colonnaire attendue pour la pression de travail utilisée (voir figure III-10). Des observations sur d'autres films de la série ont mené à la même conclusion. Des analyses réalisées sur des films déposés à des pressions plus élevées de 7,5 et 10 Pa ont également donné des résultats similaires. Ces résultats sont très surprenants étant données les pressions travail très élevées qui ont été utilisées et en regard des modèles développés dans le cadre des diagrammes de zones de structure (figure II-2). Cette morphologie n'est, a priori, pas optimale pour échanger des ions. Ces résultats pourraient s'expliquer par le caractère pulsé des décharges utilisées qui pourrait induire une énergie cinétique plus élevée des atomes pulvérisés et donc une mobilité accrue des adatoms permettant de former des films denses même à des pressions élevées. Des analyses complémentaires devraient être réalisées pour confirmer cette hypothèse.



Figures III-23 : Micrographies MET en champ clair (gauche) et HRTEM (droite) d'un film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé par pulvérisation réactive d'une cible Na/W

L'image haute résolution de la figure III-23 droite montre quelques zones de taille nanométrique ayant un aspect cristallin. Cependant, le cliché de diffraction (en insert de la figure III-23 gauche) montre des anneaux diffus qui n'ont pas permis d'indexer une structure cristalline. Il est globalement représentatif d'une structure amorphe ou très finement nanocristallisée. Les zones cristallines pourraient correspondre à des clusters d'une autre phase dans la matrice amorphe $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ comme discuté plus haut. Toutefois, il est possible que la formation de tels clusters soit induite par l'échauffement local de la lame FIB par le faisceau électronique au cours de l'observation ou représente l'ordre local du matériau monophasé. Des micrographies ont également été réalisées sur un film déposé à une pression de travail de 10 Pa (Annexe 5). Une comparaison des diffractogrammes des rayons X de ce film avec celui du film mince de WO_3 synthétisé avec 1,6 Nccm d'oxygène (figure III-24) montre des pics larges, caractéristiques des matériaux amorphes. La figure fait ressortir un très léger épaulement sur la partie droite du pic de diffraction principal du spectre de Na_xWO_y vers 35° qui pourrait correspondre à une structure de WO_2 .

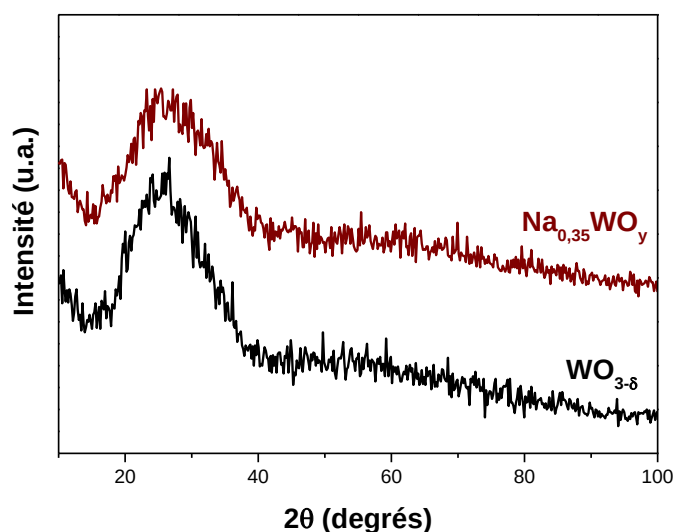


Figure III-24 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X d'un film de WO_3 et d'un film Na_xWO_y synthétisés avec, respectivement, un débit d'oxygène de 1,6 et 1,5 Nccm obtenu avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)

I.4. Structure électronique des films synthétisés et modélisation des propriétés optiques

La figure III-25 montre le spectre de pertes d'énergie des électrons du seuil K de l'oxygène obtenu pour le film mince de Na_xWO_y synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,5 Nccm en comparaison avec le spectre obtenu pour le film de WO_3 avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (en noir). La normalisation en intensité a été faite à 580 eV. L'allure des deux spectres est similaire. Toutefois, la contribution 4 semble avoir quasiment disparu pour l'échantillon $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ alors qu'il s'agit d'une caractéristique présente sur les spectres simulés par Field et al. pour différentes phases de WO_3 (figure III-14 droite). Par ailleurs, la comparaison des deux spectres révèle un décalage du bord d'absorption et des pics 1 et 2 de 1,6 et 1,2 eV, respectivement, vers les hautes énergies pour le film contenant du sodium. Le décalage obtenu est plus important que lors de la comparaison entre les deux films de WO_3 , semblant indiquer une structure différente. Cela pourrait signifier que la modification de structure locale pour le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ est différente de celle du film de WO_3 ayant une sous-stœchiométrie marquée. En se référant aux données présentées par Field et al.¹⁴⁴, le décalage observé pour le pic 1 pourrait correspondre à une transition de la phase orthorhombique β (pour WO_3) vers la phase quadratique α (pour $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$). Cependant l'absence du pic 4 n'est pas cohérente avec cette analyse car il tend à se développer pour la phase quadratique (figure III-14). Le décalage des pics 1 et 2 étant différent, implique une modification de l'écart d'énergie entre les états t_{2g}^* , et octaédriques liantes, e_g^* (voir figure I-2). Il passe de 6 eV pour WO_3 à 5,3 eV pour $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$. Kielwein¹⁵⁰ a montré que ce décalage est linéaire avec x dans les bronzes de tungstène Na_xWO_3 . Il s'explique par l'hybridation moins marquée des orbitales W5d et O2p (voir figure III-13) du fait de la liaison préférentielle de l'oxygène avec le sodium qui affaiblit la liaison W-O dans les octaèdres WO_6 .

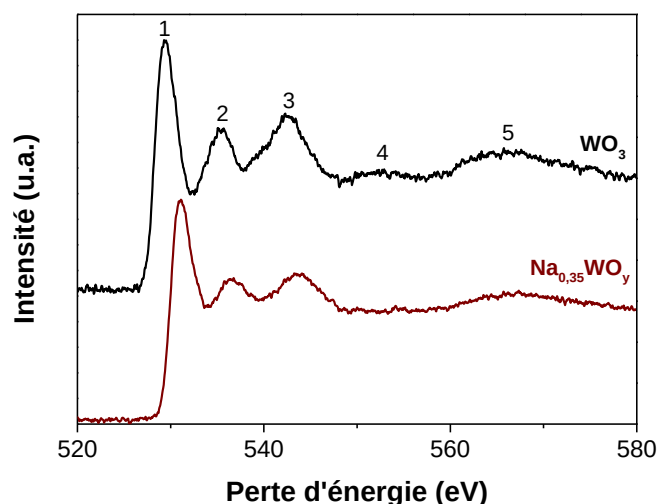


Figure III-25 : Spectres EELS du seuil K de l'oxygène de films minces de $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm (noir) et $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé avec un débit d'oxygène de 1,5 Nccm.

Le spectre de pertes faibles du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ a également été comparé à celui du film de WO_3 (figure III-26). Les conclusions sont similaires à celles de la partie A lorsque nous avons comparé les films de WO_3 synthétisés à 1,6 et 1 Nccm. On constate la diminution en intensité de l'ensemble des signaux avec l'incorporation de sodium. Ceci peut être interprété comme une moindre densité d'états vides dans la bande de conduction. Ceci est cohérent avec une conductivité électronique plus élevée d'un ordre de grandeur pour l'échantillon dopé avec du sodium. Le rapport d'intensité entre le pic 2 et le pic 3 passe de $0,80 \pm 0,05$ pour le film WO_3 à $0,86 \pm 0,05$ pour le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$. Dans la partie A, l'augmentation de ce rapport avait été attribuée à la présence de lacunes d'oxygène. Ici, il est plus difficile de conclure car le film est sous-stœchiométrique et contient du sodium simultanément.

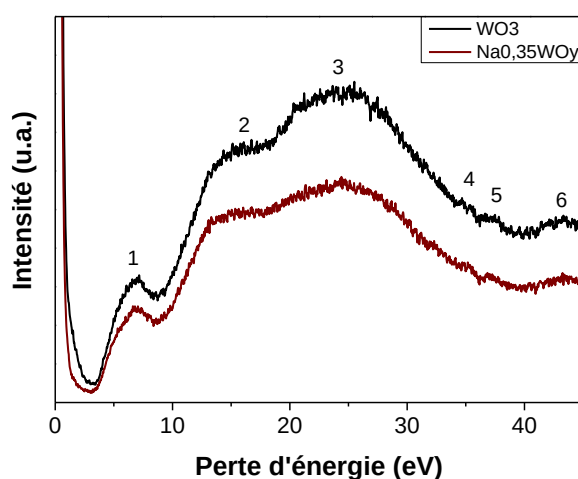


Figure III-26 : Spectres des pertes faibles de films $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$

Les mesures aux pertes faibles nous ont également permis d'estimer graphiquement le gap électronique et par modélisation de réaliser un tracé de Tauc. Les différentes valeurs de gap déduites par les différentes méthodes sont reportées dans le tableau III-7 pour les deux films. Les valeurs de gap obtenues par le tracé de Tauc à partir des données optiques et électroniques ne sont pas cohérentes. En effet, la mesure optique donne un gap supérieur pour le film contenant du sodium alors que la mesure électronique indique l'inverse. À ce jour, nous n'avons pas d'explication permettant d'expliquer cette différence. Toutefois, la mesure optique est moins assujettie à des artefacts de mesure et de calcul. La mesure directe à partir des données électroniques est plus imprécise, ce qui peut expliquer les écarts observés.

	Transmittance	Pertes faibles	Calcul via k
DO₂	Gap	Gap	Gap
cc	eV	eV	eV
WO ₃	3,37	3,19	3,37
Na _{0,35} WO _y	3,54	3,27	3,06

Tableau III-7 : Valeurs de gap optique et électronique du film de WO₃ synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm et du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ obtenues par différentes méthodes

L'utilisation d'une cible métallique Na/W a donc permis de synthétiser des films minces Na_xWO_y avec une valeur de x proche de 0,3 (détermination par EDS). Cette gamme de valeur a été obtenue pour des synthèses utilisant un débit d'oxygène compris entre 0,5 et 2 Nccm. La possibilité de régler les paramètres électriques du film en modifiant le débit

d'oxygène lors de la synthèse a été constatée. En effet, ce paramètre a une influence sur la conductivité électronique des films Na_xWO_y (figure III-20). Celle-ci varie entre $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et la valeur maximale de $2.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, obtenue pour un débit d'oxygène de 1,5 Nccm. En revanche, le débit d'oxygène ne montre pas ou peu d'influence sur la valeur de transmittance des films étudiés puisque tous les films synthétisés sont hautement transparents. Les micrographies obtenues par MEB et MET montrent une morphologie plus dense que celle obtenue pour les films de WO_3 étudiés dans la partie A. La capacité de ces films à échanger des cations de sodium de façon réversible est donc mise en question et fera l'objet d'une étude dans le chapitre suivant consacré aux analyses par voie électrochimique.

II. Influence de la teneur en sodium sur les propriétés de films minces Na_xWO_y synthétisés par co-pulvérisation

Dans la sous-partie précédente, nous avons utilisé la pulvérisation réactive d'une cible Na/W pour synthétiser des films Na_xWO_y avec x proche de 0,35. Cette technique ne permet pas, dans les conditions de synthèse utilisées, d'explorer une large gamme de teneurs en sodium. Dans ce qui suit, nous proposons une autre méthode basée sur la co-pulvérisation en conditions réactives d'une cible céramique Na_2WO_4 et d'une cible métallique de tungstène qui permet de synthétiser des films avec $0,18 \leq x \leq 0,94$. Nous avons jugé important de conduire ces expériences du fait des résultats intéressants obtenus dans la thèse de Maud Jullien qui montraient que des films Na_xWO_y avec $0,3 < x < 1$ peuvent échanger des ions Na^+ tout en montrant une transparence élevée dans le visible. Ces résultats, en contradiction avec les résultats de la littérature sur le système Na_xWO_3 , appelaient des investigations complémentaires, notamment concernant la structure des films. En fixant une tension de 200 V sur la cible céramique Na_2WO_4 et en faisant varier le courant et la valeur de Dts de la cible métallique de tungstène, il a été possible de faire varier le rapport Na/W dans une large gamme comprise entre 0,18 et 0,94. La pression de travail a été fixée à 4,5 Pa sauf pour synthétiser le film avec un rapport Na/W de 0,94 qui a nécessité de travailler avec une pression de 3,3 Pa. Cette méthode de synthèse présente des limites car elle n'est pas fortement reproductible du fait que les cibles céramiques utilisées se fissurent, voire même se décomposent thermiquement, après seulement quelques heures de dépôt. Les propriétés résultantes sont exposées dans ce qui suit.

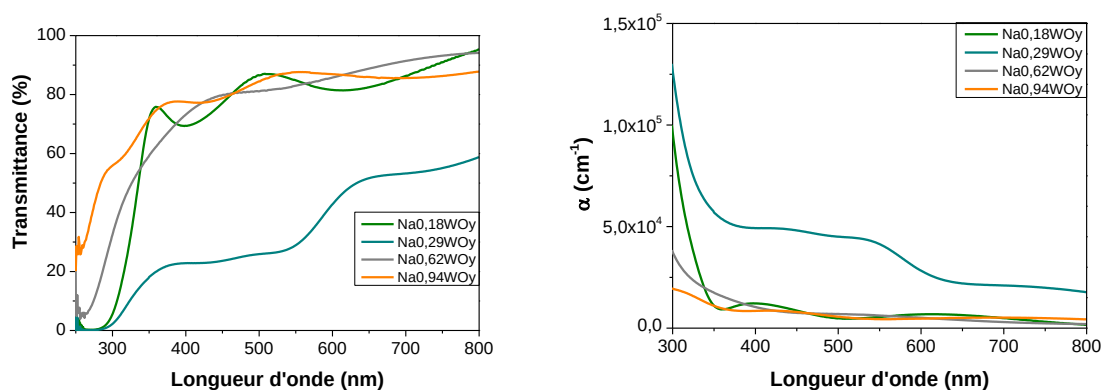
II.1. Propriétés optiques des films synthétisés

La teneur en sodium, x , dans les bronzes de tungstène Na_xWO_3 cristallisés est connue pour avoir une influence importante sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques. Les valeurs moyennes du rapport Na/W et O/W sont données dans le tableau III-8 pour l'ensemble des films synthétisés. Les données pour le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ sont également reportées. On remarque que la teneur en oxygène ne suit pas de tendance nette avec la teneur en sodium et se situe dans la gamme entre 2,7 et 3. Elle reste inférieure à 3 pour chaque film, indiquant une sous-stœchiométrie.

Na/W	O/W
x	Y
0,18	2,92
0,29	2,71
0,5	2,89
0,62	2,78
0,94	2,82

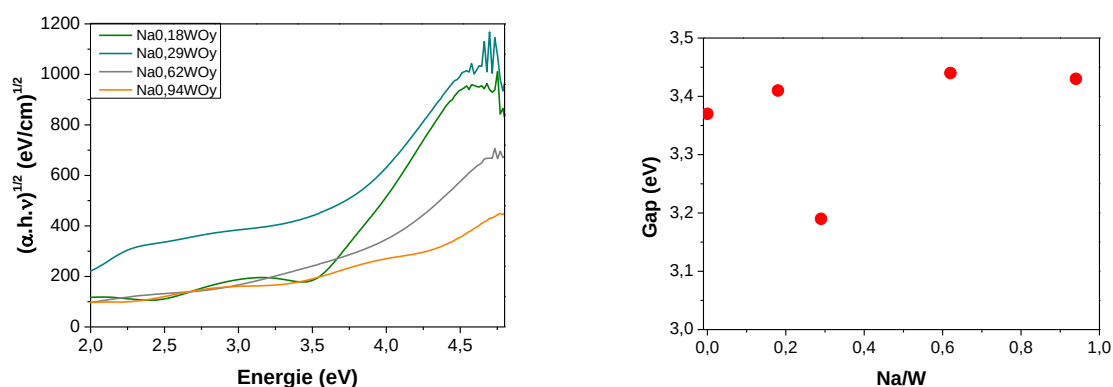
Tableau III-8 : Évolution de la stœchiométrie en oxygène y des films Na_xWO_y en fonction de leur teneur en sodium

La transmittance des films a été mesurée par spectrophotométrie dans la gamme UV-Visible. Les figures III-27 gauche et droite présentent, respectivement, les valeurs de transmittance et du coefficient d'absorption α obtenues pour les différents films Na_xWO_y synthétisés, hors $\text{Na}_{,35}\text{WO}_y$ déjà présenté dans la sous-partie précédente (figures III-21).



Figures III-27 : Évolution de la transmittance des films Na_xWO_y (gauche) et du coefficient d'absorption α (droite) dans la gamme UV-Visible en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse

Les films sont transparents excepté celui ayant un ratio Na/W proche de 0,3. En effet, ce film présente un aspect bleu et affiche une transmittance d'environ 30 % à 600 nm. Malgré cette couleur qui pourrait correspondre au comportement d'un film Na_xWO_3 avec une valeur de x comprise entre 0,3 et 0,5^{38,151}, l'absorption décroît avec la longueur d'onde alors que les films Na_xWO_3 colorés par insertion ou par sous-stœchiométrie (voir partie A) présentent une augmentation de l'absorption avec la longueur d'onde dans le visible. D'après les travaux de Groot et de Wijs³³ l'incorporation de sodium dans les films de WO_3 sous-stœchiométriques et amorphes ne modifie pas le gap mais introduit des niveaux localisés dans le gap. Il est possible que ces niveaux correspondent à l'absorption au niveau des faibles longueurs d'onde. Le film présentant un ratio Na/W de 0,29 semble également être le plus sous-stœchiométrique en oxygène. Ce comportement pourrait donc être lié à une présence plus importante de niveaux dans le gap. Par ailleurs, le bord d'absorption n'est pas très bien défini surtout pour les deux teneurs les plus élevées en sodium. Ceci indique des queues de bandes étalées, c'est à dire une énergie d'Urbach et une densité de défauts élevée.



Figures III-28 : (gauche) Tracé de Tauc pour les films Na_xWO_y synthétisés avec différentes valeurs de débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse et (droite) évolution correspondante du gap optique avec le débit d'oxygène

Le gap a été extrait par le tracé de Tauc (figure III-28 gauche) et son évolution avec le rapport Na/W est donnée sur la figure III-28 droite. La valeur pour l'échantillon avec le rapport Na/W de 0,94 est incertaine car ce film présente une dispersion du coefficient d'absorption sans bord d'absorption. Nous observons une stagnation de la valeur du gap avec la valeur de Na/W, sauf pour l'échantillon $\text{Na}_{0,29}\text{WO}_y$ qui présente une valeur nettement inférieure aux autres (3,19). Ces observations sont contradictoires avec les calculs et les observations de Zhan et Zheng¹⁵² qui montrent une augmentation du gap dans la gamme de $x = 0,5-1$ pour les bronzes de tungstène cristallisés. Les valeurs de gap obtenues sont également

inférieures à celle de l'échantillon $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ présenté dans la sous-partie précédente. Ces résultats montrent un comportement très différent de nos films amorphes avec celui de bronzes de tungstène cristallisés.

II.2. Propriétés de conduction électroniques des films synthétisés

La figure III-29 montre l'évolution de la conductivité électronique en fonction de la composition en sodium des films. Les valeurs correspondant au film WO_3 et au film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ ont été ajoutées pour référence. Les valeurs mesurées sont toutes supérieures à celles de WO_3 , elles sont de fait largement acceptables pour une application éventuelle au sein d'un dispositif électrochrome. Toutefois, les valeurs de conductivité obtenues restent inférieures de plusieurs ordres de grandeurs à celles mesurées dans Na_xWO_3 ¹⁵³⁻¹⁵⁵.

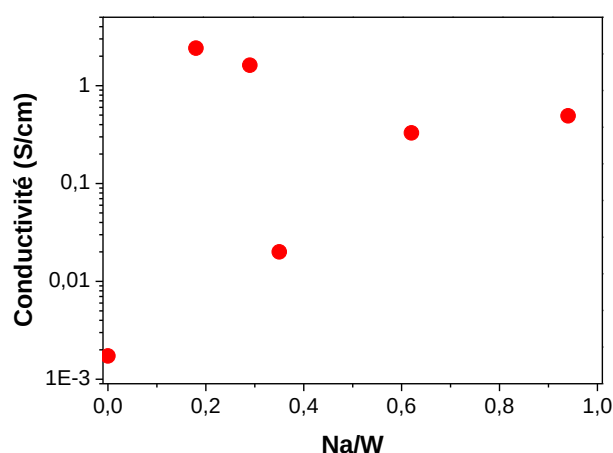


Figure III-29 : Évolution de la conductivité électronique des films Na_xWO_y synthétisés en fonction de leur teneur en sodium

II.3. Analyses structurales des films synthétisés

Les analyses en diffraction des rayons X (figure III-30) sont caractéristiques de films amorphes et les spectres sont similaires à ceux de l'échantillon de WO_3 de référence. Un léger épaulement peut être distingué sur la partie de droite de la bosse de diffraction principale de certains échantillons mais il est difficile à interpréter.

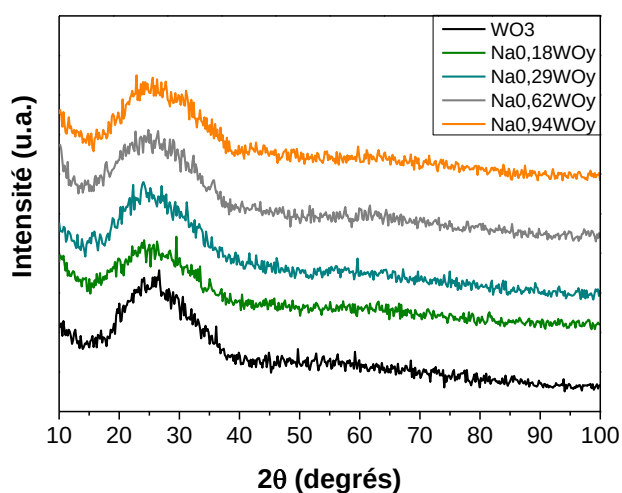
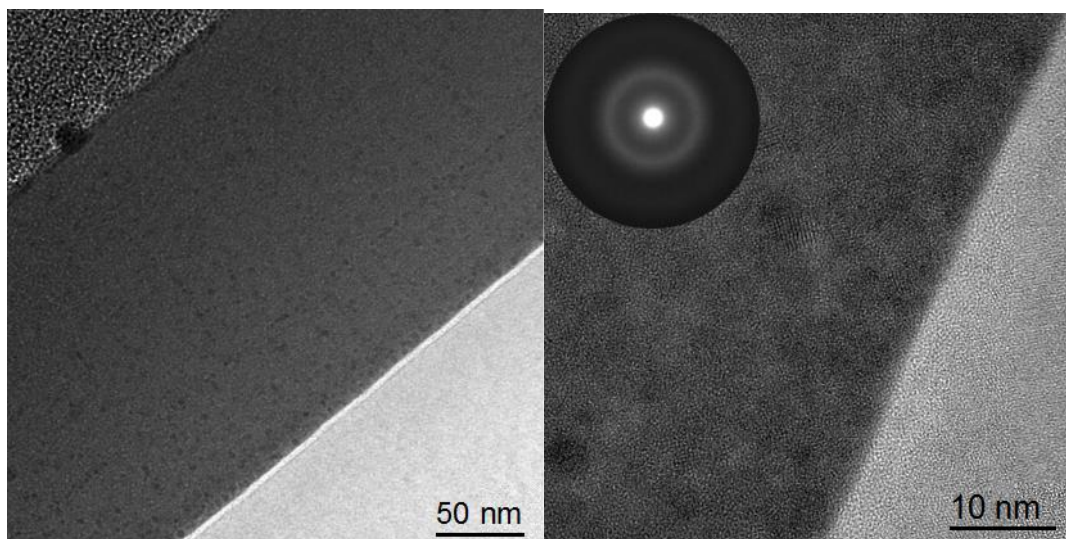


Figure III-30 : Diffractogrammes des rayons X de films minces Na_xWO_y obtenu avec l'utilisation d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$)

La micrographie MET de la figure III-31 gauche présente une vue d'ensemble du film $\text{Na}_{0,18}\text{WO}_y$ représentatif des autres films synthétisés. Comme pour le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$, aucune morphologie colonnaire n'est observée (figure III-23 gauche). Des observations sur d'autres films de la série ont mené à la même conclusion. L'analyse à plus fort grossissement de la figure III-31 droite montre également quelques zones de taille nanométrique ayant un aspect cristallin. Cependant, le cliché de diffraction obtenu (insert) montre des cercles larges et diffus qui n'ont pas permis d'indexer une structure cristalline. Il est globalement représentatif d'une structure amorphe ou très finement nanocristallisée. Ces observations ne permettent pas de différencier les films synthétisés par co-pulvérisation de ceux synthétisés à partir d'une cible métallique W-Na.



Figures III-31 : Micrographies MET en champ clair (gauche) et HRTEM (droite) d'un film $\text{Na}_{0,18}\text{WO}_y$ synthétisé par co-pulvérisation réactive entre des cibles Na_2WO_4 et W

II.4. Structure électronique des films synthétisés et modélisation des propriétés optiques

La structure électronique peut permettre de différencier la structure cristalline des films et de donner des informations sur l'origine des propriétés optiques et électriques. Nous proposons ici une analyse de la structure électronique par XPS qui sonde les états de cœur et EELS qui sont les états vides de la bande de conduction.

Les résultats de l'analyse par XPS du niveau W4f sont présentées sur la figure III-32 pour les films Na_xWO_y avec $0 < x < 0,94$. L'échantillon $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ n'a pas été mesuré. Elles exposent l'évolution de l'état chimique du tungstène en fonction du taux de sodium que contiennent les films synthétisés. L'état chimique du tungstène est représenté par le doublet W4f composé des pics $\text{W4f}^{5/2}$ et $\text{W4f}^{7/2}$.

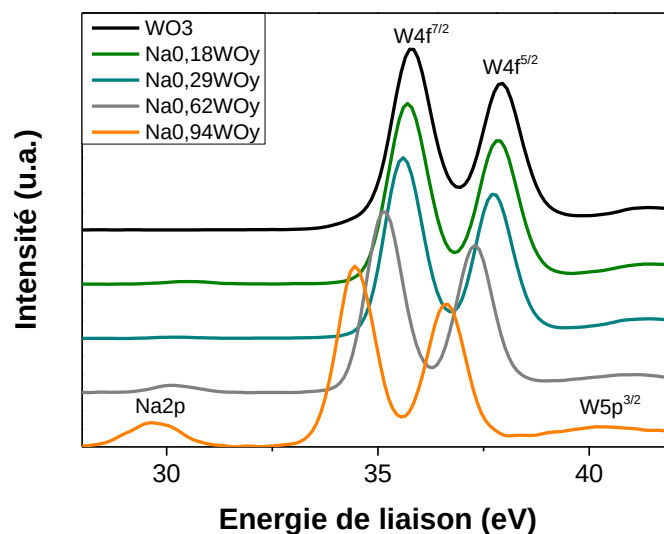
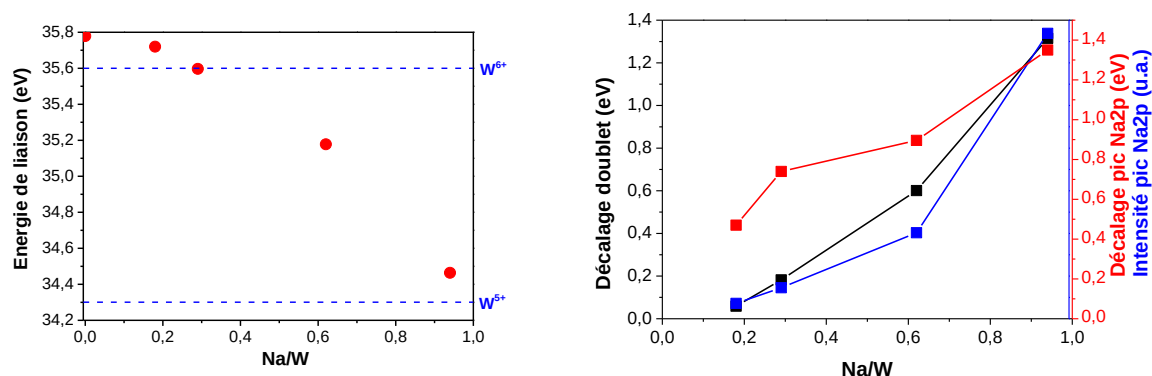


Figure III-32 : Évolution du doublet W4f des films Na_xWO_y en fonction de leur teneur en sodium

La courbe noire représente un film WO_3 , c'est-à-dire un degré d'oxydation W^{6+} pour le tungstène. Conformément aux valeurs trouvées dans la littérature¹⁵⁶, le pic $\text{W4f}^{7/2}$ apparaît vers 36 eV et le pic $\text{W4f}^{5/2}$ vers 38 eV. On observe un décalage vers de plus faibles valeurs d'énergie de liaison lorsque le taux de sodium contenu dans les films augmente. On s'attendrait plutôt à voir apparaître progressivement un second doublet caractérisant la présence de plus en plus prononcée de l'état W^{5+} qui apparaît vers 34 eV^{114,157} mais le signal ne peut pas être modélisé par la présence de deux doublets. La figure III-33 gauche montre l'évolution la position de du pic $\text{W4f}^{7/2}$ avec la teneur en sodium. L'état d'oxydation du tungstène semble évoluer de façon continue et progressive de 6+ vers 5+ au-dessus d'un rapport Na/W de 0,03, valeur proche de la limite théorique entre des films Na_xWO_3 non-métalliques/métalliques. Un tel décalage progressif du doublet des états W4f a déjà été observé pour des monocristaux de Na_xWO_3 de structure cubique au comportement métallique^{155,158}.

Sur la figure III-32, on observe également un pic de faible intensité vers 30 eV, correspondant à l'état Na 2p du sodium^{159,160}. Ce pic varie en position et en intensité avec la teneur en sodium dans les revêtements en cohérence avec des observations sur monocristaux de structure cubique au comportement métallique^{155,158}.



Figures III-33 : (gauche) Évolution de l'énergie de liaison du pic W4f_{7/2} en fonction du ratio Na/W (droite) Évolution du décalage de l'énergie de liaison du pic W4f_{7/2} (en noir) et de l'intensité et du décalage du pic situé vers 30 eV (en bleu) en fonction du ratio Na/W

Afin de tenter de corrélérer le changement de degré d'oxydation du tungstène avec l'augmentation de la quantité de sodium dans le film synthétisé, le décalage de l'énergie de liaison du doublet W4f est représenté en fonction du ratio Na/W (Figure III-33 droite). On constate qu'il augmente avec la quantité de sodium. Ce graphique confirme également que le pic apparaissant vers 30 eV sur la figure III-32 est bien représentatif du sodium puisque son intensité augmente avec le ratio Na/W (courbe bleue). On note également un décalage de ce pic avec la valeur de x. Cependant ce décalage semble évoluer linéairement contrairement aux résultats de Chazaviel et al.¹⁶⁰, qui montrent une évolution de la forme $\Delta E \sim x^{1/2}$ pour des bronzes de tungstènes Na_xWO₃ de structure cubique.

La figure III-34 présente les spectres EELS au seuil K de l'oxygène des films Na_xWO_y synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron avec, pour référence, le spectre de l'oxyde de tungstène présenté précédemment (figure III-12). Le spectre du film Na_{0,35}WO_y est également présenté pour comparaison. La forme des spectres est semblable pour l'ensemble des films et contrairement à l'échantillon Na_{0,35}WO_y, l'ensemble des films synthétisés par co-pulvérisation présente une contribution 4 bien observable. Toutefois, un décalage net du bord d'absorption, du pic 1 et du pic 2 vers les énergies élevées par rapport au spectre de WO₃ est observé pour tous les films contenant du sodium, comme dans le cas du film Na_{0,35}WO_y.

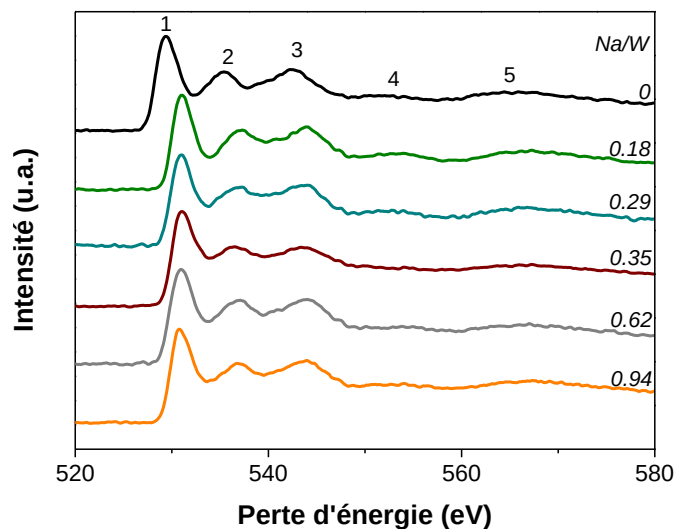


Figure III-34 : Spectres EELS au seuil K de l'oxygène des films minces de Na_xWO_y

Le tableau III-9 et la figure III-35 permettent de mieux se rendre compte de l'évolution de l'énergie de ces pics avec la valeur de x . Ce décalage n'est pas complètement cohérent avec ceux modélisés par Field et al. (figure III-14 droite) pour des transitions structurales orthorhombique $\Rightarrow$ monoclinique ou monoclinique $\Rightarrow$ quadratique de l'ordre local. Il est donc difficile de conclure sur la nature de l'ordre local dans ces films même si le décalage du pic 2 est cohérent avec la transition $\beta \Rightarrow \alpha$. Les bronzes de tungstène Na_xWO_3 cristallins présentent une structure cubique à partir de $x > 0,3$. De plus, des mesures expérimentales¹⁵⁰ n'ont pas révélé de décalage en position du pic 1 des spectres de bronzes de tungstène cristallisés (cubiques) par rapport à $\text{WO}_{3-\delta}$.

Décalage pic	1	2
	eV	
$\text{Na}_{0,18}\text{WO}_y$	1,3	1,4
$\text{Na}_{0,29}\text{WO}_y$	1,6	1,5
$\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$	1,7	1,2
$\text{Na}_{0,62}\text{WO}_y$	1,8	1,2
$\text{Na}_{0,94}\text{WO}_y$	1,3	1,5
γ vers α	1	1,3
β vers γ	0,9	0,4

Tableau III-9 : Décalage des pics 1 et 2 des films Na_xWO_y synthétisés en comparaison avec les décalages lors des changements de phase γ vers α et β vers γ ¹⁴⁴

Par ailleurs, le signal EELS au seuil O K des bronzes de tungstène cristallins présente une contribution proche de 540 eV qui se développe avec x , contrairement à nos échantillons. Il semble donc que les films synthétisés ne présentent pas, à l'échelle locale, la structure cubique des bronzes de tungstène pour des valeurs de $x > 0,4$ ³⁸.

Nous avons tracé l'évolution du décalage énergétique entre les états e_g^* et t_{2g}^* à partir de la position des pics 1 et 2 en incluant l'échantillon $Na_{0,35}WO_y$ (figure III-35). La comparaison avec l'évolution de la conductivité montre une bonne corrélation. Ceci peut s'expliquer par l'évolution de l'intensité de l'hybridation : une faible hybridation entre les états O 2p et W 5d au niveau des octaèdres peut rendre difficile la mobilité des électrons. Elle est liée à une diminution du décalage en énergie. La différence de décalage en énergie pour les échantillons synthétisés par co-pulvérisation avec l'échantillon synthétisé à partir de la cible Na-W tend à indiquer que les deux méthodes ne produisent pas le même type d'ordre local avec des liaisons Na-O plus fortes dans le cas de la pulvérisation réactive de la cible de Na-W. Ce résultat montre que l'ordre local influence de façon très importante les propriétés des films Na_xWO_y .

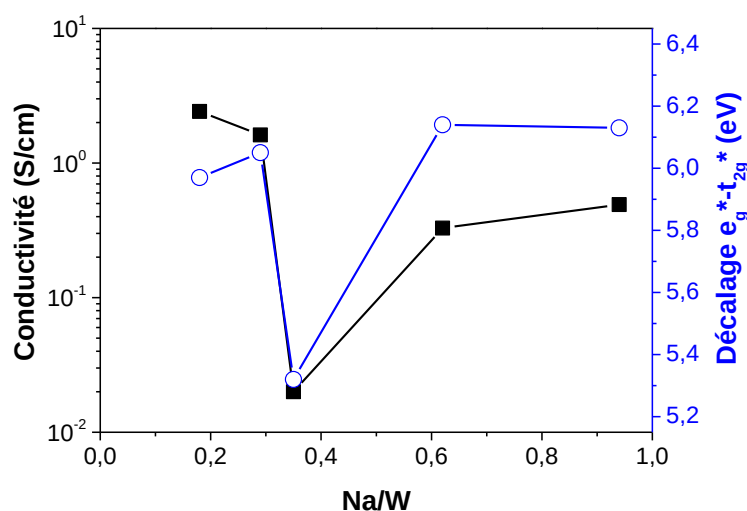


Figure III-35 : Évolution de la conductivité et l'écart énergétique entre les pics 1 et 2 en fonction de la teneur en sodium des films minces Na_xWO_y étudiés

Le spectre aux pertes faibles de chaque film a été extrait et comparé à ceux des films $WO_{3-\delta}$ et $Na_{0,35}WO_y$ étudiés précédemment (figure III-36). Le spectre correspondant au film $Na_{0,94}WO_y$ n'est pas présenté car il s'avère être trop bruité et pas suffisamment intense.

On constate aisément que l'allure des spectres est similaire mais qu'il y a une baisse d'intensité générale du spectre lorsque la composition en sodium augmente.

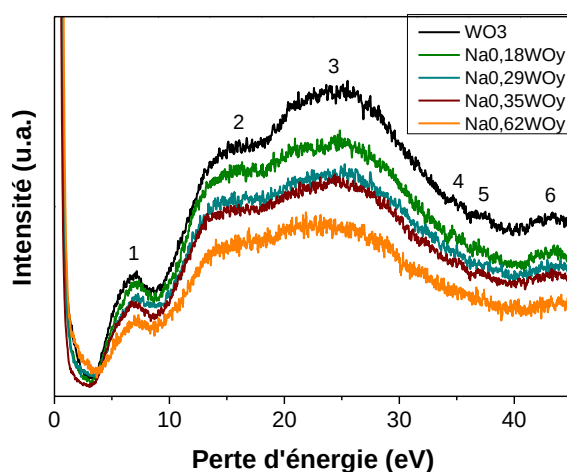
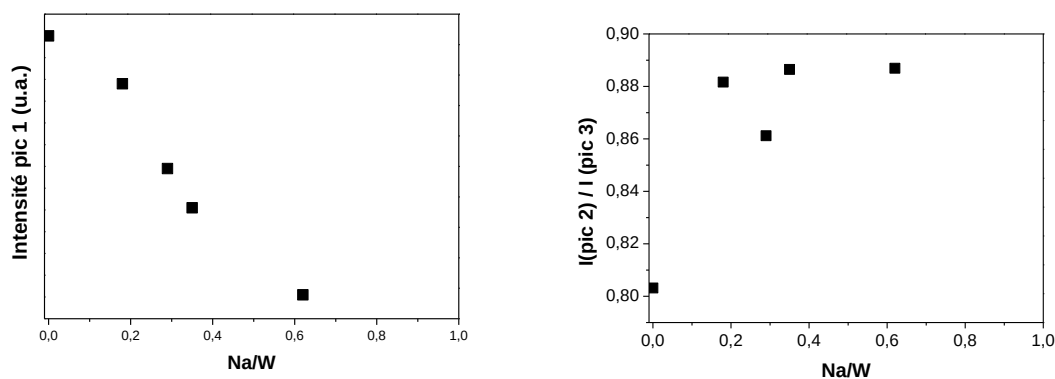


Figure III-36 : Spectres EELS des pertes faibles des films minces WO_3 et Na_xWO_y

L'évolution de l'intensité du pic 1, centré autour de 6-7 eV, tracé sur la figure III-37 gauche met bien cela en évidence. Elle présente une diminution linéaire correspondant au remplissage progressif de la bande de conduction lorsque la teneur en sodium des films étudiés augmente. Le rapport d'intensité entre le pic 2 et le pic 3 a également été calculé pour chaque film (figure III-37 droite). Ce rapport, comme la conductivité présentée sur la figure III-35, montre un minimum pour le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$. Dans la partie A, l'augmentation de ce rapport avait été attribuée à la présence de lacunes d'oxygène. Ici, elle semble liée à la teneur en sodium et éventuellement à la conductivité des films.



Figures III-37 : Évolution de l'intensité du pic 1 (gauche). Rapport d'intensité entre les pics 2 et 3 (droite) en fonction du ratio Na/W des films étudiés

Les mesures aux pertes faibles nous ont également permis d'estimer graphiquement le gap électronique et par modélisation de réaliser un tracé de Tauc. Les différentes valeurs de gap déduites par les différentes méthodes sont reportées dans le tableau III-10 pour les deux films. Les valeurs de gap obtenues par le tracé de Tauc à partir des données optiques et électroniques sont cohérentes et indiquent un gap légèrement plus élevé pour les films contenant du sodium, excepté le film non transparent $\text{Na}_{0,29}\text{WO}_y$. Ces valeurs à la hausse de gap pourraient s'expliquer par une introduction de défauts dans le gap dus au sodium. Ce comportement est opposé à celui des bronzes de tungstène cristallisés¹⁶¹. Les valeurs restent toutefois plus faibles que celle du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$.

	Transmittance	Pertes faibles	Calcul via k
DO₂	Gap	Gap	Gap
Nccm	eV	eV	eV
WO ₃	3,37	3,19	3,37
Na _{0,18} WO _y	3,41	3,15	3,29
Na _{0,29} WO _y	3,19	3,34	3,28
Na _{0,62} WO _y	3,44	3,4	3,37

Tableau III-10 : Comparaison des valeurs de gap optique des films Na_xWO_y obtenues par différentes méthodes

Les films minces Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible céramique montrent des variations importantes de transmittance en fonction des conditions d'élaboration qu'il n'a pas été possible d'expliquer simplement. Il est possible qu'il soit lié à l'introduction de niveaux dans le gap mais sans pouvoir distinguer aisément les effets de la sous-stœchiométrie en oxygène et de la teneur en sodium. Du fait de cette variabilité des résultats, expliquée par la faible reproductibilité des synthèses par co-pulvérisation, il a été plus aisé de concentrer les analyses électrochimiques du chapitre 4 sur le film synthétisé à partir de la cible Na-W.

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été dédiée à l'étude de l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène de films minces $\text{WO}_{3-\delta}$ sur leurs propriétés optiques et électriques. Celles-ci sont fortement influencées par la sous-stœchiométrie en oxygène qui est aisément régulée par l'intermédiaire du débit d'oxygène pendant la synthèse. Le coefficient d'absorption évolue linéairement avec la sous-stœchiométrie alors que la conductivité suit une évolution parabolique avec ce même paramètre. Dans une seconde partie nous avons évalué la possibilité de modifier les propriétés de film du système Na-W-O en testant deux méthodes de synthèse basées sur la pulvérisation réactive d'une cible Na-W et sur la co-pulvérisation d'une cible Na_2WO_4 et d'une cible de tungstène. Seule la première méthode est reproductible et permet d'espérer une application ultérieure des films qui présentent une transparence élevée et une conductivité électronique significative.

Des mesures de structure électronique ont permis de réaliser des interprétations du comportement électrique sur la base du transfert électronique vers les états $\text{W}5d$ de la bande de conduction et d'identifier des modifications de l'intensité des liaisons W-O.

Chapitre 4 : Caractérisations du phénomène d'intercalation de sodium au sein des films WO_3 et Na_xWO_y

Introduction

Les propriétés optiques, électriques et structurales des films $\text{WO}_{3-\delta}$ étudiées dans le chapitre précédent ont mis en évidence une variation importante de la conductivité électronique avec la sous-stœchiométrie en oxygène dans ces films et suggéré des possibilités d'optimiser leur comportement électrochimique. Par ailleurs, l'analyse des films Na_xWO_y a révélé des propriétés qui contrastent avec celles des bronzes de tungstène Na_xWO_3 . Les résultats préliminaires de la thèse de Maud Jullien⁹ tendaient à indiquer que ces films possèdent la capacité d'échanger des ions Na^+ . Ainsi, il est pertinent d'étudier leurs propriétés électrochimiques afin de préciser leur comportement et d'évaluer la possibilité de les utiliser dans de futurs systèmes électrochimiques.

Dans ce chapitre, les comportements électrochimiques et électrochromes des films d'oxyde de tungstène WO_3 synthétisés dans le chapitre précédent, en milieu aqueux et non-aqueux, sont étudiés. L'objectif est d'analyser les phénomènes d'insertion et de désinsertion de cations sodium au sein du film mince électrochrome de WO_3 afin de mieux les comprendre. Ces analyses permettront d'extraire des paramètres caractéristiques tels que le taux de sodium inséré dans le film, les quantités de charges insérées, l'efficacité coulombique, le coefficient de diffusion du sodium au cours du cyclage électrochimique ainsi que la transmittance suivie in-situ. Cette étude est complétée par une brève analyse ellipsométrique sur un film Na_xWO_3 inséré et coloré. Enfin, une analyse par voltampérométrie cyclique est réalisée sur un film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé dans le chapitre précédent.

Partie A : Interaction des films de WO₃ avec le milieu d'analyse

I. Phénomène de dissolution des films en solution aqueuse

I.1. Comportement électrochimique

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus au cours des travaux réalisés par Maud Jullien lors de son doctorat⁹, des analyses électrochimiques ont été effectuées en milieu aqueux via l'utilisation d'une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ à 0,1 mol.L⁻¹. Cette solution a été choisie car elle fournit les ions sodium, est électrochimiquement inerte et contient des espèces non électroactives. Les conditions opératoires ont été définies sur la base des travaux de thèse de Maud Jullien. Une vitesse de balayage de 0,5 mV/s a été utilisée pour caractériser un film poreux synthétisé à haute pression (environ 4,5 Pa) en atmosphère réactive avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm avec un courant de 200 mA appliqué sur une cible de tungstène métallique. La fenêtre électrochimique était comprise entre -0,7 et +0,2 V vs AgCl/Ag. Nous avons pu observer plusieurs cycles présentant un signal significatif mais une décroissance du courant est rapidement constatée au cours du cyclage (figure IV-1).

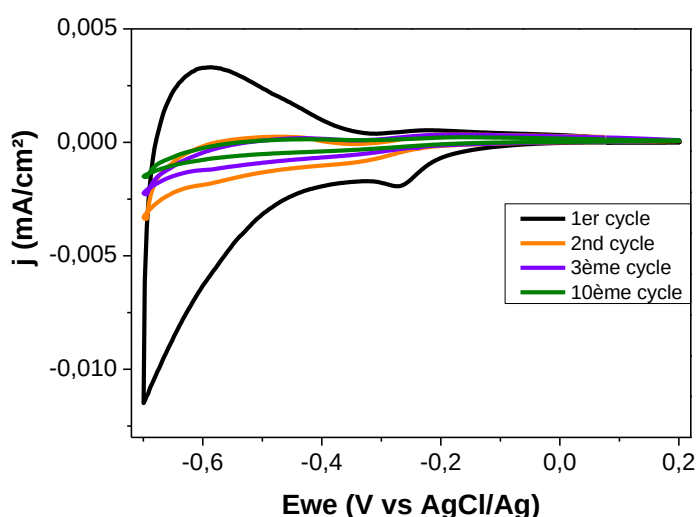


Figure IV-1 : Cycles voltampérométriques d'un film de WO₃ analysé dans une solution aqueuse Na₂SO₄ (0,1 M) à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s

Cette diminution du signal électrochimique et l'observation à l'œil nu de l'aspect du film en fin d'analyse (rosé comme ITO seul) laissaient penser à une dégradation de ce dernier. Afin d'obtenir un plus grand nombre de cycles voltampérométriques présentant un courant significatif, une étude portant sur l'influence de la vitesse de balayage a été réalisée. Pour limiter l'influence de la dégradation des films sur les résultats, six échantillons différents ont été utilisés. La figure IV-2 montre l'évolution du second cycle voltampérométrique des films de WO_3 caractérisés avec des vitesses de balayage allant de 1 à 100 mV/s.

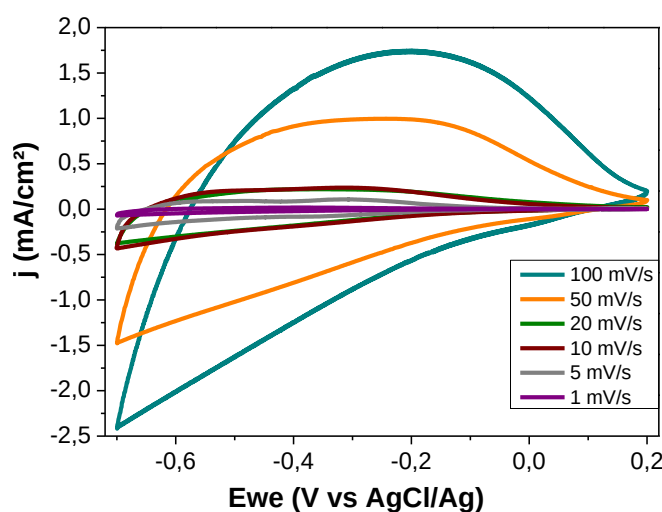


Figure IV-2 : Second cycle voltampérométrique d'un film de WO_3 dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1 M) pour différentes vitesses de balayage

Outre une grande différence de densité de courant maximale (celle-ci augmente logiquement avec la vitesse de balayage), les allures des cycles sont similaires à celle obtenue par Gillespie et al.¹⁶². Comme les films d'oxyde de tungstène amorphes ont une large distribution de sites d'intercalation différents énergétiquement, les voltampérogrammes cycliques n'affichent pas de pics cathodiques distincts¹⁶³. L'optimisation de la vitesse de balayage nécessite d'effectuer un compromis pour avoir une bonne définition des courbes, pour être en équilibre quasi-stationnaire et pour tracer un maximum de cycles avant la dégradation du film. Une vitesse de 20 mV/s nous a paru amplement adéquate pour obtenir un nombre suffisant de cycles (un cycle dure 90 secondes) et donc vérifier la reproductibilité et la réversibilité du phénomène d'intercalation de cations. Une analyse par voltampérométrie cyclique (figure IV-3) a été effectuée dans une solution aqueuse de sulfate de sodium sur un film mince de WO_3 à une vitesse de 20 mV/s afin d'observer le comportement de ce film électrochrome.

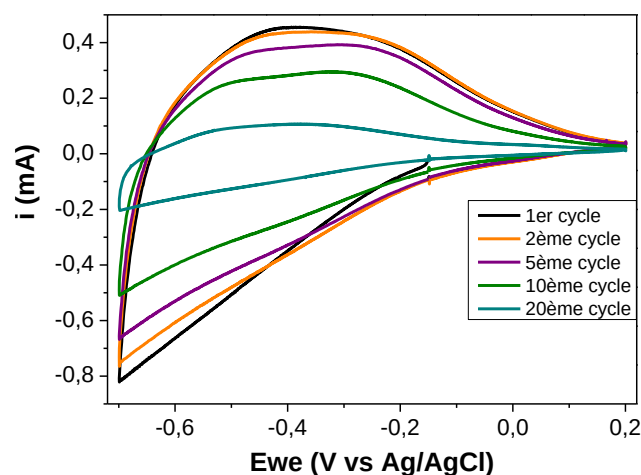


Figure IV-3 : Voltampérogramme cyclique d'un film de WO_3 immergé dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à 20 mV/s

La coloration bleu foncé observée (figure IV-4) indique la réduction provoquée par l'intercalation des cations.

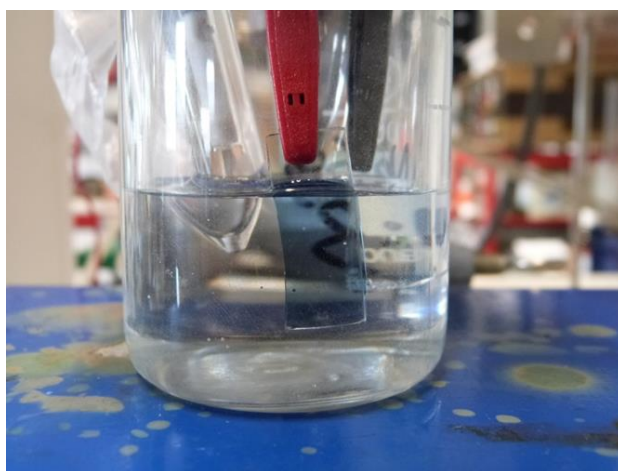


Figure IV-4 : Photographie d'un film électrochrome de trioxyde de tungstène WO_3 à l'état inséré (bleu) par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à 20mV/s

Lors de l'inversion du potentiel, on observe une décroissance du courant anodique, ce qui signifie qu'il y a désintercalation des cations du film, entraînant sa décoloration. Malgré tout, le constat posé précédemment reste sensiblement identique, à savoir qu'une dégradation du film se produit au cours du temps. Après vingt cycles (courbe bleue), l'intensité maximale a nettement diminué par rapport à celle obtenue au cours du premier cycle.

En faisant l'hypothèse que les ions intercalés sont uniquement de type Na^+ , le taux d'intercalation de sodium, autrement dit la valeur x de Na_xWO_3 , a pu être calculé à partir des

voltampérogrammes de la figure IV-3 par intégration des quantités de Coulomb. En fixant une valeur approximative du nombre de moles du film de WO_3 (en utilisant une densité théorique de $7,16 \text{ g/cm}^3$ et en tenant compte des caractéristiques géométriques telles que l'épaisseur et la surface), une valeur proche de 0,30 est obtenue pour le premier cycle. Cette valeur, comme mentionnée dans la littérature¹⁶⁴, est suffisante pour observer une coloration « bleue » du film (Figure IV-4Figure). Ensuite, en concordance avec l'évolution des voltampérogrammes, deux hypothèses peuvent être posées : soit le taux de sodium intercalé dans le film de WO_3 diminue avec le cyclage, soit une dissolution du film se produit au cours du temps. Afin de tester ces hypothèses, une étude par microscopie électronique à balayage a été réalisée en détection des électrons secondaires et a été couplée à des mesures de la composition locale par EDS. L'image (figure IV-5) en détection des électrons secondaires a été prise à l'interface entre une zone en contact avec la solution aqueuse (à gauche) et une zone qui ne l'était pas (à droite).

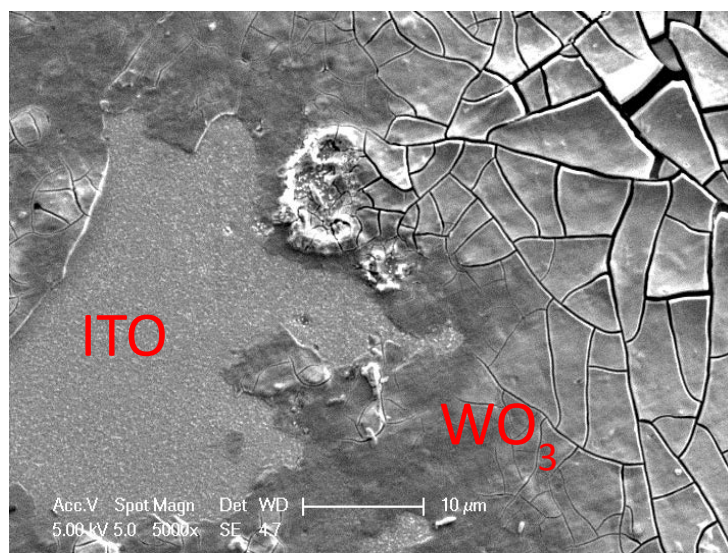


Figure IV-5 : Micrographie réalisée par microscopie électronique à balayage en mode de détection des électrons secondaires du film de WO_3 après analyse par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Cette image montre la disparition du film d'oxyde de tungstène sur la zone qui était en contact avec la solution aqueuse (partie gauche) alors que le film de WO_3 est toujours présent sur le reste de l'échantillon bien que fortement fissuré et en cours de délamination. Ces différentes observations indiquent une dissolution des films d'oxyde de tungstène au contact de l'électrolyte. Ceci se justifie à partir du diagramme de Pourbaix du tungstène (figure IV-6).

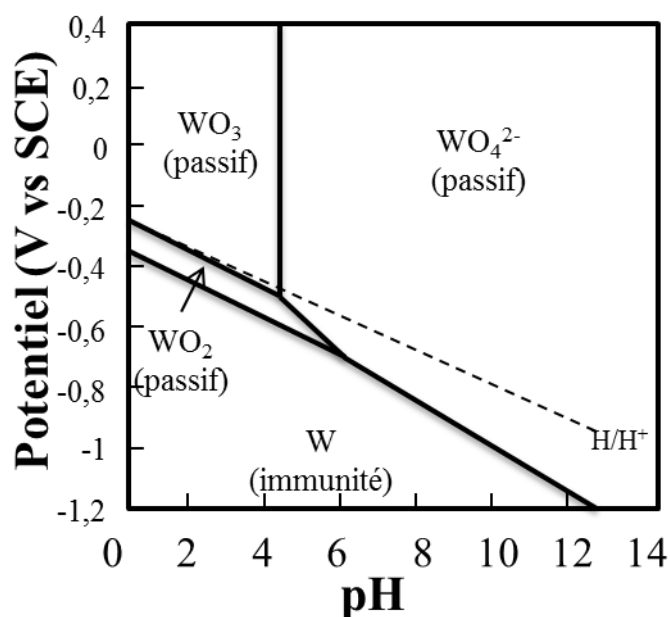


Figure IV-6 : Diagramme de Pourbaix du tungstène W, inspiré de¹⁶⁵

En effet, l'oxyde de tungstène WO_3 est stable pour une valeur de pH inférieure à 4. Pour un pH supérieur, l'oxyde se corrode et se dissout. Le pH de la solution utilisée précédemment a une valeur de 4,26, ce qui explique la dissolution des revêtements dans les conditions d'analyse. Afin d'éviter le phénomène constaté, la valeur du pH de la solution, a été diminuée à l'aide d'une solution tampon à base d'hydrogénophthalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$; 0,1 M) et d'acide chlorhydrique (HCl ; 0,1 M), jusqu'à une valeur de pH de 2,65. Malgré ce changement important et des conditions de travail a priori favorables, la tenue du film est améliorée mais la dissolution reste observable. En effet, une chute des valeurs de courant est encore observée à partir d'une trentaine de cycles lors d'analyses voltampérométriques à une vitesse de balayage de 20 mV/s (figure IV-7). Cependant, on observe une augmentation initiale de la densité de courant jusqu'au vingtième cycle, pouvant être expliquée par un phénomène de vieillissement déjà mis en évidence dans le cas de l'insertion de protons¹⁶⁶. On peut donc souligner la possibilité de réaliser des mesures représentatives du phénomène d'intercalation réversible en se plaçant dans cette configuration et en se limitant à un nombre de cycles restreint.

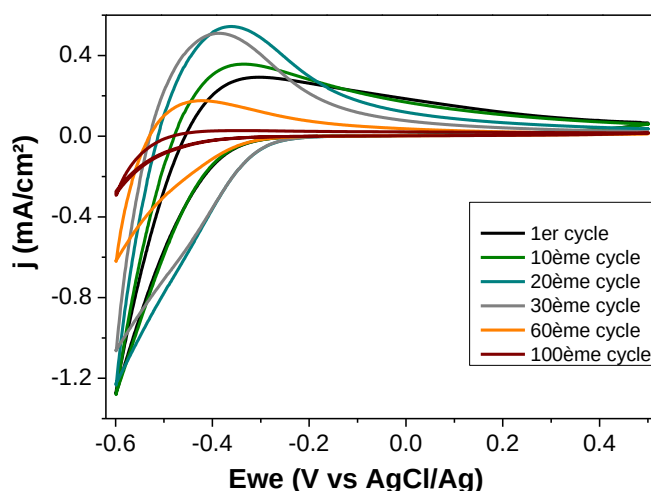


Figure IV-7 : Voltampérogramme d'un film de WO_3 dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s

La solution aqueuse de sulfate de sodium étant à un pH inférieur à 3, c'est à dire dans le domaine de stabilité de WO_3 , les éventuels problèmes de dissolution sont évités pour un temps de séjour suffisamment court dans la solution (inférieur à 45 minutes). En revanche, la solution étant acide, il pourrait se produire une intercalation concurrentielle et concomitante des protons H^+ dans le film électrochrome lors de l'intercalation de cations de sodium Na^+ . Nous examinerons cette possibilité dans la sous-partie III.

I.2. Suivi optique in-situ

Avec l'objectif de caractériser au mieux le comportement des films électrochromes, il était important de pouvoir étudier l'évolution des propriétés optiques de ceux-ci au cours des réactions d'intercalation et de désintercalation. Ainsi, l'étude des données optiques issues d'un spectrophotomètre couplé à une cellule électrochimique s'est avérée pertinente (le couplage est présenté dans le chapitre 2). La figure IV-8 représente l'évolution in-situ de la transmission optique du film électrochrome étudié lors de la voltampérométrie cyclique de la figure IV-7. L'évolution présentée a été obtenue à une longueur d'onde de 600 nm correspondant à une forte intensité de coloration du matériau¹⁶⁷. Cette évolution coïncide parfaitement avec la diminution des valeurs d'intensité au cours du temps ou du cyclage électrochimique. En effet, lors des premiers cycles, une variation de transmittance est observée avec une amplitude constante allant de 75 % à l'état désinséré (décoloré) à une valeur légèrement inférieure à 50 % lors de l'insertion conduisant à la coloration (formation

de Na_xWO_3). Cette amplitude entre états inséré et désinséré diminue ensuite progressivement jusqu'à stagner à une valeur faible d'environ 5 %. Cela concorde avec la dissolution du film observée précédemment (figure IV-5) car celle-ci engendre une quantité moindre d'oxyde de tungstène (diminution de l'épaisseur du film)¹⁶⁸.

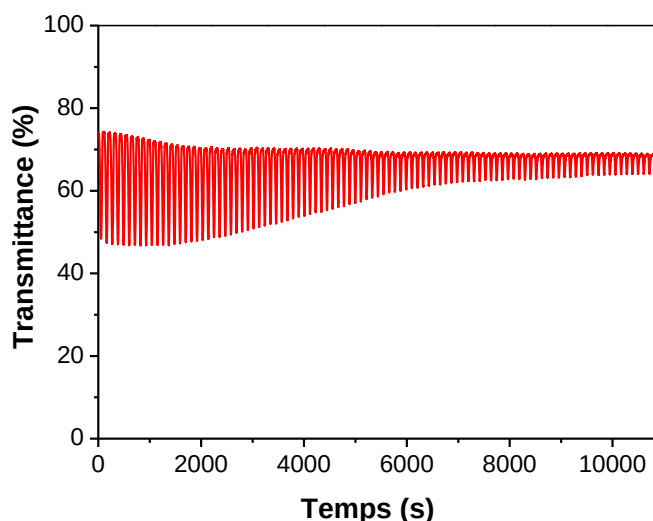


Figure IV-8 : Évolution in-situ de la transmission optique à 600 nm d'un film de WO_3 au cours de cyclage voltampérométrique dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Le tableau IV-1 résume les différentes données pouvant être extraites des courbes de voltampérométrie cyclique et de leur suivi optique in-situ.

Cycle	Q_{red}	Q_{ox}	T_{red}	T_{ox}	ΔT (600nm)	η_{red}	η_{ox}	CE
<i>milieu aqueux</i> <i>Na_2SO_4</i>	<i>mC/cm^2</i>	<i>mC/cm^2</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>cm^2/C</i>	<i>cm^2/C</i>	<i>%</i>
1	10,36	8,63	48	74	26	18,14	21,79	83,23
5	9,44	8,73	47	73	26	20,25	21,91	92,42
10	9,91	9,3	47	72	25	18,69	19,92	93,81
20	11,23	10,28	48	70	22	14,59	15,94	91,56
50	6	4,77	59	69	10	11,34	14,26	79,53
100	3,42	2,35	64	69	5	9,55	13,89	68,79

Tableau IV-1 : Quantités de coulombs échangés Q , transmittances T , contraste optique ΔT , efficacité électrochromique η_{ox} et η_{red} , efficacité coulombique CE au cours du cyclage d'un film de WO_3 en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) (courbes de voltampérométrie cyclique et du suivi optique in-situ)

L'efficacité électrochromique, parfois nommée efficacité de coloration, est un paramètre important pour les matériaux électrochromes et représente la mesure quantitative de la couleur formée par électrochimie. Elle est relative à la charge injectée nécessaire pour produire un changement de couleur dans le matériau¹⁶⁷. Généralement, les électrochromes organiques montrent une valeur η supérieure aux espèces inorganiques car les absorptivités molaires de ces dernières sont habituellement plus élevées¹⁶⁹. Les valeurs η obtenues par les analyses réalisées sont proches de 20 cm²/C et diminuent légèrement avec la chute de l'efficacité coulombique. Elles correspondent à celles obtenues par Kim et al.¹⁷⁰ pour des films amorphes synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron réactive et à celles obtenues par Hutchins et al.¹⁷¹ pour des films polycristallins déposés par pulvérisation radiofréquence lors de l'insertion de cations de lithium Li⁺. Elles sont suffisamment élevées, au moins lors des 30 premiers cycles, puisqu'une variation de la coloration du film électrochrome est observée. Ces valeurs d'efficacité électrochromique permettent également d'en déduire l'efficacité coulombique, autrement dit le coefficient de réversibilité. On constate que celui-ci chute après le vingtième cycle pour atteindre une valeur de 69% au centième cycle (tableau IV-1). Cette diminution confirme qu'il y a toujours une dégradation du film de WO₃ au cours du temps.

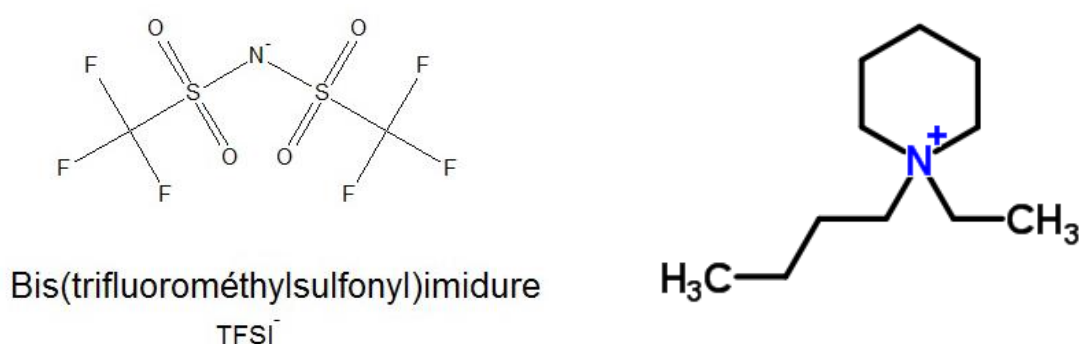
II. Étude du comportement électrochimique de WO₃ en milieu non aqueux

Pour s'affranchir du phénomène de dissolution deux alternatives aux mesures présentées précédemment ont été envisagées : le recours à des liquides ioniques ou à un électrolyte solide.

II.1. Comportement dans un liquide ionique

Des études antérieures menées au sein de l'équipe¹⁷² ont montré que les liquides ioniques (à température ambiante) sont de bons candidats pour une application électrochimique en milieu non aqueux. En effet, ils possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour une utilisation en tant qu'électrolyte (ils sont modulables par modification de la nature de l'anion et du cation). De plus, les liquides ioniques, dits de deuxième génération, sont stables vis-à-vis de l'air et de l'eau et possèdent un large domaine d'électroactivité (DEA). Ils

sont également caractérisés par une faible température de fusion (inférieure à 100°C), et une bonne stabilité thermique (jusqu'à 350°C). De plus, ils possèdent une très faible tension de vapeur ce qui fait qu'ils sont peu volatils, non explosifs et quasi inflammables. Toutefois, ils ont deux principaux inconvénients ; d'une part une viscosité élevée entraînant une conductivité ionique plus faible, d'autre part ils rendent la solubilité des sels métalliques difficile (en leur sein). Notre choix s'est porté vers l'électrolyte constitué de l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure d'acronyme TFSI⁻ et d'un cation de type Pipéridinium, le 1-butyl,1-éthylpipéridinium d'acronyme BEPip⁺ (figures IV-9).



Figures IV-9 : Représentation de l'anion TFSI⁻ (gauche) et du cation BEPip⁺ (droite)

Le liquide ionique choisi possède de bonnes propriétés pour cette application, à savoir un caractère peu hygroscopique et une viscosité modérée à 20°C (240 mPa.s)¹⁷³ se situant parmi les plus faibles de la gamme (permettant de ne pas trop ralentir la diffusion des cations). L'ajout d'un sel métallique de sodium de type Na⁺ TFSI⁻ a été choisi, bien qu'il soit très coûteux, car le fait d'avoir un anion du même type que celui contenu dans le liquide ionique permet d'augmenter la solubilité du sel. Des analyses par voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les mesures en solution aqueuse (figure IV-10). Une bonne stabilité du système d'oxydo-réduction est observée et on constate que les signaux de ce système sont bien mieux définis que ceux obtenus en milieu aqueux. Les potentiels anodiques et cathodiques sont proches, respectivement, de -0,1 V et -0,4 V (vs AgCl/Ag).

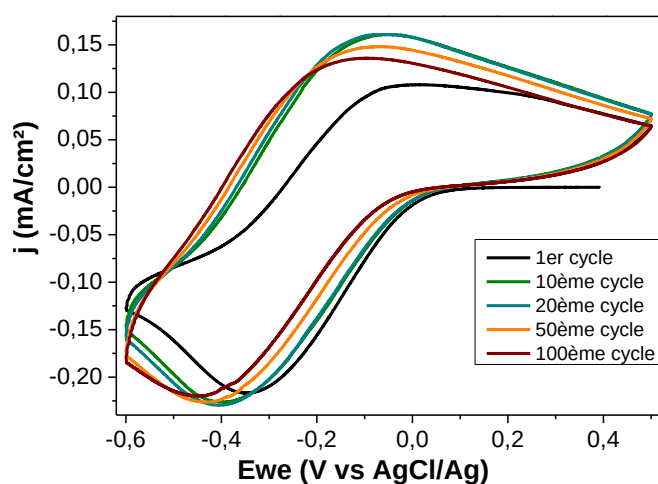


Figure IV-10 : Voltampérogramme d'un film de WO_3 dans une solution de liquide ionique BePipTFSI dans laquelle a été dissout un sel de sodium NaTFSI, à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Un suivi optique in-situ correct n'ayant pu être effectué du fait de la viscosité du liquide ionique, des mesures optiques ex-situ ont été réalisées (figure IV-11). On observe ici une amplitude de variation de transmittance entre état inséré et désinséré (environ 40 % à 600 nm) bien supérieure à celle obtenue en milieu aqueux.

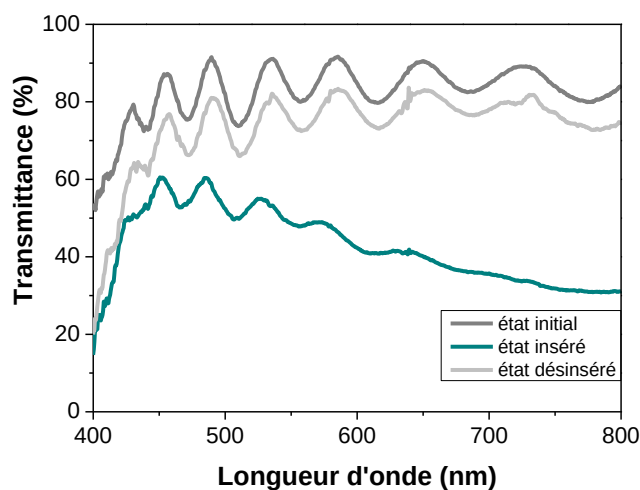


Figure IV-11 : Évolution de la transmittance optique d'un film WO_3 dans le visible pour les états brut d'élaboration, inséré et désinséré (à -0,6 et 0,2 V) par cyclage voltampérométrique en liquide ionique BePipTFSI à une vitesse de 20 mV/s

Une micrographie a été effectuée par microscopie électronique à balayage en détection des électrons secondaires (figure IV-12) afin de prouver que le film ne subit pas la dégradation observée dans le cadre des analyses effectuées en milieu aqueux. Elle a été réalisée sur un film analysé pendant 400 cycles de voltampérométrie à 20 mV/s. On constate que la surface de l'échantillon est homogène malgré la présence de quelques fissures de tension. Une analyse EDS des éléments W et O sur celle-ci a permis de constater que la présence d'oxyde de tungstène est homogène sur toute cette zone qui était en contact avec le liquide ionique durant la voltampérométrie cyclique réalisée.

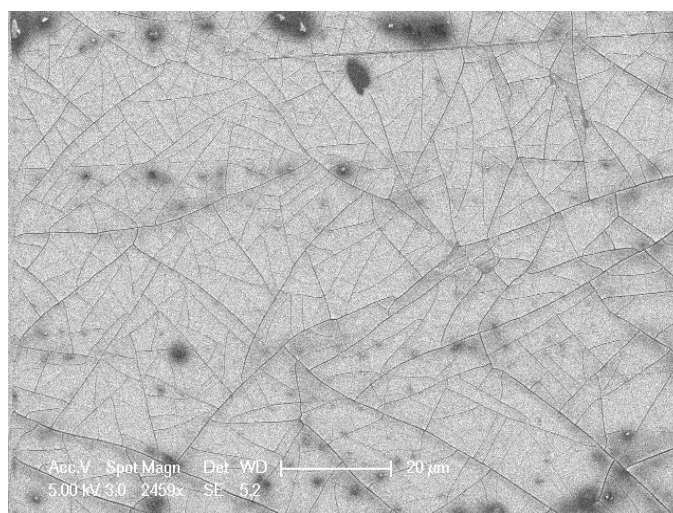


Figure IV-12 : Micrographie réalisée par microscopie électronique à balayage en mode de détection des électrons secondaires du film de WO_3 après analyse par voltampérométrie cyclique dans une solution de liquide ionique BePipTFSI (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Le tableau IV-2 montre les valeurs d'efficacité coulombique mesurées avec un électrolyte constitué de liquide ionique. Elles augmentent avec le cyclage et tendent même vers une valeur de 100 % pour le centième cycle alors que les quantités de charges échangées Q_{ox} et Q_{red} diminuent légèrement.

Cycle	Q_{red}	Q_{ox}	CE
	mC/cm ²	mC/cm ²	%
1	6,04	4,97	82,32
10	5,57	5,45	97,88
20	5,60	5,39	96,25
50	5,41	5,34	98,76
100	4,91	4,91	100

Tableau IV-2 : Évolution des quantités de charges insérées et de l'efficacité coulombique en fonction des cycles voltampérométriques effectués en solution de liquide ionique pour un film de WO_3

Cet électrolyte, permettant uniquement l'intercalation de cations de sodium dans le matériau, a répondu à nos attentes. Il confirme que c'est bien le milieu aqueux qui est à l'origine de la dégradation du film d'oxyde de tungstène et non le film lui-même qui est de mauvaise qualité.

II.2. Comportement au contact d'un électrolyte solide

La seconde solution envisagée repose sur l'utilisation d'un électrolyte solide amorphe de type NaSiCon (Na Super Ionic Conductor) de 300 nm d'épaisseur directement synthétisé par co-pulvérisation cathodique magnétron, à partir d'une cible métallique de Zr-Si et d'une cible céramique de Na_3PO_4 , à la suite du film électrochrome. Le dépôt d'un film ayant un rôle d'électrolyte solide conducteur de sodium devrait permettre d'empêcher d'une part le contact entre l'électrolyte liquide et le film électrochrome et d'autre part l'intercalation de proton dans le film. Si l'électrolyte solide joue effectivement un rôle protecteur, les analyses électrochimiques en solution aqueuse telles que Na_2SO_4 ne devraient plus conduire à la dissolution du film électrochrome. Une analyse électrochimique a été effectuée en milieu aqueux afin de vérifier cela (figure IV-13).

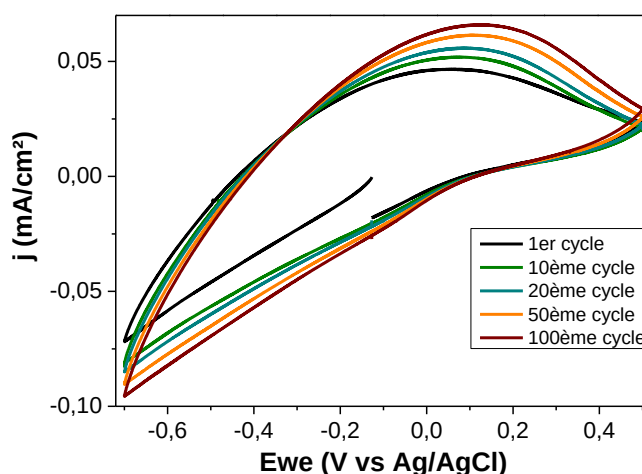


Figure IV-13 : Voltampérogramme d'un film de WO_3 recouvert d'un électrolyte solide dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20 mV/s

La figure IV-13 met en évidence l'existence d'un phénomène de résistance plus important pour l'ensemble bicouche $\text{WO}_3/\text{NaSiCon}$ comparativement à la couche WO_3 seule avec un écart plus grand en potentiel entre insertion et désinsertion relatif à un système plus lent et donc à un transfert de charge à l'interface moins rapide. Elle montre d'autre part

qu'une bonne stabilité des cycles de voltampérométrie est obtenue, même après 100 cycles. On remarque également que le courant, que ce soit en réduction ou en oxydation, augmente au cours du cyclage, ce qui peut être attribué au phénomène de vieillissement évoqué précédemment. Cette analyse a été couplée avec une analyse spectrophotométrique in-situ afin de suivre l'évolution de la transmittance du film de WO₃ (figure IV-14). Il est constaté, d'une part, que la variation de celle-ci est relativement stable au cours du temps et, d'autre part, que son amplitude est plus importante que celle obtenue en milieu aqueux ($\Delta T \approx 50\%$). Cette différence d'amplitude, couplée avec les variations optiques obtenues en liquide ionique, laisse suggérer que le phénomène de dissolution en milieu aqueux débute dès la mise en solution du film électrochrome. Il engendre ainsi une valeur de transmittance en réduction supérieure à ce qui est habituellement obtenu^{34,174}.

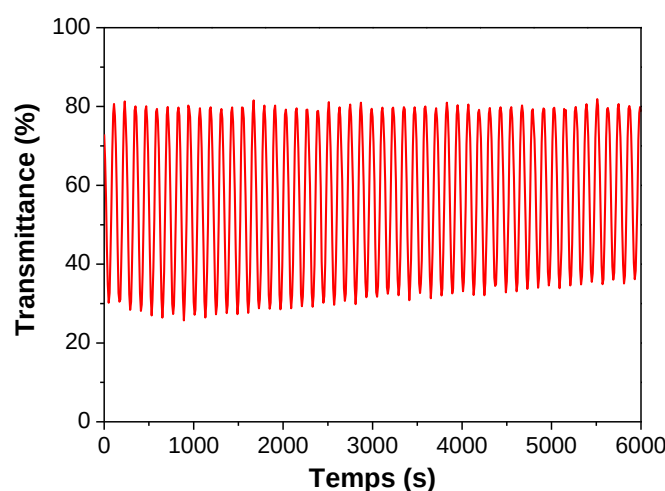


Figure IV-14 : Évolution in-situ de la transmission optique à 600 nm d'un bicouche NaSiCon/WO₃ analysée par voltampérométrie cyclique dans une solution de Na₂SO₄ (0,1 M) ayant une valeur de pH inférieure à 3 à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Comme le laisse suggérer la figure IV-14, la valeur de l'efficacité coulombique est stable en milieu aqueux grâce à l'ajout de cet électrolyte solide (tableau IV-3).

Cycle	Q _{red}	Q _{ox}	CE
	mC/cm ²	mC/cm ²	%
1	1,90	1,80	94,86
10	2,07	1,91	92,34
20	2,14	1,92	89,93
50	2,03	1,86	91,84
100	1,89	1,74	92,23

Tableau IV-3 : Évolution des quantités de charges insérées et de l'efficacité coulombique en fonction des cycles voltampérométriques effectués en solution aqueuse pour un bicouche NaSiCon/WO₃

Les bons résultats obtenus avec l'ajout de cet électrolyte solide permettent d'envisager de l'intégrer dans un dispositif électrochrome tout solide basé sur la conduction du sodium.

II.3. Comparaison des différentes méthodes pour éviter la dissolution du film électrochrome

Ces deux solutions, liquide ionique et électrolyte solide, ont été testées et donnent toutes les deux des résultats encourageants. La figure IV-15 représente l'évolution de l'efficacité coulombique déterminée lors de voltampérométries cycliques effectuées en milieu aqueux et acide Na_2SO_4 (0,1 M), avec ou sans ajout d'un électrolyte solide sur le film mince de WO_3 , et en milieu liquide ionique en fonction du nombre de cycles. On observe une bonne stabilité en milieu aqueux mais seulement pour un faible nombre de cycles. En revanche, pour les deux solutions alternatives envisagées, l'efficacité coulombique est supérieure à 90 % et même proche de 100 % pour l'électrolyte liquide ionique et reste stable au cours du temps contrairement à celle obtenue en milieu aqueux sans ajout d'électrolyte solide. Toutefois, les courants d'échange sont plus faibles avec ces méthodes alternatives. Cette différence pourrait s'expliquer par la pénétration plus importante de l'électrolyte aqueux dans les pores de la morphologie ouverte du film WO_3 (voir figure III-8).

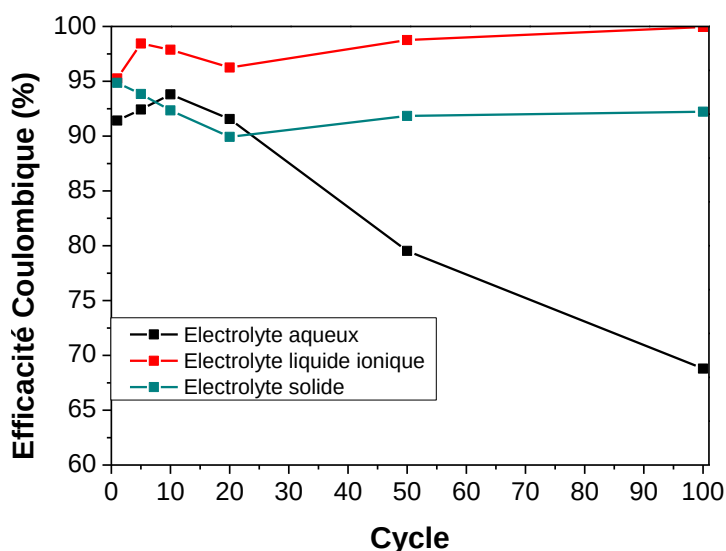


Figure IV-15 : Comparaison de l'évolution de l'efficacité coulombique dans différents milieux et différentes configurations d'électrodes au cours de cyclage voltampérométrique

III. Étude de la co-intercalation de cations de sodium et de protons en milieu aqueux

Il est utile de vérifier s'il y a co-intercalation H^+-Na^+ en milieu aqueux et de valider la possibilité d'utiliser la solution aqueuse avec de courts temps de séjour pour caractériser l'insertion d'ion Na^+ . Ainsi, des analyses par spectrométrie de masse d'ions secondaires ont été effectuées au cours de chronoampérométrie à -0,6 V (vs AgCl/Ag), sur des films minces de WO_3 à l'état brut et après insertion en milieu H_2SO_4 (0,1 M), Na_2SO_4 (0,1 M) et en milieu liquide ionique contenant des cations Na^+ (Figure IV-16). Ce potentiel correspond à une valeur proche du taux maximal d'insertion de cations Na^+ obtenu par voltampérométrie cyclique. L'électrolyte liquide ionique permet d'insérer uniquement des cations de sodium car il ne contient pas de protons H^+ . Les profils obtenus sont présentés sur la figure IV-16 pour un temps de mesure équivalent à l'analyse en épaisseur du film d'oxyde de tungstène.

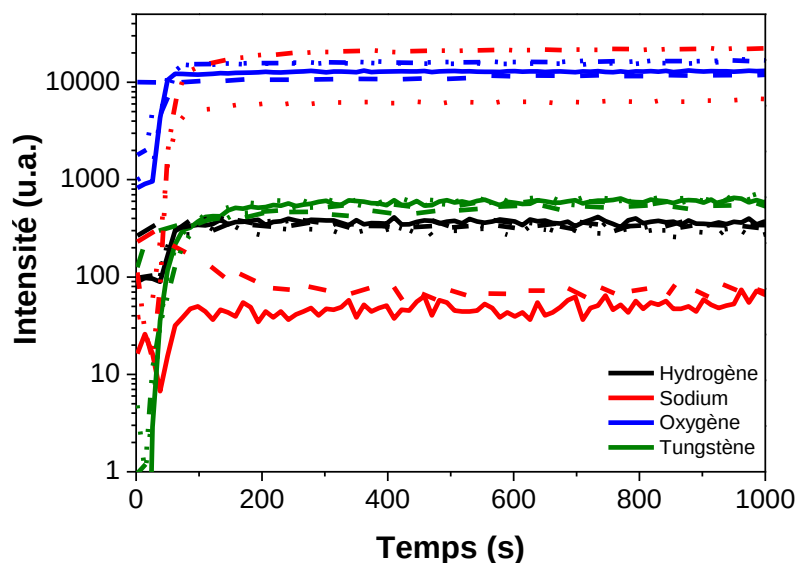


Figure IV-16 : Profils SIMS de films minces WO_3 à l'état brut (traits pleins) et réduit (inséré) en milieu H_2SO_4 (traits discontinus), Na_2SO_4 (pointillés) et liquide ionique basé sur Na^+ (alternance pointillés/traits discontinus)

Les cinquante premières secondes ne sont pas à prendre en compte, elles correspondent à la mise en équilibre de l'abrasion ionique et à l'analyse de l'extrême surface sur laquelle a été déposée une couche d'or pour rendre l'échantillon plus conducteur. Dans tous les cas, les quantités de tungstène (en orange), d'oxygène (en bleu) et d'hydrogène (en noir) n'évoluent pas ou peu, le film de WO_3 n'est donc pas altéré par les analyses électrochimiques. Les mesures d'hydrogène ont sensiblement la même intensité, ce qui signifie que les protons intercalés en milieu aqueux H_2SO_4 ou Na_2SO_4 dans le film sont négligeables par rapport à l'humidité que peut contenir le film. Cette humidité peut être incorporée lors de la synthèse des films car l'enceinte de dépôt ne se trouve pas sous ultra-vide mais également lors du transport des films entre les différentes caractérisations. En revanche, la quantité de sodium augmente nettement pour l'utilisation d'électrolytes en contenant (sulfate de sodium et liquide ionique). Bien qu'il soit impossible de raisonner à partir des intensités relatives des éléments pour discuter des compositions de façon quantitative, nous pouvons malgré tout en déduire qu'il y a bien insertion de cations Na^+ en milieu sulfate de sodium, à laquelle peut s'ajouter une intercalation de protons mais négligeable. La nette augmentation de l'intensité du sodium après polarisation négative est suffisante pour attribuer la coloration bleue du film à l'intercalation du sodium. Ainsi, il est possible d'effectuer des mesures en milieu aqueux en se limitant aux premiers cycles et celles-ci correspondent bien à l'intercalation de cations Na^+ .

Partie B : Caractérisation du comportement électrochimique et du comportement électrochrome des films WO_3

I. Coefficient de diffusion de Na^+ dans WO_3

Nos mesures confirment bien la possibilité d'insérer de façon réversible des ions Na^+ dans les films WO_3 . Une grandeur intéressante pour la caractérisation de ce phénomène est le coefficient de diffusion. La détermination du coefficient de diffusion du sodium dans l'oxyde de tungstène a pu être conduite de trois différentes manières, à savoir la méthode de Randles-Sevcik, la méthode de Cottrell et par spectrométrie d'impédance électrochimique.

I.1. Méthode de Randles-Sevcik

Le coefficient de diffusion de Na^+ dans le film électrochrome a été calculé à partir des voltampérogrammes obtenus avec une vitesse de balayage de 20 mV/s (figure IV-7) et de l'équation de Randles-Sevcik (Équation II-36). En faisant l'hypothèse que le ratio Na/W a une valeur maximale de 0,3 après insertion, le paramètre n correspondant au nombre d'électrons échangés vaut donc aussi 0,3. Le tableau IV-4 présente les valeurs calculées en insertion et en désinsertion, en utilisant respectivement l'intensité du « pic » de réduction et de celui plus net d'oxydation.

Cycle	Jred	Jox	Dred	Dox
	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
1	1,278	0,292	1,02E-09	5,34E-11
10	1,278	0,357	1,02E-09	7,98E-11
20	1,233	0,544	9,51E-10	1,85E-10
30	1,064	0,51	7,08E-10	1,63E-10
60	0,621	0,176	2,41E-10	1,94E-11
100	0,293	0,027	5,37E-11	4,56E-13

Tableau IV-4 : Évolution des densités de courant et des coefficients de diffusion du sodium lors de la réduction et de l'oxydation d'un film de WO_3 en solution aqueuse en fonction du cycle voltampérométrique

On constate que les valeurs des coefficients de diffusion en insertion sont plus élevées qu'en désinsertion. Cela s'explique en partie par le fait que nous n'observons pas de pic de réduction. Ainsi, les valeurs d'intensité choisies sont celles obtenues à -0,6 V, c'est-à-dire les valeurs maximales. Afin de limiter l'erreur sur ces valeurs, un second calcul a été effectué. En effet, il est possible d'observer un léger épaulement sur certains cycles (courbe grise représentant le 30^{ème} cycle sur la figure IV-7). Cela permet de supposer que la réduction se produit à un potentiel légèrement plus élevé. Ainsi, les valeurs d'intensités en réduction ont été prises au potentiel -0,5 V.

Le tableau IV-5 montre les résultats obtenus, qui sont évidemment plus faibles que ceux du tableau IV-4 mais confirment la tendance d'un coefficient de diffusion un peu plus grand lors de l'insertion.

Cycle	Jred	Jox	Dred	Dox
	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
1	0,57	0,292	2,03E-10	5,34E-11
10	0,59	0,357	2,18E-10	7,98E-11
20	0,777	0,544	3,78E-10	1,85E-10
30	0,709	0,51	3,15E-10	1,63E-10
60	0,3	0,176	5,63E-11	1,94E-11
100	0,087	0,027	4,74E-12	4,56E-13

Tableau IV-5 : Évolution des densités de courant et des coefficients de diffusion du sodium lors de la réduction et de l'oxydation d'un film de WO₃ en solution aqueuse en fonction du cycle voltampérométrique

Ces coefficients de diffusion ont également été calculés à partir de la figure IV-2, afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage. On constate (tableau IV-6) que les valeurs obtenues sont similaires, excepté pour la vitesse la plus faible de 1 mV/s où la dégradation du film s'est déjà produite au cours du premier cycle. En effet, ces résultats correspondent au second cycle voltampérométrique. Les valeurs obtenues se situent toutes dans la gamme extraite de la littérature pour Na⁺, $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^{34,74,175,176}.

Vitesse de balayage	jred	Jox	Dred	Dox
mV/s	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
100	2,42	1,747	7,33E-10	3,82E-10
50	1,48	0,996	5,48E-10	2,48E-10
20	0,432	0,236	1,17E-10	3,49E-11
10	0,382	0,219	1,83E-10	6,00E-11
5	0,213	0,108	1,14E-10	2,92E-11
1	0,07	0,017	6,13E-11	3,62E-12

Tableau IV-6 : Évolution des densités de courant et des coefficients de diffusion du sodium lors de la réduction et de l'oxydation d'un film de WO₃ pour le second cycle voltampérométrique en fonction de la vitesse de balayage utilisée

Les coefficients de diffusion du sodium dans WO₃ ont également été calculés en milieu non-aqueux et lors de l'ajout de l'électrolyte solide. Le tableau IV-7 présente les valeurs obtenues en milieu non-aqueux. Celles-ci sont cohérentes avec la stabilité observée en voltampérométrie cyclique puisque les valeurs de coefficient de diffusion du sodium sont très proches les unes des autres quel que soit le cycle voltampérométrique analysé.

La meilleure définition des pics d'insertion et désinsertion permet de calculer de manière plus optimale les coefficients de diffusion que dans le milieu aqueux. Les valeurs sont du même ordre de grandeur que précédemment, conforme aux valeurs de la littérature, avec un coefficient de diffusion à l'insertion légèrement plus élevé que celui calculé à la désinsertion.

Cycle	Jred	Jox	Dred	Dox
	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
1	0,217	0,108	2,95E-11	7,30E-12
10	0,226	0,16	3,20E-11	1,60E-11
20	0,23	0,16	3,31E-11	1,60E-11
50	0,226	0,148	3,20E-11	1,37E-11
100	0,22	0,136	3,03E-11	1,16E-11

Tableau IV-7 : Évolution des densités de courant et des coefficients de diffusion du sodium lors de la réduction et de l'oxydation d'un film de WO₃ en liquide ionique en fonction du cycle voltampérométrique

Le tableau IV-8 présente les valeurs de coefficient de diffusion du sodium obtenues pour le bi-couche électrolyte solide/WO₃. On remarque qu'elles sont encore plus faibles que pour les mesures en milieu liquide ionique mais restent malgré tout acceptables, puisqu'elles se situent dans la gamme établie par la littérature^{34,74,175,176} pour Na⁺. Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'il y a ajout d'une interface par rapport à la mesure en électrolytes liquides, ce qui peut engendrer une difficulté d'approvisionnement en cations Na⁺. De plus, l'ordre de grandeur de la conductivité ionique du NaSICON est de 10⁻⁵ S/cm³⁶, ce qui est légèrement supérieur à la valeur limite recommandée, 10⁻⁶ S/cm, pour une utilisation au sein de systèmes électrochromes.

Cycle	jred	Jox	Dred	Dox
	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
1	0,072	0,046	3,24E-12	1,32E-12
10	0,083	0,052	4,31E-12	1,69E-12
20	0,085	0,056	4,52E-12	1,96E-12
50	0,09	0,0615	5,07E-12	2,37E-12
100	0,096	0,066	5,77E-12	2,73E-12

Tableau IV-8 : Évolution des densités de courant et des coefficients de diffusion du sodium lors de la réduction et de l'oxydation d'un bicouche NaSICON/WO₃ en fonction du cycle voltampérométrique

I.2. Méthode de Cottrell

Le coefficient de diffusion peut également être calculé à partir des courbes de chronoampérométrie à partir de l'équation de Cottrell, (Équation II-38). Idéalement, dans le cas d'un système contrôlé par la diffusion, la variation de j en fonction de $t^{-1/2}$ est linéaire, et la droite passe par l'origine. C'est à partir de la pente de cette droite que le coefficient de diffusion D peut être calculé¹⁷⁷. Cependant, avant de tracer cette variation, il est nécessaire de tracer la variation de $j.t^{1/2}$ en fonction de $\log(t)$ (figure IV-18) à partir d'un chronoampérogramme j vs t (figure IV-17) afin de déterminer un plateau, dit de Cottrell sur lequel nous pourrions déterminer la pente dans le graphique j vs $t^{-1/2}$ (figure IV-19).

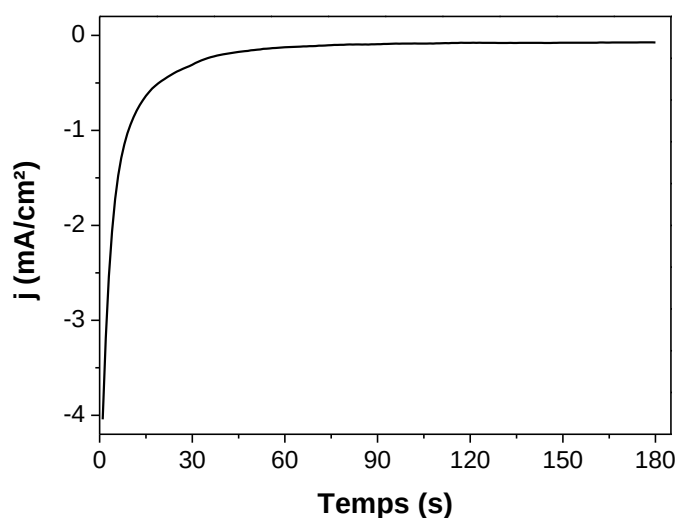


Figure IV-17 : Évolution de la densité de courant j en fonction du temps pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO_3 en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) pendant 3 minutes

La figure IV-18 présente trois zones différentes, nommées a, b et c. La zone a correspond à la mise en place du système électrochimique. La zone b correspond à l'occupation des sites par les cations de sodium tandis que la zone c représente la saturation des sites d'accueil (en surface) du film. La zone b a l'apparence d'un plateau, elle peut ainsi être définie comme étant une région quasi-cottrellienne comme observé dans la littérature^{178,179}.

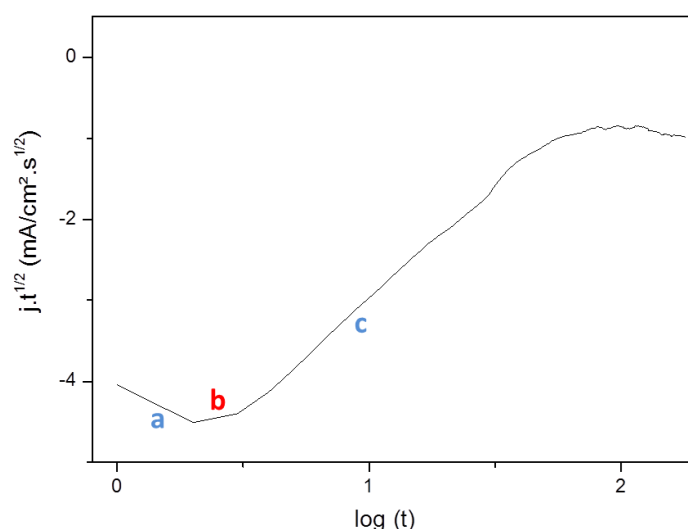


Figure IV-18 : Évolution du paramètre $j.t^{1/2}$ en fonction du logarithme du temps pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO_3 en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) pendant 3 minutes

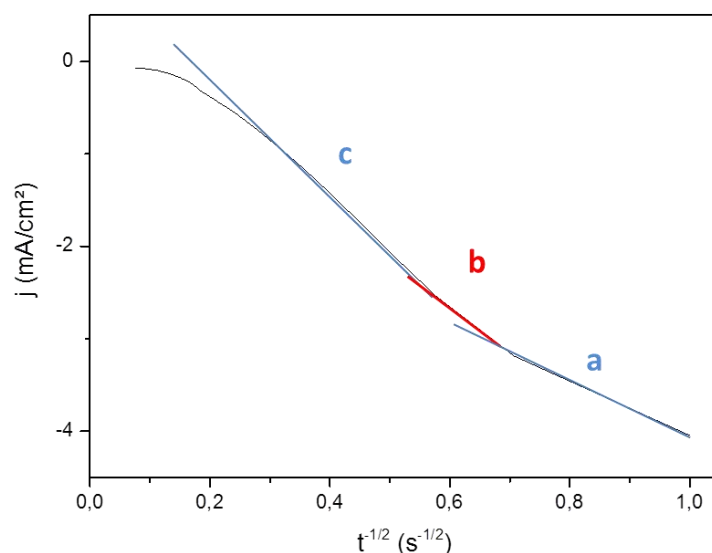


Figure IV-19 : Évolution de la densité de courant j en fonction de $t^{-1/2}$ pour l'application d'un potentiel de -0,6 V (vs AgCl/Ag) sur un film de WO_3 en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) pendant 3 minutes

Lorsque le système est contrôlé par la diffusion, la pente de la courbe $i = f(t^{-1/2})$ mène au coefficient de diffusion D . L'extraction des pentes des différentes zones de la figure IV-19 nous permet de remonter à ce coefficient de diffusion par le biais de l'équation de Cottrell. Les valeurs obtenues (tableau IV-9) sont élevées (mille fois plus grandes) par rapport à la gamme définie précédemment à partir de la méthode de Randles-Sevcik. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'on mesure le coefficient de diffusion global ayant une composante lié au coefficient de diffusion dans l'électrolyte, qui est plus rapide, et non pas uniquement dans le film.

Zone analysée	Pente mesurée	Coefficient de diffusion de Na ⁺
	$A.s^{1/2}$	cm^2/s
A	-2,93	8,03E-07
B	-4,99	2,33E-06
C	-5,35	2,68E-06

Tableau IV-9 : Coefficient de diffusion du sodium dans WO₃ en fonction de la zone analysée par la méthode de Cottrell

À partir des courbes de chronoampérométrie (figure IV-20), il est également possible d'extraire les temps de commutation du film de WO₃ lors de l'insertion et de la désinsertion de cations de sodium. Ces temps sont liés à la vitesse de diffusion des charges au sein du matériau étudié et à la conductivité ionique de l'électrolyte utilisée¹⁷. Ils sont définis comme correspondant au temps nécessaire pour obtenir 90% de la valeur de courant finale mesurée.

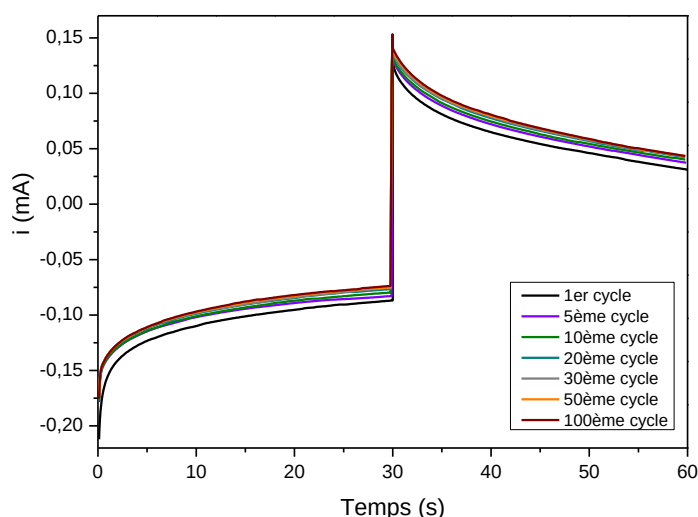


Figure IV-20 : Chronoampérogrammes d'un film de WO₃ dans une solution de sulfate de sodium Na₂SO₄ (0,1 M) pour une durée totale de 60 secondes aux potentiels fixés à -0,6 V (insertion) et +0,2 V (désinsertion) (vs AgCl/Ag)

Une cinétique coloration-décoloration très rapide est généralement obtenue pour tous les films de WO₃, ce qui est une caractéristique typique de ce matériau lors de l'intercalation de cations de petite taille¹⁸⁰. Lors de la décoloration, le courant plus élevé découle de la bonne conductivité du bronze de tungstène formé (M_xWO_3) et la décroissance observée de ce courant s'explique par le fait que le flux d'ions diminue avec le temps de polarisation, c'est à dire à mesure que les ions sont extraits du film. Toutefois, la transition conducteur-isolant (lorsque x diminue) rend sans doute l'échange d'électrons plus difficile et limite donc la

capacité du film à échanger des ions. En revanche, la transition isolant-conducteur est lente pendant la coloration¹⁸¹. Ainsi, la cinétique de décoloration est habituellement plus rapide que le processus de coloration. Cette différence serait due au fait que le courant cathodique est généralement limité soit par la réaction de transfert de charge à l'interface WO₃-électrolyte^{20,182,183} soit par la diffusion des espèces insérées dans la matrice d'accueil^{181,184,185}. La figure IV-21 montre l'évolution des temps d'insertion et de désinsertion mesurés avec le nombre de cycles. On constate une bonne stabilité de ces temps avec le nombre de cycles surtout pour la désinsertion. Les temps de commutations sont de 2 à 3 fois plus courts lors de la désinsertion que l'insertion. Ceci est en accord avec les données trouvées dans la littérature pour des ions de petites tailles^{180,181}. Les temps de désinsertion des cations Na⁺, dans le film électrochrome étudié, sont compris entre 7 et 11 secondes, tandis que les temps d'insertion, de 26 à 43 secondes. Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature pour des ions de petites tailles. Par ailleurs, elles sont relativement stables avec le cyclage.

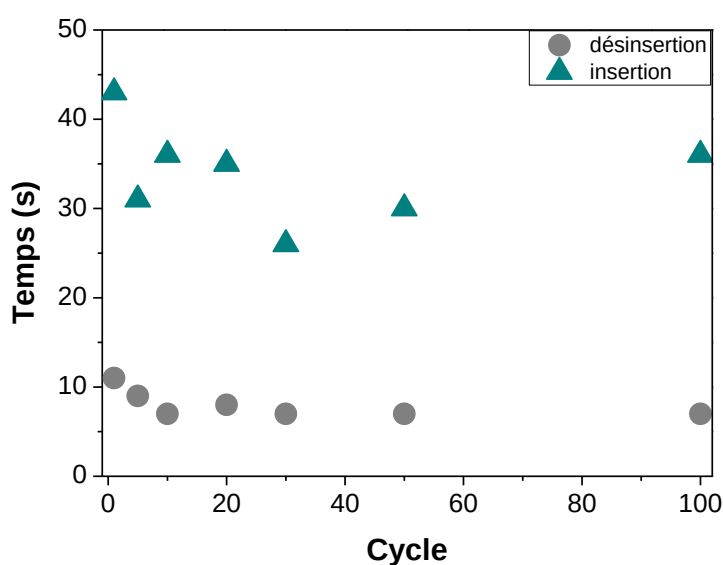


Figure IV-21 : Temps de commutation à l'insertion et à la désinsertion représentés en fonction du cycle de CA, extraits de la figure IV-20

I.3. Spectrométrie d'impédance électrochimique (SIÉ)

Pour fournir de plus amples informations concernant le mécanisme d'insertion électrochimique, des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées. Cette technique, contrairement à la chronoampérométrie, permet de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Des processus rapides tels que le transfert électronique se caractérisent à des fréquences élevées, alors que des processus plus lents comme la diffusion régissent les spectres d'impédance aux basses fréquences. En utilisant la cellule « fermée » et le logiciel Bio-Logic mentionnés précédemment, des spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus en appliquant une perturbation sinusoïdale d'amplitude 5 mV autour du potentiel imposé. Les fréquences des signaux alors imposées sont comprises entre 50 kHz et 0,5 mHz. Plusieurs spectres ont été exploités pour chaque potentiel appliqué (-0,5, -0,4 et -0,3 V vs AgCl/Ag). Ces potentiels ont été choisis car ils sont suffisamment élevés pour observer une coloration du film. Avant chaque mesure, un cycle voltampérométrique a été réalisé selon les conditions définies précédemment. L'encart de la figure IV-22 montre le spectre expérimental et le spectre simulé en utilisant le circuit de Randles pour l'application d'un potentiel de -0,5 V (vs AgCl/Ag) d'un film de WO_3 en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) après plusieurs cycles. Ces spectres ressemblent fortement à ceux obtenus avec les autres potentiels (non montrés) mais ils correspondent à une coloration (insertion de cations) plus importante donc plus représentative du phénomène étudié. On observe sur ce spectre expérimental (en noir) deux parties distinctes :

- une boucle capacitive (demi-cercle à haute fréquence)
- une branche linéaire

La boucle capacitive (figure IV-22) observée à haute fréquence est caractéristique de la résistance de transfert et de la capacité de double couche interfaciale. À basse fréquence, le phénomène de diffusion est observable par la branche linéaire. On constate que la pente de cette branche linéaire est supérieure à 45° , pente de la courbe simulée (en rouge), pour chacun des cas exposés (environ 70°). Cela correspond à une diffusion lente des cations dans le film. On se rapproche ainsi du phénomène d'électrode bloquante, sans toutefois l'atteindre.

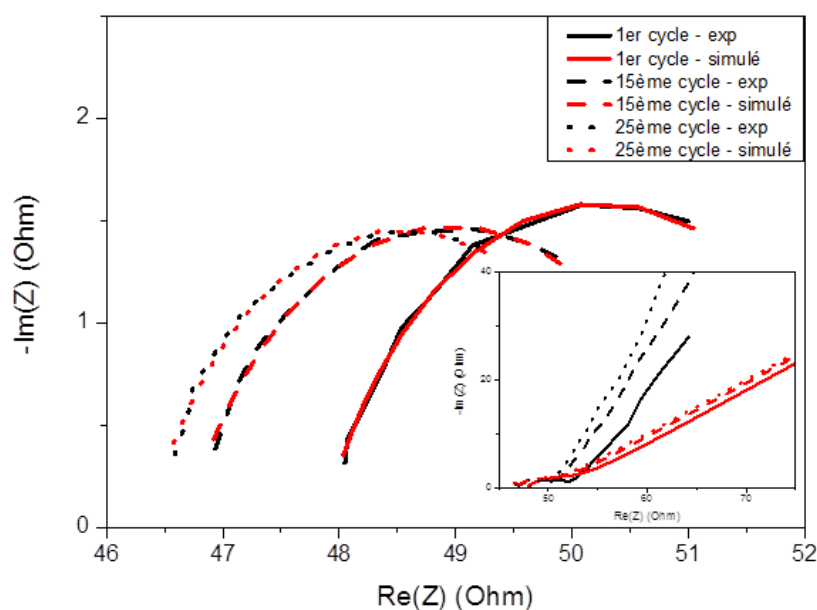


Figure IV-22 : Boucles capacitives expérimentales (en noir) et simulées (en rouge) des spectres d'impédance obtenus pour l'application d'un potentiel de -0,5 V (vs AgCl/Ag). Encart : Spectres expérimentaux (noir) et simulés (rouges) d'un film de WO₃ en solution aqueuse Na₂SO₄ (0,1 M) pour des fréquences allant de 50 kHz à 0,5 mHz

Le tableau IV-10 représente l'évolution des paramètres du circuit de Randles au cours du temps pour chacun des potentiels appliqués. On constate que la résistance de l'électrolyte, quel que soit le potentiel appliqué, diminue légèrement au cours du temps. La résistance de transfert de charge a la même évolution. Cependant, les valeurs plus élevées du premier cycle peuvent s'expliquer par le fait que le système électrochimique ne soit pas encore bien mis en place. Les valeurs de CPE sont constantes et du même ordre de grandeur qu'une interface métal/ électrolyte.

Potentiel	Cycle	Re	Rtc	CPE	A
V		Ohm	Ohm	F	Ohm.s ^{-1/2}
-0,5	1	47,7	53,15	4,37E-05	41,89
	15	46,57	51,38	4,92E-05	34,68
	25	45,82	51,07	4,89E-05	40,33
-0,4	1	47,48	53,39	4,28E-05	39,28
	15	46,57	51,37	4,84E-05	42,09
	25	46,16	51,43	4,96E-05	45,9
-0,3	1	47,53	53,61	3,84E-05	54,1
	15	46,6	51,66	4,52E-05	55,62
	25	46,41	51,32	4,25E-05	55,26

Tableau IV-10 : Évolution des paramètres du circuit de Randles lors de mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique réalisées à différents potentiels

À l'aide des relations théoriques liant l'impédance de Warburg aux paramètres cinétiques électrochimiques dans le cas d'une diffusion semi-infinie d'un cation dans un réseau hôte, il est possible d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion du sodium. Par contre, il est nécessaire de connaître la valeur de dE/dx où x est le taux de cations insérés dans la structure hôte. C'est pourquoi, une courbe $E = f(t)$ a été réalisée pour un film mince de WO_3 . Le principe consiste à imposer un courant de 25 mA jusqu'à l'intercalation totale du réseau hôte. Comme le taux maximum de cation sodium que nous supposons insérer dans la matrice est de 0,3 (valeur obtenue par EDS et par intégration des quantités de charges), une relation entre le temps et le taux de cations insérés dans la structure hôte peut être déduite pour chaque potentiel appliqué. La courbe de titration $E = f(x)$ a ainsi été obtenue (figure IV-23). À partir de cette courbe, nous pouvons accéder à la dérivée dE/dx pour une stoechiométrie donnée. La valeur est intégrée dans l'équation II-43 afin de calculer le coefficient de diffusion du sodium dans notre film.

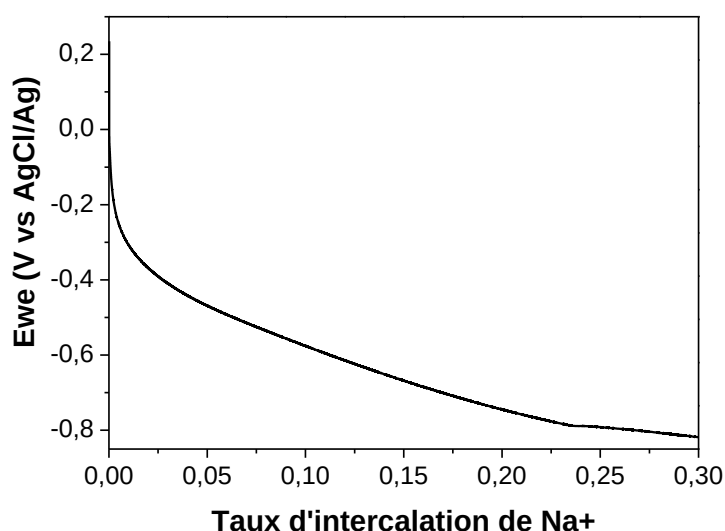


Figure IV-23 : Courbe de titration $E_{WE} = f(x)$ de Na_xWO_3

Cette méthode nous permet d'obtenir un coefficient de diffusion du sodium d'une valeur de $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ au premier cycle lors de l'application d'un potentiel de -0,5 V (vs AgCl/Ag). Cette valeur varie légèrement au 15^{ème} cycle et au 25^{ème} cycle. Ces valeurs, faibles comme attendues, se situent dans la gamme déterminée précédemment dans la littérature^{34,74,175,176} pour Na^+ et sont proches de celles obtenues à partir de l'équation de Randles-Sevcik. D'autres potentiels ont été étudiés, -0,4 V et -0,3 V, et les valeurs de coefficient de diffusion en découlant se situent également dans la gamme établie dans la littérature (tableau IV-11).

Potentiel appliqué	Coefficient de diffusion de Na ⁺ (cm ² /s)		
(V vs AgCl/Ag)	1er cycle	15ème cycle	25ème cycle
-0,5	3,1E-11	4,5E-11	3,3E-11
-0,4	2,6E-11	2,3E-11	1,9E-11
-0,3	1,0E-11	9,5E-12	9,6E-12

Tableau IV-11 : Coefficients de diffusion du sodium mesurés par SIÉ à différents potentiels appliqués dans une solution aqueuse de sulfate de sodium Na₂SO₄ (0,1 M)

Ces trois techniques utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion du sodium dans le film de WO₃ ne donnent malheureusement pas toutes les mêmes valeurs. L'extraction de D à partir de l'équation de Cottrell donne une valeur largement supérieure, pour le moment non expliquée, à la gamme extraite de la littérature, $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, tandis que la méthode de Randles-Sevcik et les mesures par SIÉ donnent des valeurs se situant dans cette gamme. En considérant que le coefficient de diffusion mesuré par ces deux techniques est correct, on peut en conclure qu'il est inférieur à ceux obtenus pour la diffusion de protons ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \leq D \text{ H}^+ \leq 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) et très proches des coefficients de diffusion de cations Li⁺ ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \leq D \text{ Li}^+ \leq 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)^{34,132,186,187}. La faible différence de coefficient de diffusion avec Li⁺ et le fait que le cation Na⁺ soit plus facilement quantifiable que H⁺ et Li⁺ par des mesures directes de la composition chimique illustrent son intérêt pour une utilisation au sein de systèmes électrochromes basés sur une couche active de type WO₃ ou d'autres systèmes électrochimiques l'incluant.

II. Comportement électrochrome des films WO_{3-δ}

II.1. Comportement électrochimique et optique in situ

Dans le chapitre 3 nous avons montré que la conductivité électronique de films WO_{3-δ} peut être ajustée par l'intermédiaire du débit de gaz réactif pendant la synthèse. L'insertion de cations se produisant simultanément à celle d'électrons, il est intéressant de confronter ces résultats au comportement électrochimique des films. Les films ont été analysés électrochimiquement par voltampérométrie cyclique en solution aqueuse de Na₂SO₄ (0,1 M)

de pH acide. La figure IV-24 représente le 5^{ème} cycle des voltampérogrammes de chacun des films synthétisés avec un débit d'oxygène variant entre 1,5 et 1,9 Nccm. Ceci permet d'étudier l'influence de la composition de la phase gazeuse pendant la synthèse. Sur certains de ces voltampérogrammes, on observe deux signaux anodiques de désinsertion. Ceux-ci pourraient être dus à une intercalation simultanée de protons et de cations de sodium mais nous avons montré (sous-partie III de la partie A) que l'insertion de protons est sans doute très minoritaire. Il pourrait donc s'agir de deux mécanismes différents liés à l'ion Na^+ .

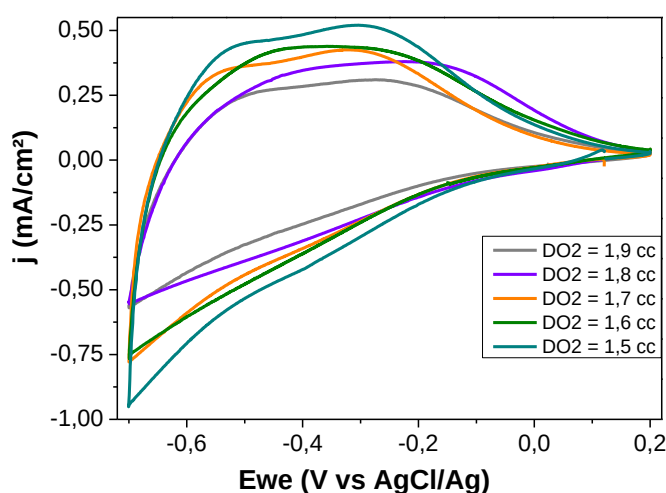


Figure IV-24 : Cinquième cycle de voltampérométrie de films $\text{WO}_{3-\delta}$ pour différentes valeurs du débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse

Il est aisé de constater qu'une évolution progressive de la surface des cycles se produit avec la diminution du débit d'oxygène. En effet, on remarque que les densités de courant j sont plus élevées lorsque la sous-stœchiométrie du film $\text{WO}_{3-\delta}$ est plus importante. Ceci concorde avec l'évolution de la conductivité électronique observée en fonction de la sous-stœchiométrie en oxygène des films d'oxyde de tungstène étudiés (figure III-6). Une plus grande conductivité entraîne un échange de charges plus facile, ce qui pourrait expliquer l'évolution des voltampérogrammes obtenus. Toutefois, la figure IV-25 permet de constater que la densité de charges évolue quasi-linéairement avec la sous-stœchiométrie alors que la conductivité évolue de façon parabolique avec cette quantité. Ainsi, l'hypothèse d'une influence prépondérante de la conductivité ne semble pas pouvoir être retenue. Par contre, ces résultats suggèrent qu'un mécanisme impliquant la densité de lacune d'oxygène est en jeu. Toutefois, à ce jour nous ne disposons pas de suffisamment d'éléments de réflexion pour le préciser.

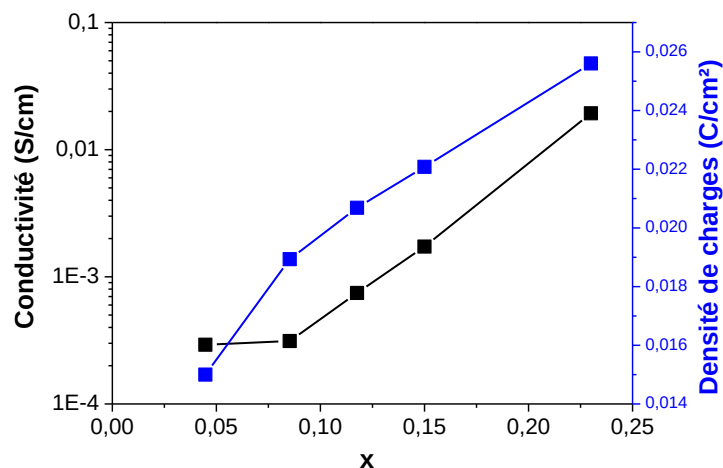


Figure IV-25 : Évolution de la conductivité et de la densité de charges de films minces WO_{3-x} en fonction de la valeur de x

Les films d'oxyde de tungstène synthétisés avec cinq débits d'oxygène différents permettent tous un cyclage électrochimique en insertion/désinsertion d'ions sodium. Cependant, la dégradation ne permet pas d'évaluer correctement la variation des propriétés optiques en cours de cyclage (figure IV-26). À partir des mesures d'évolution de la transmittance in-situ pour les films synthétisés avec 1,5, 1,6 et 1,9 Nccm, on peut constater une dégradation plus rapide du comportement optique pour l'échantillon synthétisé avec 1,6 Nccm. L'amplitude de la variation de transmittance est également plus faible pour cet échantillon. Des défauts locaux ont pu être formés pendant la phase de synthèse et servir de site de nucléation pour des fissures

La comparaison des échantillons produits à 1,5 et 1,9 Nccm indique une amplitude similaire de la variation des propriétés optiques en cours de cyclage pour ces deux échantillons mais avec un décalage vers les valeurs élevées de transmittance lorsque le débit d'oxygène augmente. Ce décalage reflète l'absorbance des films, qui est plus importante lorsque la valeur de x des films WO_{3-x} augmente. Ceci pourrait s'avérer intéressant pour certaines applications qui nécessiteraient de régler l'absorption dans une gamme spécifique tout en conservant une bonne amplitude de variation de la transmittance par l'insertion réversible d'ions Na^+ .

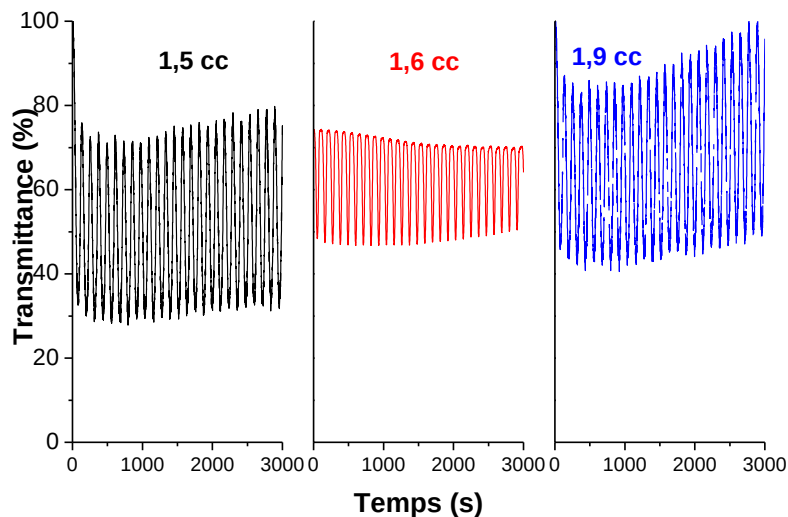


Figure IV-26 : Évolution de la transmittance in-situ des films $\text{WO}_{3-\delta}$ synthétisés avec des débits d'oxygène de 1,5, 1,6 et 1,9 Nccm

À partir des courbes de la figure IV-24, certains paramètres ont été extraits et calculés. Le tableau IV-12 les présente afin de comparer leurs valeurs en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de la synthèse des films $\text{WO}_{3-\delta}$. On constate logiquement une augmentation des quantités de charges échangées avec la diminution du débit d'oxygène. La valeur du coefficient de réversibilité (CE) n'est en revanche pas identique pour chaque film, elle varie entre 86 et 97 %. Le calcul des coefficients de diffusion a été effectué selon la méthode de Randles-Sevcik, à partir des maxima de densités de courant obtenues en réduction et en oxydation. En réduction, les valeurs ont été arbitrairement choisies au potentiel de -0,7 V (vs AgCl/Ag). On remarque que les valeurs de coefficient de diffusion augmentent très légèrement avec la diminution du débit d'oxygène, autrement dit avec l'augmentation de la sous-stœchiométrie en oxygène des films. Elles restent cependant toutes dans la gamme définie à partir de la littérature ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)^{34,74,175,176}.

DO₂	Q_{red}	Q_{ox}	CE	J_{red}	j_{ox}	D_{red}	D_{ox}
Cc	mC/cm ²	mC/cm ²	%	mA/cm ²	mA/cm ²	cm ² /s	cm ² /s
1,9	8,99	7,82	86,99	0,56	0,31	1,96E-10	6,01E-11
1,8	10,57	10,26	97,07	0,57	0,38	2,03E-10	9,04E-11
1,7	11,66	10,37	88,93	0,78	0,425	3,81E-10	1,13E-10
1,6	12,07	11,60	96,13	0,75	0,44	3,52E-10	1,21E-10
1,5	14,34	13,02	90,81	0,95	0,52	5,65E-10	1,69E-10

Tableau IV-12 : Évolution des quantités de charges échangées, du coefficient de réversibilité et des coefficients de diffusion du sodium dans des films $\text{WO}_{3-\delta}$ en fonction du débit d'oxygène utilisé lors de leur synthèse

II.2. Analyse par ellipsométrie spectroscopique

L'analyse par ellipsométrie spectroscopique permet d'extraire les constantes optiques dans un domaine spectral allant de l'UV au proche infrarouge 190 - 2100 nm. Les états brut, inséré et désinséré ont été étudiés afin d'extraire les informations sur les différentes couches du système. Les films minces WO_3 choisis sont ceux synthétisés avec un débit d'oxygène de 1,6 Nccm car ils présentent une bonne transparence à l'état brut, associée à une résistivité modérée. Les états inséré et désinséré par des cations de sodium Na^+ ont été obtenus par chronoampérométrie à des potentiels respectifs de -0,6 V et +0,2 V (vs AgCl/Ag) pendant trois minutes. Ils sont analysables car l'étude correspond aux premiers cycles d'intercalation durant lesquels la dégradation décrite précédemment n'a pas lieu. Afin de vérifier la reproductibilité des résultats et de pouvoir présenter des valeurs moyennes du modèle, trois échantillons (sur substrat transparent ITO-verre) ont été analysés pour chaque état. Cette reproductibilité s'est avérée être correcte pour l'état inséré mais n'est pas encore très probante pour les deux autres états, brut et désinséré. Ceci est sans doute dû au modèle utilisé qui n'est pas suffisamment optimisé. Le substrat transparent ITO-verre pouvant poser des problèmes du fait de ces interfaces, il a été jugé bon d'effectuer une étape préliminaire afin d'isoler les constantes optiques du film de WO_3 à l'état brut. Un film déposé sur un substrat de silicium a été analysé. Les propriétés du film à l'état brut sur substrat transparent ont ensuite été analysées. Il a été observé, lors de comparaison des propriétés optiques, que les valeurs de transmittance obtenues pour ce film sont proches de celles d'un film désinséré, redevenu transparent. Les constantes optiques d'un film désintercalé lui ont ainsi été comparées. Ces analyses sont présentées dans l'annexe 3. Seul l'état coloré provoqué par l'intercalation de cations de sodium Na^+ , dans ce film d'oxyde de tungstène déposé sur un substrat ITO-verre, est présenté dans cette partie.

Le modèle optique utilisé pour analyser le film de WO_3 à l'état inséré correspond au modèle optique basé sur la loi de Forouhi-Bloomer introduit dans le chapitre 2 auquel est ajouté un oscillateur de Lorentz vers 1,3 eV. La figure IV-27 présente les fonctions diélectriques du film coloré (bleu) $\text{Na}_x\text{WO}_{3-\delta}$ par voie électrochimique (la valeur de x mesurée par EDS en microscopie à balayage valant 0,3). Les mêmes pics d'absorption que l'état initial sont observés. Cependant, on note l'apparition d'un pic dans le domaine du proche infrarouge, vers 1,25 eV. Ce pic correspond à l'oscillateur de Lorentz ajouté dans le modèle optique. Il est généralement interprété par l'existence de polarons correspondant à des

transitions entre les états W^{6+} et W^{5+} se produisant lors de la coloration du film selon le modèle proposé par Schirmer²⁶. On retrouve des valeurs similaires pour l'intercalation de protons H^+ et de cations Li^+ dans la littérature^{28,30,31,43}.

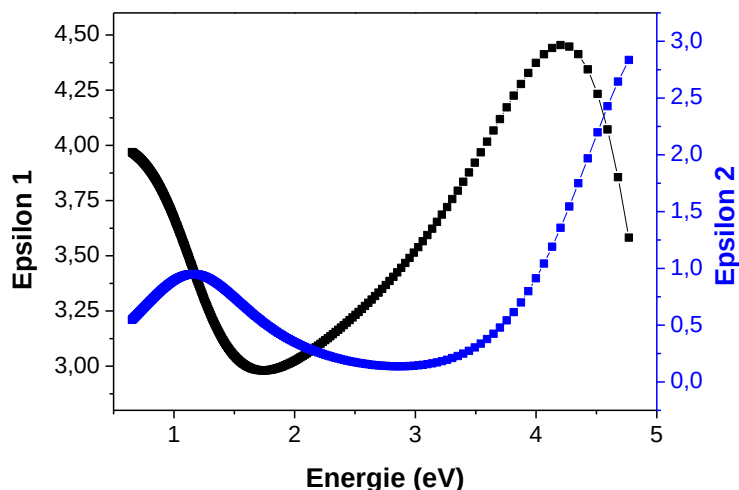
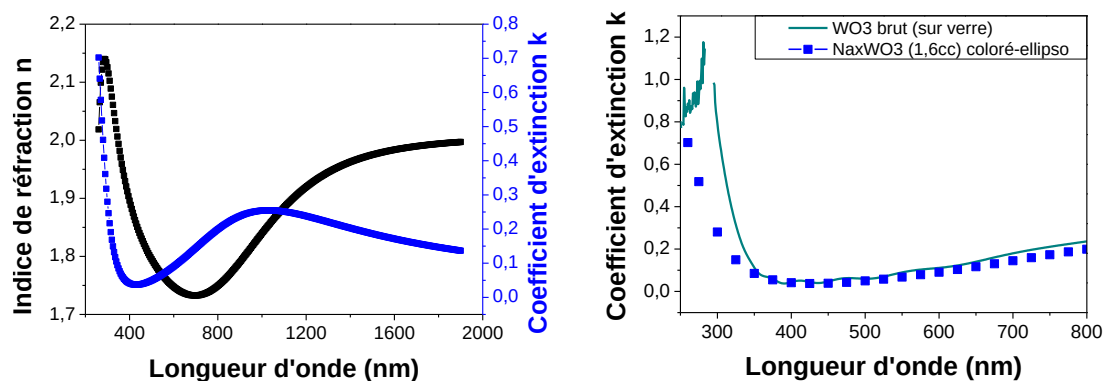


Figure IV-27 : Évolution des paramètres ϵ_1 et ϵ_2 dans les domaines de l'UV-Visible et du proche infra-rouge pour un film coloré Na_xWO_y

La figure IV-28 gauche montre l'évolution des paramètres n et k du film coloré. Les évolutions des valeurs obtenues sont similaires à celles présentées par Martinu et al.³¹ pour des films d'oxyde de tungstène intercalés par des cations Li^+ avec un ratio $Li/W \approx 0,32$. Cependant, la valeur de l'indice de réfraction n se trouve être légèrement inférieure. Cette différence est possiblement liée à une porosité plus importante de notre film. La courbe de dispersion du coefficient d'extinction k peut être comparée, dans la gamme de l'UV-Visible, à celle obtenue à partir des mesures de transmittance réalisées par spectrophotométrie optique d'un film $WO_{3-\delta}$ à l'état brut déposé sur verre (figure IV-28 droite). On note un décalage du bord d'absorption vers les faibles longueurs d'onde pour l'état coloré. Une valeur de gap optique similaire est obtenue ($E_g(Na_xWO_{3-\delta}) \approx 3,4 \text{ eV} \sim E_g(WO_{3-\delta}) \approx 3,37 \text{ eV}$). Le large pic observé pour l'état coloré, vers 950 nm, correspondant à la contribution polaronique mentionnée précédemment.



Figures IV-28 : Évolution des indices optiques n et k extraits par ellipsométrie d'un film coloré $\text{Na}_x\text{WO}_{3-\delta}$ dans la gamme spectrale 200 nm – 1200 nm (gauche) et comparaison du coefficient d'extinction k de ce film avec celui d'un film WO_3 brut déposé sur verre (droite)

Cette analyse revêt un caractère préliminaire et l'objectif à long terme sera de réaliser une analyse in-situ et automatisée des propriétés optiques en cours de cyclage électrochimique. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser la modélisation des mesures optiques de l'état non coloré.

III. Comportement électrochimique d'un film Na_xWO_y

Les films Na_xWO_y synthétisés à partir d'une cible métallique ont également été analysés par voie électrochimique en solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M). La figure IV-29 montre les voltampérogrammes du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ pour différents cycles pour la gamme de potentiels allant de -0,6 à +0,2 V (vs AgCl/Ag) à une vitesse de balayage de 20 mV/s. On constate que l'allure générale des courbes est similaire à celle obtenue avec un film de WO_3 (figure IV-7) avec toutefois des densités de courant bien plus faibles ($\sim$ dix fois). Cela laisse envisager une (dés)-insertion de cations Na^+ dans le matériau et une variation de la coloration du film. Malheureusement, les mesures EDS effectuées sur les films avant et après désinsertion (par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie) des cations Na^+ montrent une très faible variation de la teneur en sodium au cours de la première désinsertion (x varie de 0,35 à 0,25). De plus, la réinsertion de ces cations n'est pas confirmée par les mesures EDS réalisées.

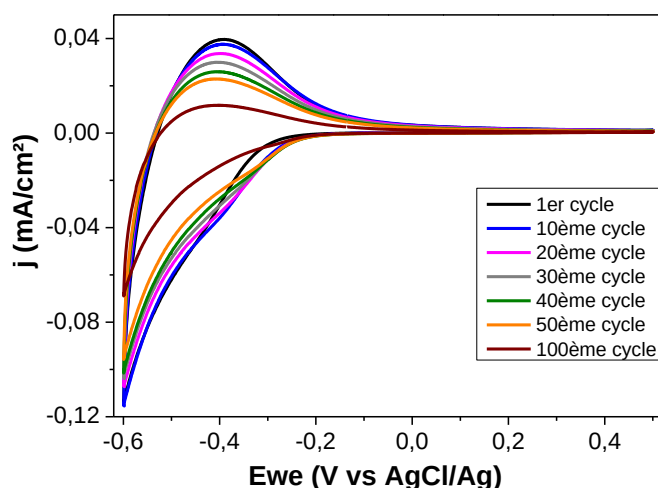


Figure IV-29 : Voltampérogramme cyclique du film mince $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ entre -0,6 et +0,2 V (vs AgCl/Ag) à une vitesse de 20 mV/s dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1 M)

. Les valeurs de Q_{red} , Q_{ox} et CE présentées dans le tableau IV-13 concordent avec ces observations. Les quantités de coulombs insérées sont faibles, diminuent progressivement avec le nombre de cycles et le coefficient de réversibilité chute nettement.

Cycle	Q_{red} mC/cm ²	Q_{ox} mC/cm ²	CE %
1	0,878	0,571	65,01
10	0,922	0,561	60,79
20	0,858	0,508	59,17
30	0,800	0,452	56,48
50	0,710	0,346	48,68
100	0,467	0,180	38,56

Tableau IV-13 : Évolution des quantités de charges échangées et du coefficient de réversibilité d'un film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ en fonction du cycle voltampérométrique effectué dans une solution aqueuse Na_2SO_4 (0,1 M) à une vitesse de balayage de 20mV/s

Ces résultats laissent penser à une intercalation de cations uniquement en surface et non en volume. Ceci peut s'expliquer par la morphologie dense que montrent les films synthétisés. Par ailleurs, une dissolution des revêtements a également été constatée en milieu aqueux pour des temps de séjour longs, ce qui explique la chute des quantités de coulomb échangées avec le cyclage. Un suivi optique in-situ a également été réalisé. Aucun changement de transmission optique conséquent et corrélé au cyclage électrochimique n'est observable, seule une très légère diminution de la transmittance avec le temps est constatée (figure IV-30). Toutefois, ce maintien de transparence lors de cycles voltampérométriques

pourrait être compatible avec l'utilisation de ce film comme contre-électrode dans un dispositif électrochrome « tout céramique ». Du fait du maintien de sa transparence, cette contre-électrode serait passive d'un point de vue optique. Cependant, les faibles quantités de charges échangées ne permettent pas d'envisager l'utilisation de tels films en l'état dans un dispositif électrochrome. Ceci contraste avec les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Maud Jullien pour des films riches en sodium synthétisés à partir d'une cible céramique Na_2WO_4 qui montraient une bonne capacité d'échange des films du même système chimique. Malheureusement, les films riches en sodium testés au cours de cette étude l'ont été en milieu aqueux avec des vitesses de balayage ne permettant pas de caractériser leur comportement électrochimique avant leur dissolution. Les difficultés techniques rencontrées liées à la dégradation thermique des cibles Na_2WO_4 ne nous ont pas permis de mener plus en avant les investigations.

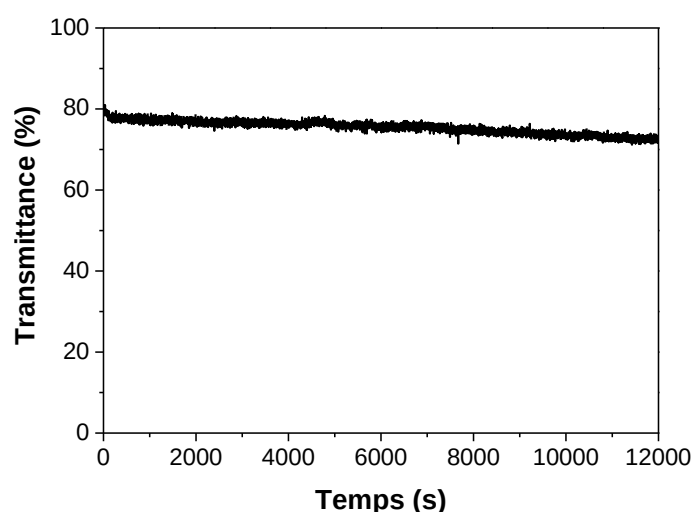


Figure IV-30 : Suivi optique de la transmittance in-situ à 600 nm d'un film mince de $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ synthétisé à partir d'une cible métallique avec un débit d'oxygène de 1,5 Nccm analysé par voltampérométrie cyclique entre -0,6 et +0,2 V (vs AgCl/Ag) à une vitesse de 20 mV/s dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 (0,1 M)

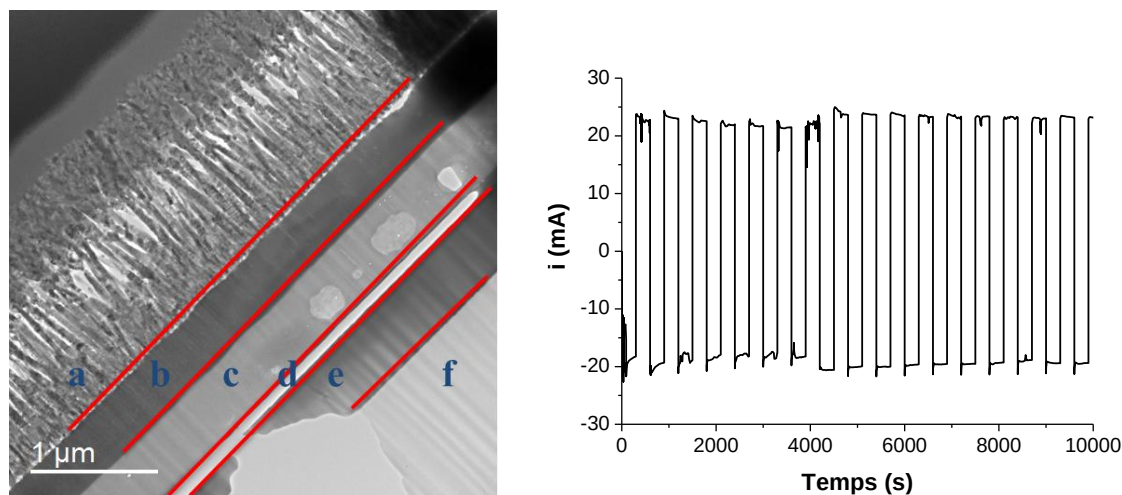
Des analyses électrochimiques en milieu aqueux ont également été effectuées avec l'ajout d'un électrolyte solide sur le film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$. Le même effet est obtenu que pour le système bi-couche NaSICON/ WO_3 , à savoir une stabilisation des cycles voltampérométriques.

Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude électrochimique du composé électrochrome WO_3 au cours de l'insertion réversible d'ions Na^+ . Un problème de dissolution significatif en milieu aqueux a été mis en évidence pour un pH de 4.26. Le recours à une solution tampon $\text{pH} \approx 3$ a permis de s'affranchir partiellement de ce phénomène. Il est possible d'effectuer des analyses en milieu aqueux mais pour un nombre de cycles restreint (une vingtaine) car le système électrochimique reste stable uniquement pendant les trente premières minutes. Des données de base relatives au comportement électrochimique au cours de cette insertion réversible du sodium dans WO_3 , tel que le coefficient de diffusion du sodium, ont pu être collectées par diverses méthodes pour en permettre une meilleure connaissance. L'utilisation d'un électrolyte liquide ionique ou l'intercalation d'un électrolyte solide inorganique entre le film et la solution aqueuse permettent de supprimer le phénomène de dissolution tout en maintenant l'échange ionique. Il a également été possible de mettre en évidence une corrélation entre la sous-stœchiométrie de films $\text{WO}_{3-\delta}$ et leur capacité à échanger des ions et à se colorer. Par contre, la caractérisation d'un film Na_xWO_y pré-inséré pendant la synthèse n'a pas permis de démontrer des performances électrochimiques suffisantes pour envisager une utilisation ultérieure au sein d'un dispositif électrochrome, ou électrochimique, basé sur la conduction d'ions Na^+ .

Une des applications envisageables est un dispositif électrochrome « tout solide » basé sur la migration du sodium. Les films étudiés au cours de ces travaux ont donc été assemblés pour former un tel système. L'empilement est constitué de quatre films minces, déposés les uns sur les autres, d'AZO (a), de $\text{WO}_{3-\delta}$ (b), de NaSICon (c) et de Na_xWO_y (d) synthétisés sur un substrat d'ITO (e) déposé sur verre (f) Une micrographie obtenue par MEB a été réalisée afin de montrer une section transverse de l'empilement synthétisé (figure IV-31 gauche).

Une analyse électrochimique a ainsi été réalisée mais, malgré une variation correcte en chronoampérométrie (figure IV-31 droite), n'a pas montré de variation au niveau optique. Cela peut s'expliquer par la faible capacité du film Na_xWO_y à échanger des cations et par la possible nécessité d'améliorer les propriétés de conduction de l'électrolyte solide.



Figures IV-31 : (gauche) Micrographie réalisée par MET d'un dispositif électrochrome basé sur la conduction du sodium : (a) = AZO, (b) = $\text{WO}_{3-\delta}$, (c) = NaSiCon, (d) = Na_xWO_y , (e) = ITO, (f) = verre – (droite) Cycles chronoampérométriques réalisés sur ce dispositif avec des potentiels de -2 et +2 V appliqués pendant 5 min chacun

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse s'est intéressé à la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et à la caractérisation des propriétés de films minces d'oxyde de tungstène WO_3 et Na_xWO_y ($0 < x < 1$) nanocristallins ou amorphes avec l'objectif de mieux comprendre le lien entre les conditions d'élaboration, la composition et les propriétés des films minces afin de favoriser leur application future.

Le premier chapitre de nature bibliographique a mis en relief les connaissances utiles pour cette étude concernant les propriétés structurales, optiques, électriques et la structure électronique de l'oxyde de tungstène WO_3 et des bronzes de tungstène Na_xWO_3 sous forme cristalline ou amorphe. En particulier, les principaux modèles proposés pour expliquer la coloration et les propriétés électriques de WO_3 au cours de l'insertion de cations ou issues de la sous-stœchiométrie en oxygène ainsi que le diagramme de structure électronique des orbitales moléculaires ont été présentés.

Nous avons ensuite décrit dans le chapitre 2 les caractéristiques de la pulvérisation cathodique magnétron, méthode expérimentale utilisée pour synthétiser les films étudiés. Notamment, les relations entre les paramètres d'élaboration et la morphologie des films ont été explicitées et le dispositif expérimental basé sur l'utilisation de cibles excentrées et d'un porte-substrat mu en rotation a été présenté. Dans une seconde partie, nous avons décrit les principes de fonctionnement des différentes méthodes de caractérisations morphologiques, structurales, chimiques, optiques, électriques et de mesure de la structure électronique.

Ce travail a ensuite étudié a ensuite comporté deux grands volets expérimentaux représentés par les chapitres 3 et 4 : i) la synthèse et le suivi de l'évolution des propriétés physiques des films étudiés en fonction des paramètres de synthèse, ii) l'étude de l'intercalation de sodium dans ces matériaux et l'exploitation des résultats.

Dans le chapitre 3, l'influence de la sous-stœchiométrie en oxygène de films minces $\text{WO}_{3-\delta}$ sur leurs propriétés optiques et électriques a été étudiée pour la première fois de façon systématique grâce à la mise à profit de la pulvérisation cathodique réactive comme moyen d'ajuster la composition chimique des films de façon précise. Les films possèdent une morphologie ouverte du fait de la pression élevée pendant la synthèse et une organisation structurale amorphe ou nanocristalline extrêmement fine. La sous-stœchiométrie en oxygène apparaît comme le paramètre important pour régler l'absorption optique dans le visible et la conductivité électronique de ces films. Ce paramètre est directement contrôlé par le débit d'oxygène pendant la synthèse. L'absorption optique est corrélée linéairement avec la sous-stœchiométrie en oxygène, ce qui tend à indiquer que les lacunes d'oxygène représentent les

défauts ponctuels à l'origine de la coloration dans les films de WO_3 amorphes conformément à certains modèles. La conductivité électronique est également corrélée à la sous-stœchiométrie en oxygène et suit une évolution parabolique avec ce paramètre. Cette évolution a été expliquée par une libération de plus en plus aisée des électrons par les lacunes d'oxygène à mesure que la densité de ces lacunes augmente et qu'un recouvrement des orbitales de ces défauts se développe avec la sous-stœchiométrie. Dans une seconde partie, deux méthodes de synthèse de films Na-W-O incorporant du sodium dès la phase d'élaboration ont été testées : la pulvérisation réactive d'une cible Na-W et la co-pulvérisation réactive d'une cible Na_2WO_4 et d'une cible W. Seule la première méthode s'avère complètement reproductible. L'influence du débit d'oxygène sur les propriétés de conduction de films synthétisés à partir de la cible Na-W a été testée et a permis de dégager une condition pour produire des films transparents de composition $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ de conductivité appréciable et compatible avec une possible utilisation comme contre électrode d'un dispositif électrochrome. Les films synthétisés par la seconde méthode de composition Na_xWO_y avec $0,18 \leq x \leq 0,94$ présentent une conductivité plus élevée mais une large dispersion de l'absorption qu'il n'a pas été possible de corrélérer à la valeur de x. Dans ces films, d'après les mesures de la structure électronique par spectroscopie de photoélectrons X, l'état d'oxydation du tungstène passe de W^{6+} à W^{5+} de façon progressive sans coexistence de plusieurs états de valence de cet élément. Ce résultat surprenant tend à indiquer que la structure locale de ces films est très différente de celles des bronzes de tungstène Na_xWO_3 cristallisés. La structure électronique au niveau de la bande de conduction, telle que mesurée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons, corrobore cette conclusion en montrant que l'écart d'énergie entre les états d'orbitales moléculaires e_g^* et t_{2g}^* , caractéristique de la modification de l'hybridation entre les niveaux O_{2p} et W_{5d} , qui diminue avec x dans les bronzes de tungstène, n'est pas corrélé avec ce paramètre dans nos films. La méthode de synthèse utilisée, par contre, influence de façon importante cet écart qui est minimisé dans le cadre de la pulvérisation réactive de la cible Na-W. Cet écart, donc l'intensité de l'hybridation, semble être le paramètre le plus influent sur la conductivité des revêtements alors que la modulation de x induit bien une population des états vides de la bande de conduction quelle que soit la méthode de synthèse utilisée.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le comportement électrochimique des revêtements présentés puis sélectionné dans le chapitre précédent. Ce chapitre était organisé en trois parties traitant de l'interaction de films de WO_3 avec le milieu d'analyse, de leur

comportement électrochimique et électrochrome et du comportement électrochimique du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$. Dans la première partie, un problème de dissolution significatif des films WO_3 en milieu aqueux a été mis en évidence pour un pH supérieur à 3. Le recours à une solution tampon, diminuant la valeur du pH, a permis de s'affranchir partiellement de ce phénomène. Ainsi, il a été montré qu'il est possible d'effectuer des analyses en milieu aqueux mais pour un nombre de cycles restreint (une vingtaine) car le système électrochimique reste stable uniquement pendant les trente premières minutes d'immersion dans la solution aqueuse. Des analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ont également permis de montrer que l'insertion du proton à partir de la solution aqueuse est quasiment inexistante et ne perturbe pas le comportement des films. L'utilisation d'un électrolyte liquide ionique ou l'interposition d'un électrolyte solide inorganique entre le film et la solution aqueuse ont permis de supprimer le problème de dissolution tout en maintenant l'échange ionique. Dans la seconde partie, les mesures réalisées en solution aqueuse dans les conditions optimisées au cours de la première partie, ont permis d'extraire le coefficient de diffusion du sodium dans les films. L'utilisation du circuit de Randles à partir de mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique et de l'équation de Randles-Sevcik à partir des mesures voltampérométriques indiquent des valeurs similaires du coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs indiquent une mobilité ionique inférieure à celle du proton H^+ et similaire à celle du lithium Li^+ dans WO_3 . Il faut noter que le coefficient de diffusion est supérieur lors de l'intercalation alors que le temps de commutation est plus important en intercalation lors de mesures chronoampérométriques. La méthode de Cottrell donne des valeurs du coefficient de diffusion beaucoup plus élevées (environ 3 ordres de grandeur), ce qui peut s'expliquer par une prise en compte du coefficient de diffusion dans la solution aqueuse par cette méthode d'analyse. Des mesures voltampérométriques réalisées sur des films de WO_3 présentant différents niveaux de sous-stœchiométrie en oxygène ont permis de montrer une corrélation linéaire de la quantité de charges échangées avec la sous-stœchiométrie, c'est-à-dire la densité de lacunes d'oxygène. Des mesures in situ et ex-situ des propriétés optiques montrent que les films caractérisés présentent un bon contraste entre les états intercalés et désintercalés quelle que soit la configuration de mesure utilisée. Une modélisation des propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique de l'état intercalé a également permis de montrer que l'état intercalé possède une absorption spécifique autour de 1,3 eV en cohérence avec les résultats de la littérature sur la coloration de films WO_3 au cours de l'intercalation de Li^+ et H^+ . Cette contribution est généralement interprétée comme étant la conséquence de transitions électroniques entre les états W^{5+} et W^{6+} . Les mesures optiques in-situ ont également montré

que le couplage avec un électrolyte solide conducteur de sodium maintien les transitions optiques entre les états inséré et désinséré avec une bonne amplitude et une bonne dynamique. Ceci montre la possibilité de coupler ces deux matériaux au sein d'un dispositif électrochrome. Les résultats de la caractérisation du film $\text{Na}_{0,35}\text{WO}_y$ par voltampérométrie ont ensuite été présentés dans la troisième partie. Le voltampérogrammes présentent une forme similaires à ceux de WO_3 mais avec des courants d'échange bien plus faibles. La teneur en sodium dans les revêtements n'a pas pu être modifiée de façon réversible et contrôlable par le champ électrique appliquée. À ce stade de l'étude et pour ce qui est des perspectives, il est indispensable d'optimiser les films Na_xWO_y synthétisés à partir de la cible Na-W de façon à pouvoir les utiliser comme contre électrode préalablement insérée. Pour cela, il sera nécessaire de trouver un moyen de rendre leur morphologie poreuse, ce qui n'a pas pu être réalisé au cours de ces travaux malgré des synthèses effectuées avec des pressions élevées (jusqu'à 10 Pa) a priori favorables à l'établissement de morphologies poreuses. L'électrolyte solide de type NaSICON mérite également une attention particulière quant à l'optimisation de ses propriétés de conduction. Un empilement complet en couche minces pourra ainsi à nouveau être testé et ses propriétés pourront être évaluées afin de déterminer sa viabilité en tant que dispositif électrochrome.

ANNEXES

Annexe 1 : Constitution des systèmes électrochromes

I. Présentation des matériaux utilisés dans les systèmes électrochromes

I.1. Les électrodes transparentes

Les propriétés requises pour ces matériaux sont une transparence optique élevée dans le visible ($T\% > 80\%$), associée à une bonne conductivité électrique ($\sigma > 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$). Les oxydes conducteurs transparents (TCO), comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain, s'avèrent être de bons candidats pour remplir cette fonction car ils possèdent¹⁸⁸ une transmission optique supérieure à 90% et une conductivité électrique de l'ordre de 10^4 S.cm^{-1} . La plupart des TCOs sont des semi-conducteurs de type n, avec une bande interdite supérieure à 3 eV. Les couches de TCO intégrées aux dispositifs électrochromes ont généralement une épaisseur faible, de l'ordre de 150 nm, et une résistance de l'ordre de 15 Ohms/square. L'oxyde d'indium dopé à l'étain, généralement nommé ITO de formule $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, reste le plus utilisé devant l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2 : \text{F}$, abrégé en FTO¹⁸⁹. Afin de remédier à la rareté et donc au coût élevé et fluctuant de l'indium ainsi qu'aux températures élevées nécessaires au dépôt de couches minces de FTO, l'oxyde de zinc dopé avec différents éléments constitue aujourd'hui une bonne alternative. Des dopages au gallium (GZO)^{190,191}, à l'indium (IZO) ou à l'aluminium (AZO)^{9,192} ont été effectués par plusieurs groupes obtenant des films de type n de hautes qualités ayant une conductivité électrique élevée. L'oxyde de zinc dopé au silicium (SZO) ainsi que l'oxyde de cadmium dopé à l'indium ($\text{CdO} : \text{In}$) semblent également fonctionner pour une utilisation dans un système électrochrome^{190,193,194}. L'abondance des éléments étant un paramètre important, c'est pourquoi notre choix s'est porté sur l'utilisation d'AZO. De plus, ce matériau suscite actuellement un travail de recherche absolument remarquable. Ses propriétés physico-chimiques répondent parfaitement aux applications visées en tant que couche transparente conductrice et représentent ainsi une alternative aux électrodes d'ITO actuellement les plus utilisées. Dans le but d'obtenir des propriétés homogènes (conductivité électronique par exemple) dans les films sans variations de celles-ci, cette électrode conductrice transparente sera déposée par HiPIMS (High Power Impulse

Magnetron Sputtering ou Pulvérisation à impulsions de haute puissance) et non pas simplement par simple pulvérisation cathodique magnétron.

I.2. Les électrolytes

Trois types d'électrolytes sont utilisés dans les dispositifs électrochromes. Cette sous-partie les présente et fait état des différences engendrées par le cation ou l'anion qu'ils contiennent.

Les électrolytes liquides

Généralement, les électrolytes liquides utilisés sont des sels (HCl , LiCl , NaCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ...) dissouts dans des solvants tels que l'eau. On parle ainsi d'électrolyte aqueux. Un autre type d'électrolyte a été plus récemment étudié, ce sont les liquides ioniques. Il s'agit d'une nouvelle classe d'électrolytes faisant partie de la famille des sels fondus. Leur spécificité est leur faible température de fusion, inférieure à 100°C et pouvant même être proche de la température ambiante. C'est pourquoi, dans la littérature^{195–197}, ils sont évoqués sous les termes « liquides ioniques à température ambiante » ou « sels fondus à basse température » désignés par l'acronyme anglo-saxon RTILs pour « Room Temperature Ionic Liquids ». Ils sont définis⁷³ comme étant des sels organiques constitués uniquement d'ions, c'est-à-dire d'un anion et d'un cation dans des proportions assurant une neutralité électrique au sel. Les anions les plus régulièrement utilisés sont les halogénures, les sulfates, les tétrafluoroborates ainsi que les hexafluorophosphates¹⁹⁸. Les cations sont quant à eux généralement basés sur l'ammonium, le pyridinium, le pyrrolidinium ou bien le phosphonium. Le BMITFSI (1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) ou bien le BEPipTFSI (1-Butyl-1-EthylPipéridinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide) sont souvent utilisés en lieu et place d'un électrolyte aqueux, afin d'éviter la présence de protons, et ainsi permettre uniquement à des cations Li^+ d'être insérés dans le film électrochrome et la contre-électrode. Dans les systèmes électrochromes, les électrolytes que l'on retrouve le plus souvent sont basés sur un sel de lithium de type LiTFSI, LiClO_4 , LiPF_6 . L'utilisation d'un liquide ionique comme électrolyte est nécessaire pour certaines caractérisations électrochimiques des films EC et CE. Toutefois, l'objectif final de ces travaux reste bien l'utilisation d'un électrolyte céramique.

Les électrolytes polymères

Une part importante des électrolytes utilisés actuellement dans les systèmes électrochromes sont des polymères sous forme de gel¹⁹⁹ dont l'avantage est le faible coût. Néanmoins, de nombreux polymères ne présentent pas une transparence optimale²⁰⁰. Ceci représente un inconvénient majeur concernant les valeurs de transmittance accessibles dans l'état transparent du dispositif. De plus, les systèmes à base d'électrolytes polymères présentent d'autres inconvénients tels qu'un vieillissement lors de l'exposition aux rayonnements UV, de fortes hétérogénéités de l'épaisseur d'électrolyte en présence de courbures des supports et un taux de rebus important à la fabrication lié à l'apparition de défauts optiques. De mauvaises propriétés mécaniques ont également été mises en relief²⁰¹. L'utilisation d'électrolytes polymères solides -comparée aux gels polymères- a toutefois amélioré les dispositifs²⁰². L'utilisation d'électrolytes céramiques, ayant une meilleure stabilité chimique, devrait apporter une nouvelle amélioration conséquente car leur synthèse peut être effectuée selon le même procédé que celui utilisé pour les autres couches du dispositif, c'est-à-dire avec une gestion plus simple des interfaces.

Les électrolytes solides

Les dispositifs électrochromes « tout céramique » contiennent un électrolyte solide de type céramique, généralement un oxyde contenant le cation que l'on cherche à faire migrer dans le dispositif. Ainsi, pour une conduction protonique, on retrouve les oxydes hydratés $\text{Ta}_2\text{O}_5 : n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5 : n\text{H}_2\text{O}$ ²⁰³⁻²⁰⁷. Ceux-ci ont l'avantage de posséder une conductivité ionique élevée, du fait de la petite taille du proton, mais étant très sensibles à l'humidité, leur conduction ionique peut énormément varier en fonction du degré d'hydratation^{208,209}. Ainsi, ces systèmes nécessitent des conditions d'élaboration très précises qui, dans le cadre d'une production industrielle, peuvent engendrer certaines difficultés. Dans le cas de systèmes basés sur la conduction du lithium Li^+ , LiNbO_3 , LiTaO_3 ou LiMoO_3 sont utilisés^{80,210}. Ces systèmes, qui fonctionnent très bien, peuvent être améliorés par l'utilisation d'un électrolyte de type LiPON (Lithium Phosphorus OxyNitride) comme $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ ou $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{NO}_{0.22}$ ^{82,211}. L'inconvénient du lithium est la difficulté de le quantifier par les méthodes généralement disponibles en laboratoire. De plus, il s'avère être moins abondant que le sodium et donc plus coûteux. Les électrolytes solides à conduction de sodium les plus

connus sont les composés Na- β Al_2O_3 (alumine β) et le NaSiCon, Sodium (Na) Super Ionic Conductor ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)^{134,212}. L'alumine β est un matériau conducteur ionique uniquement lorsqu'il est cristallisé, ce qui est difficile à réaliser par des méthodes de synthèse par voie physique et chimique sans assistance thermique conséquente. Ceci, rend difficile son utilisation lorsqu'un support sensible thermiquement est visé. En revanche, les réseaux hôtes de type NaSiCon présentent toutes les propriétés requises pour une utilisation comme électrolyte pour la migration des ions Na^+ dans les systèmes électrochromes. Ses valeurs de conductivité ionique, mesurées à température ambiante, sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, dans l'état brut d'élaboration³⁶. Il présente également une transmission optique élevée, supérieure à 80 %, et possède une très bonne stabilité chimique. Ceci constitue un nouvel avantage par rapport à certains bons conducteurs d'ions lithium (Li_3N , $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$) qui ont une faible stabilité électrochimique due à un faible potentiel de décomposition²¹³. La coloration de systèmes électrochromes à conduction d'ions K^+ est également envisageable. Toutefois, la conductivité ionique d'un électrolyte est en partie régie par la taille de l'ion mobile. La cinétique de réaction dépend donc fortement du rayon de l'ion mais se trouve très diminuée lorsque ce rayon est important ($\varnothing_{\text{K}} \approx 138 \text{ pm} > \varnothing_{\text{Na}} \approx 102 \text{ pm} > \varnothing_{\text{Li}} \approx 76 \text{ pm} \gg \varnothing_{\text{H}} \approx 0,84 \text{ fm}$)²¹⁴. L'utilisation d'ions K^+ est donc plus difficile à envisager et peu de références s'avèrent significatives sur l'utilisation de l'ion K^+ pour colorer WO_3 . Quelques études sur l'utilisation du potassium comme ion colorant de systèmes électrochromes sont référencées mais sont essentiellement basées sur l'utilisation d'un Bleu de Prusse en combinaison avec des électrolytes polymères ou d'hydroxyde de potassium avec NiO ou IrOx ²¹⁵. Cette étude s'oriente vers l'utilisation d'un électrolyte solide à conduction de sodium. Le NaSiCon semble le plus apte à l'utilisation envisagée.

I.3. Les matériaux électrochromes

Il existe plusieurs familles de matériaux électrochromes : des matériaux inorganiques tels que les oxydes de métaux de transition (TMO), des matériaux organiques ou encore des polymères conducteurs.

Les bleus de Prusse

Les composés de formule générale $M^I_A[M^{II}(CN)_6]_B$ sont connus sous le nom de Bleu de Prusse (PB). M^I et M^{II} sont généralement les ions Fe^{III} et $Fe^{II}(CN)_6$, respectivement, mais d'autres ions de métaux de transition sont possibles. Les transitions optiques et électrochimiques réversibles suivantes sont reportées dans la littérature²¹⁶. C'est un composé polychrome car outre le passage d'une coloration bleue à un état transparent par réduction, il est possible d'obtenir d'autres colorations et former un brun de Prusse, un blanc de Prusse (sel d'Everitt) ou bien un vert de Prusse. Ces complexes du fait de leur forme ionique soluble, possèdent des temps de réponse rapides mais n'ont pas un bon effet mémoire.

Le bleu de Prusse ayant une fenêtre électrochimique réduite, il est également possible de l'utiliser avec WO_3 dans un même dispositif car ils ont des réactions électrochromes complémentaires²¹⁷⁻²¹⁹ ou avec un viologène pour une application de type papier électrochrome²²⁰.

Les matériaux organiques

Parmi les nombreux composés organiques présentant des propriétés électrochromes, les viologènes sont des molécules organiques ioniques solubles couramment étudiées. Ce terme regroupe la famille des « bipyridillium » dont la formule générale est représentée ci-dessous (figure A-1). Les viologènes se colorent de manière intense en réduction, à cause du transfert de charge intramoléculaire qui correspond à des bandes d'absorption dans le visible.

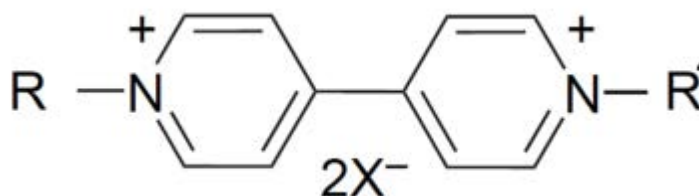


Figure A-1 : Formule générale des viologènes

L'intérêt de ces composés réside dans leurs temps de réponse courts et la possibilité d'obtenir des colorations variées en mélangeant différents viologènes²²¹. Ils s'avèrent être de bons candidats pour les applications de type affichage²²².

Il y existe également des polymères conducteurs électrochromes. Ils sont le plus souvent obtenus par électrodéposition. Les polymères conducteurs les plus courants sont la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy) et le polyéthylènedioxythiophène (PEDOT). Ces polymères sont constitués de molécules cycliques où l'ensemble des doubles liaisons assure la délocalisation des électrons. Les polymères sont dopés par des espèces ioniques (ou contre-ions) pour créer des charges (dopage de type p). Dans cet état chargé, ils possèdent une conductivité élevée.

Les oxydes de métaux de transition

Dans cette catégorie de matériaux, comme le montre la figure suivante (figure A-2), les oxydes se divisent en deux catégories en fonction de leur mode de coloration. Leur coloration peut être soit anodique, ce qui signifie que le matériau se colore à l'état oxydé, soit cathodique, ce qui implique un état coloré par réduction au cours de l'insertion de cations dans le matériau.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Coloration cathodique
 Coloration anodique

Figure A-2 : Tableau périodique (sans les lanthanides et actinides) montrant les éléments (cases colorées) constituant les oxydes de métaux de transition électrochromes, à coloration cathodique (coloré à l'état réduit) ou coloration anodique (coloré à l'état oxydé)¹⁷

Parmi les différents oxydes répertoriés dans le tableau ci-dessus, l'oxyde de tungstène WO_3 , possédant une coloration cathodique (il devient bleu lorsqu'il est réduit), est de loin le matériau le plus étudié et utilisé. On peut remarquer que le vanadium possède la particularité de se colorer des deux façons, en fonction de son degré d'oxydation. En effet, sa coloration s'avère plus compliquée à obtenir que pour les autres matériaux inorganiques. Lorsqu'il est

sous la forme V^{4+} dans le cas du dioxyde de vanadium VO_2 , sa coloration est de type anodique. En revanche, sous la forme V^{5+} dans V_2O_5 , son type de coloration est cathodique avec un comportement électrochrome plus marqué dans le proche infra-rouge que dans le visible. Les autres principaux matériaux à coloration cathodique sont les oxydes de molybdène MoO_3 et de niobium Nb_2O_5 , qui passent tous les deux d'un état transparent à un état coloré bleu (pâle pour le niobium) lors de leur réduction. D'autres matériaux tels que l'ITO et les oxydes de titane, de cérium, de fer, de manganèse ou encore de rhodium possèdent un caractère électrochrome mais sont plutôt utilisés comme couche réservoir d'ions car la modification de leurs propriétés optiques n'est pas assez marquée lors de l'intercalation d'ions. En ce qui concerne les matériaux à coloration anodique, l'élément le plus utilisé est le nickel sous la forme NiO . Il est principalement utilisé comme contre-électrode dans des systèmes électrochromes basés sur une couche électrochrome d'oxyde de tungstène car il s'avère être complémentaire de celui-ci d'un point de vue optique. En effet, il a été démontré que des protons ou des ions lithium pouvaient s'intercaler dans l'oxyde de nickel passant ainsi d'une teinte brun foncé à un état transparent^{203,223}. Les autres matériaux à coloration anodique souvent étudiés sont les oxydes de cobalt et d'iridium qui passent d'un état transparent à un état coloré brun ou bleu foncé, respectivement, lors de leur oxydation.

Le trioxyde de tungstène WO_3 , est le matériau de référence lorsque l'on mentionne les films électrochromes. Il possède un contraste optique bien marqué, passant réversiblement de transparent à bleu lorsqu'il est réduit pour former un bronze de tungstène M_xWO_3 . Il a également l'avantage d'être relativement facile à synthétiser, stable en milieu acide, non toxique (comparé à NiO) et relativement peu onéreux. De plus, il s'inscrit parfaitement dans notre étude qui consiste à utiliser uniquement des matériaux inorganiques.

Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

L'interprétation physique des paramètres du modèle de Randles est la suivante:

- la résistance de l'électrolyte R_e :

La résistance de l'électrolyte R_e correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Étant dans un milieu solution ionique, elle dépend de la concentration ionique, du type d'ions et de la température mais aussi de la géométrie et de la surface effective de l'électrode de travail.

- la résistance de transfert de charge R_{TC} :

La résistance de transfert de charge R_{TC} quant à elle traduit le transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte lors du processus électrochimique.

- la capacité de double couche de l'interface électrode - électrolyte C_{DL} :

La capacité de double couche représente la double couche électrique à l'interface électrode-électrolyte lors de l'application d'un potentiel. La capacité d'impédance correspond à :

$$Z = j / (C_{DL} \cdot \omega) \quad \text{Équation IV-1}$$

De manière générale, le système a un comportement non idéal qui nécessite l'introduction d'un élément à phase constante CPE. Son introduction s'explique par le fait qu'une dispersion en fréquence est souvent observée comme étant une variation de capacité. L'origine de cette dispersion²²⁴ peut provenir d'une porosité de l'électrode, d'une hétérogénéité de composition dans le volume des revêtements ou d'une distribution non uniforme de densité de courant et potentiel. Cet élément (CPE) rend aussi compte des hétérogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α (constante empirique strictement inférieure à 1). Un tel élément est décrit par :

$$Z_{CPE} = (j \cdot \omega)^{-\alpha} / C_{DL} \quad \text{Équation IV-2}$$

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Dans le cas d'une interface métal/électrolyte, la capacité de double couche est de l'ordre du $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

- l'impédance de Warburg Z_W impédance complexe caractérisant la diffusion des espèces électroactives:

Dans certaines études où le solide est poreux et aussi dans le cas d'une diffusion semi-infinie, une contribution supplémentaire apparaît sur les diagrammes d'impédance aux basses fréquences. Il s'agit de l'impédance de Warburg, notée Z_W , caractéristique des phénomènes de diffusion et qui s'exprime par l'équation :

$$Z_W = A\omega^{-1/2} - jA\omega^{-1/2} \quad \text{Équation IV-3}$$

où ω est la pulsation, A est une constante dépendante de la diffusion des cations.

Dans le cas du circuit de Randles, seule la résistance d'électrolyte R_e est une caractéristique ne correspondant pas à l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge sont concomitants, ce qui se traduit par R_{TC} et C_{DL} connectés en parallèle. De plus, il est nécessaire que l'espèce active soit présente à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. Un terme de diffusion Z_W s'ajoute à R_{TC} dans le CEE, c'est pourquoi Z_W puis R_{TC} sont branchés en série.

Les représentations graphiques sous la forme d'un diagramme de Nyquist (partie réelle en fonction de la partie imaginaire : $Z_{\text{réel}} = f(-Z_{\text{imaginaire}})$) sont composées de deux parties distinctes: la première est un demi-cercle alors que la seconde est une droite de pente 45° . La réponse en fréquence du circuit est gouvernée par la relative importance de la résistance de transfert de charge par rapport à l'impédance de Warburg. La partie basse fréquence est gouvernée par l'impédance de Warburg alors que, à haute fréquence, celle-ci est négligeable et seuls les phénomènes de transfert de charge et de capacité de double couche interviennent. Les paramètres du circuit équivalent peuvent être déduits des caractéristiques géométriques des spectres. Le prolongement du demi-cercle coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspondant à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées (à gauche), le point d'intersection avec l'axe des abscisses donne la résistance de la solution R_e . Aux fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme $R_e + R_{TC}$. Le rayon du demi-cercle vaut ainsi la moitié de la résistance de transfert de charge. Le point situé au sommet du cercle est défini

comme étant la pulsation caractéristique (ω_C , l'inverse de la constante de temps) $\omega_C = 1/C_{DL}R_{TC}$. La droite caractérise le comportement diffusionnel des espèces électroactives.

Dans le cas particulier de la diffusion finie, pour de faibles épaisseurs et en-dessous d'une certaine pulsation ω_L , la perturbation est telle qu'il n'y a plus de gradient de concentration dans le film et l'impédance s'identifie au comportement d'une électrode bloquante. Le spectre représentant ce phénomène (figure A-3) témoigne de la présence supplémentaire d'une droite de pente 90° aux fréquences les plus faibles (à droite).

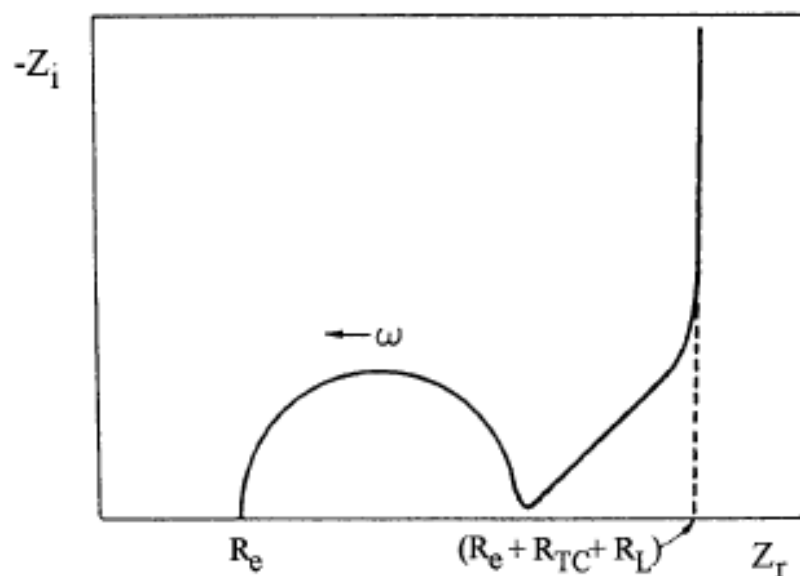


Figure A-3 : Représentation graphique d'un spectre d'impédance électrochimique dans le cas d'une électrode bloquante avec diffusion finie¹³³

Annexe 3 : Compléments de données ellipsométriques

Étude du substrat transparent

Le substrat utilisé dans les analyses électrochimiques est un substrat commercial composé d'un film d'ITO d'environ 500 nm d'épaisseur (In_2O_3 dopé SnO_2) déposé sur une couche de verre. Afin de pouvoir par la suite étudier les films d'oxyde de tungstène, il a été nécessaire de commencer par identifier les constantes optiques des deux parties de ce substrat. Ainsi, les paramètres du verre ont été déterminés à l'aide d'un modèle de Cauchy.

La seconde partie, celle de l'ITO, a été modélisée par une loi de Drude-Tauc-Lorentz, sans considération de rugosité (mesure par AFM : $\text{RMS} < 2 \text{ nm}$), choisie en tant que paramétrisation optimale pour extraire la fonction diélectrique de l'ITO.

État initial (brut de synthèse)

L'état initial du film mince de WO_3 , qui est transparent, a été analysé sur un substrat de silicium par ellipsométrie spectroscopique afin d'en isoler ses constantes optiques. Le modèle optique suivant une loi de dispersion de type Forouhi-Bloomer pour l'analyse ellipsométrique semblant adapté à un film de WO_3 sur un substrat de silicium, les propriétés optiques du matériau ont pu être exploitées. La figure A-4 représente l'évolution des paramètres Is et Ic .

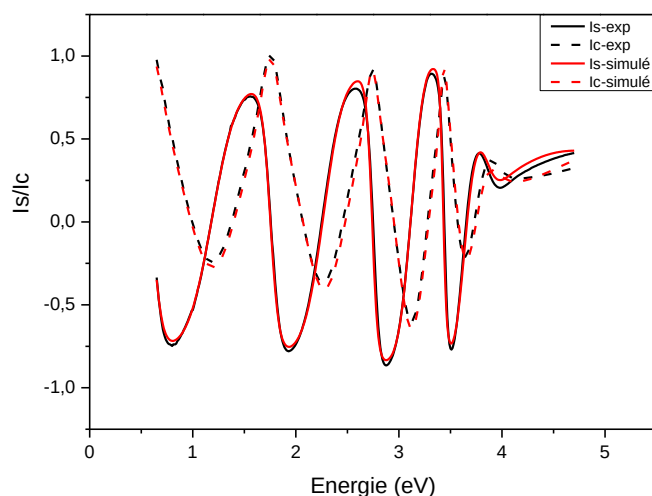


Figure A-4 : Évolution des spectres des paramètres Is et Ic à un angle d'incidence de 70°

Une mesure de réflectance totale a également été simulée par un modèle optique suivant une loi de dispersion de type Forouhi-Bloomer (figure A-5), prenant en compte l'épaisseur du film, afin de caractériser le film mince de WO₃ (brut de synthèse). Le tableau A-1 regroupe les paramètres de calcul de ce modèle.

3	BEMA50:50(WO _x /air)
2	WO _x
1	3 nm SiO ₂
S	Si

Figure A-5 : Modèle optique utilisé pour la simulation de la mesure de réflectance du film mince de WO₃ déposé sur un substrat de silicium

Paramètres (MSE = 13,79)

1) Épaisseur couche 2 (nm) = 321,557 ± 1,553

2) Épaisseur couche 3 (nm) = 8,062 ± 0,362

3) WO-FB-1 ϵ_{∞} = 3,074 ± 0,030

4) WO-FB-1 A = 0,156 ± 0,007

5) WO-FB-1 B = 8,518 ± 0,043

6) WO-FB-1 C = 18,647 ± 0,171

7) WO-FB-1 Eg = 3,044 ± 0,015

Tableau A-1 : Paramètres de calcul de la loi de type FB utilisée

Cette mesure a été comparée (figure A-6) à un spectre expérimental obtenu par l'utilisation d'une sphère d'intégration dans un spectrophotomètre, dans le domaine du visible.

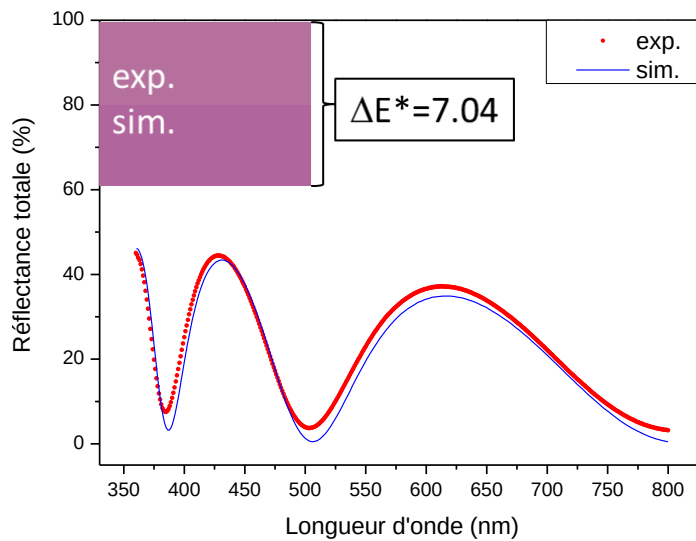


Figure A-6 : Comparaison des spectres expérimental et simulé de la réflectance d'un film mince de WO_3 sur un substrat de silicium dans le domaine du visible.

On remarque une bonne concordance entre les spectres, confirmant ainsi le modèle optique utilisé. Cette concordance visuelle peut également être vérifiée par le calcul de la différence de couleur ΔE^* . Celle-ci correspond à la différence entre les couleurs expérimentales et générées exprimées dans l'espace de couleur CIE LAB :

$$\Delta E^* = \sqrt{\sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}} \quad \text{Équation IV-4}$$

où la coordonnée L^* donne la variation du blanc (100 %) au noir (0 %), la coordonnée a^* donne la variation du vert (+) au rouge (-) et la coordonnée b^* la variation du bleu (+) au jaune (-). Les couleurs obtenues sont montrées par l'insert de la Figure A-6. On constate que la différence de couleur a une valeur faible (7,04). Ce résultat est un critère supplémentaire à la valeur du MSE confortant le choix du modèle utilisé pour simuler les constantes optiques du film mince d'oxyde de tungstène et donc servir de référence pour comparer ces propriétés avec celles de l'état inséré (Na_xWO_3) et désinséré (Na_0WO_3).

À partir de cela, les fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 ont pu être extraites, ou les constantes optiques n et k associées. L'évolution de ces constantes optiques est analysée sur la gamme d'énergie 0,5 – 5 eV (200 – 2000 nm).

La Figure gauche montre que la valeur du paramètre ε_2 est nulle dans le domaine du visible jusqu'à une valeur proche de 3,1 eV puis augmente brusquement dans le domaine de l'UV pour montrer un pic d'absorption vers 4,5 eV. Cette valeur nulle correspond à la loi de FB choisie où la fonction diélectrique imaginaire est nulle pour les valeurs d'énergie inférieures à la valeur du gap optique E_g (3,04 dans le tableau A-1). Le paramètre ε_1 possède une valeur proche de 3,4. Cette valeur augmente progressivement vers les hautes énergies jusqu'à un pic d'absorption proche de 4 eV. Ces spectres vont servir de référence pour l'étude des spectres aux états insérés et désinsérés sur substrat ITO/verre.

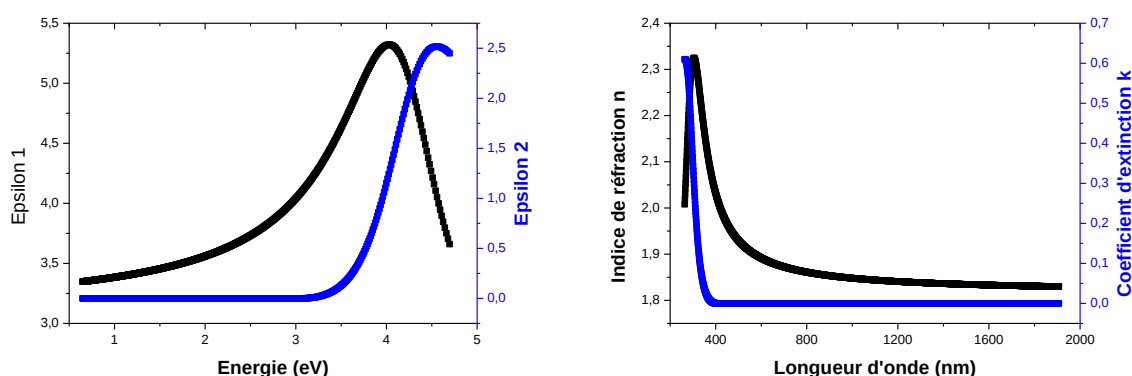


Figure A-7 : Évolution des fonctions diélectriques ε_1 et ε_2 (gauche) et n et k (droite) d'un film WO_3 déposé sur substrat de silicium dans les domaines de l'UV-Visible et du proche infra-rouge

La figure A-7 droite présente les évolutions de n et k du film brut de synthèse. Le coefficient d'extinction k est évidemment nul dans le domaine du visible et de l'infrarouge. L'indice de réfraction décroît et tend vers une valeur de 1,85 à partir de 700 nm. Cette valeur s'avère être légèrement inférieure à celle trouvée dans la littérature²²⁵, cela peut s'expliquer par le fait que notre film est légèrement sous-stœchiométrique.

État coloré (inséré)

Les spectres étant déjà présentés dans le chapitre 4, il reste à confirmer la reproductibilité observée pour les trois échantillons analysés afin de valider le modèle optique choisi (FB + oscillateur type Lorentz à 1,3 eV). Le tableau A-2 fait état des paramètres du modèle de FB pour ces trois films.

Parameters	Sample 1*	Sample 2	Sample 3
S1-L1 Thickness/nm	530.111 ± 0.285	519.916 ± 0.346	520.229 ± 0.350
S1-L3 Thickness/nm	375.57 ± 0.508	412.574 ± 0.509	390.245 ± 0.49
S1-L4 Thickness/nm	7.163 ± 0.139	10.257 ± 0.109	7.891 ± 0.109
S1-FB_E _g /eV	2.274 ± 0.035	2.227 ± 0.030	2.225 ± 0.031
S1-FB_ε _∞ ±	3.0001 ± 0.010	3.202 ± 0.009	3.264 ± 0.009
S1-FB_A/	0.314 ± 0.013	0.359 ± 0.013	0.313 ± 0.011
S1-FB_B/	9.8670 ± 0.0559230	9.790 ± 0.056	9.888 ± 0.046
S1-FB_C/	26.172 ± 0.262	26.170 ± 0.259	26.179 ± 0.214
S1-Lor_f	0.903 ± 0.015	1.141 ± 0.013	1.126 ± 0.014
S1-Lor_ω ₀ /eV	1.33 ± 0.007	1.28 ± 0.005	1.27 ± 0.005
S1-Lor_γ/	1.35 ± 0.019	1.41 ± 0.016	1.34 ± 0.016
MSE	3.99	2.72	2.92

Tableau A-2 : Paramètres de calcul obtenus pour trois films colorés Na_xWO₃ déposés sur un substrat ITO-verre, dans la gamme spectrale 200 – 2000 nm

État décoloré (désintercalé)

Le modèle optique utilisé pour analyser le film de WO₃ à l'état inséré correspond au modèle optique basé sur la loi de FB utilisé pour l'état brut auquel est ajouté un oscillateur lorentzien dans le domaine de l'UV. Un second oscillateur a également été ajouté sur le spectre aux faibles énergies pour l'état désinséré. La figure A-8 gauche représente les constantes optiques pour ce film décoloré (transparent) Na₀WO₃. Les pics d'absorption vers 4 et 4,5 eV sont toujours présents. Toutefois, on remarque un épaulement pour le paramètre ε₁ vers 3,5 eV correspondant à l'oscillateur ajouté dans l'UV. On constate également l'effet provoqué par l'ajout d'un oscillateur aux faibles énergies avec des pics compris entre 0,5 et 0,75 eV. Toutefois, et contrairement aux résultats montrés pour le film à l'état coloré, il s'agit de premiers résultats n'ayant pas été reproduits pour l'instant.

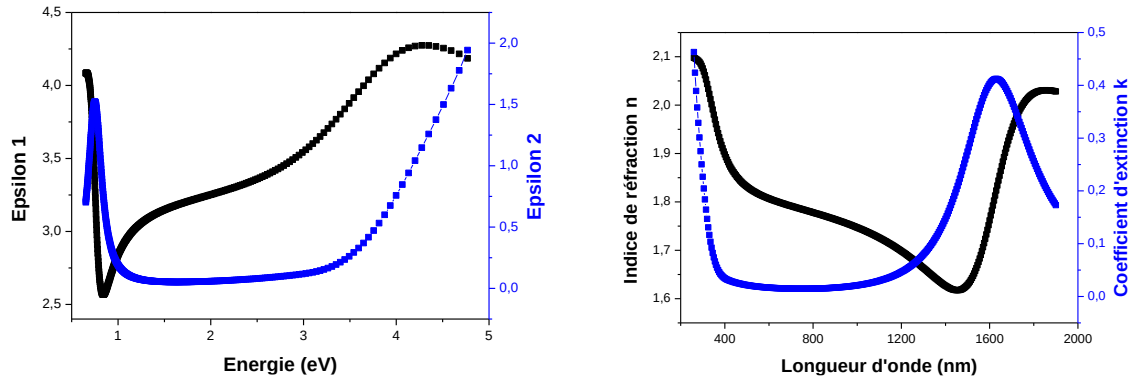


Figure A-8 : Évolution des fonctions diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 (gauche) et n et k (droite) d'un film désinséré NaWO₃ déposé sur substrat de silicium dans les domaines de l'UV-Visible et du proche infra-rouge film

La figure A-8 droite montre l'évolution des paramètres n et k du film décoloré. Le coefficient d'extinction k redevient quasiment nul dans le visible et le proche infra-rouge pour l'état désinséré du film mince de WO₃ mais ne l'est pas dans l'infra-rouge, où le film semble absorbant, contrairement à l'état initial. En revanche, l'évolution de l'indice de réfraction n n'a plus du tout le même aspect que dans l'état initial. Elle chute progressivement dans le domaine du visible et du proche infra-rouge jusqu'à un minimum de 1,6 à une longueur d'onde de 1500 nm. Puis, elle remonte pratiquement à la valeur observée dans l'ultra-violet.

Les évolutions des constantes optiques d'un film à l'état décoloré (par désinsertion des cations de sodium) sont légèrement différentes de celles d'un film analysé à l'état brut de synthèse. Toutefois, cela reste une supposition car les substrats utilisés dans les deux films sont différents. Les constantes optiques des films bruts sur substrats transparent ITO-verre ont été obtenues mais ne sont pas reproductibles pour le moment.

Annexe 4 : Fonctions diélectriques extraites à partir de spectres EELS de pertes faibles²²⁶

Afin de comprendre les caractéristiques dans les spectres EELS de pertes faibles, des analyses sur la fonction diélectrique des films minces WO_3 et Na_xWO_y synthétisés dans le chapitre 3 ont été effectuées. Une approche pour décrire l'interaction d'un faisceau d'électrons émis par l'échantillon solide est selon les termes d'une fonction diélectrique $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$, qui est similaire à la fonction de réponse que décrivent l'absorption et la réfraction de la lumière dans un solide. Dans la formulation diélectrique, la distribution de diffusion simple SSD(E) peut être écrite sous la forme :

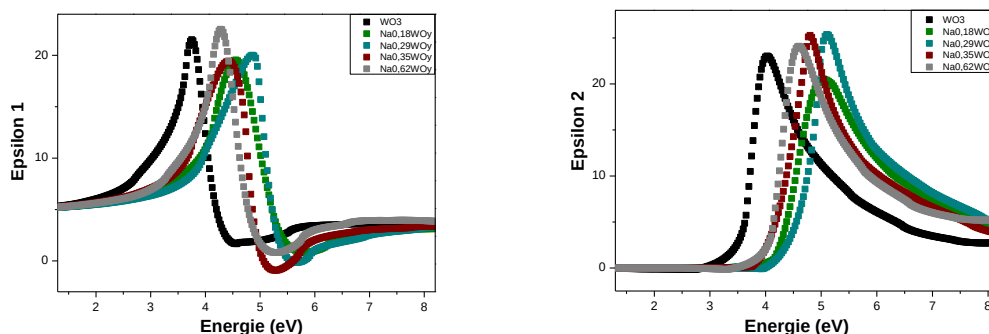
$$SSD(E) = \frac{I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right) \ln\left[1 + \left(\frac{\beta}{\theta_E}\right)^2\right] \quad \text{Équation IV-5}$$

où I_0 est l'intensité sans perte, a_0 est le rayon de Bohr, t l'épaisseur de l'échantillon, v la vitesse du faisceau d'électrons incidents, β est le demi-angle de collection et $\theta_E = \frac{E}{(\gamma \cdot \mu_0 \cdot v^2)}$ est l'angle de diffusion caractéristique (où $\gamma = 1 - \frac{v^2}{c^2}$, c est la vitesse de la lumière). Ainsi, le SSD est proportionnel à $\text{Im}[-1/\varepsilon(E)]$, où

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right) = \frac{\varepsilon_2(E)}{\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E)} \quad \text{Équation IV-6}$$

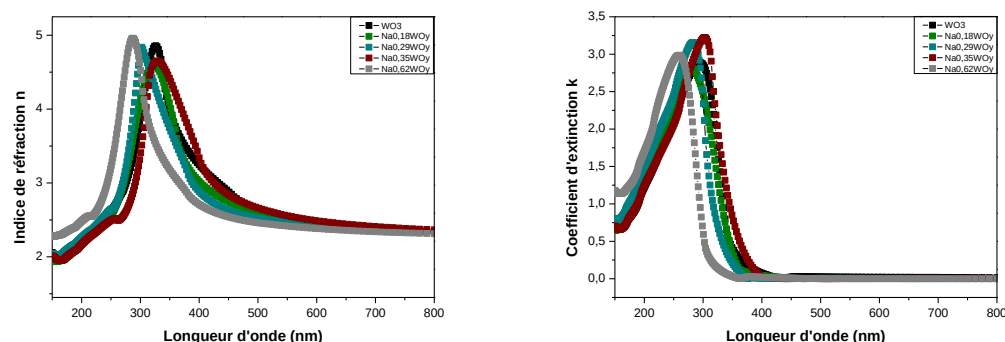
est connu en tant que fonction de pertes d'énergie. Une fois cette fonction atteinte, la partie réelle de la fonction diélectrique complexe inverse $\text{Re}[1/\varepsilon(E)]$ peut être calculée par l'analyse Kramers-Kronig, la fonction diélectrique $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ peut être déterminée. La partie imaginaire $\varepsilon_2(E)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(E)$ contiennent les informations de l'énergie et de l'intensité de transition interbande, ce qui permettra de mieux comprendre la structure électronique des matériaux. Le logiciel EELSMODEL a été utilisé pour simuler la fonction diélectrique des films à partir de spectres de pertes faibles d'énergie des films WO_3 et Na_xWO_y . Les fonctions diélectriques $\varepsilon_1(E)$ et $\varepsilon_2(E)$ de ces films sont représentées sur les figures A-9. Malheureusement, elles n'ont pas pu être correctement comparées aux fonctions diélectriques extraites des mesures ellipsométriques car le signal obtenu aux très faibles énergies (en-dessous du gap) n'a pas été obtenu.

Toutefois, à partir des fonctions, les constantes optiques n et k ont pu être calculées (figures A-10) selon les équations présentées dans la partie ellipsométrie du chapitre 2. Ainsi, une troisième valeur de gap a pu être calculée à partir du coefficient d'absorption α déduit à partir de k selon $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$.



Figures A-9 : Évolution des spectres des fonctions diélectriques ε_1 (gauche) et ε_2 (droite) des films WO_3 et Na_xWO_3 synthétisés dans l'UV-Visible et le proche infra-rouge

On note la présence d'un bord d'absorption dans le domaine de l'UV, vers 300 nm. En revanche, on ne trouve pas de trace de l'absorption du film $\text{Na}_{0.29}\text{WO}_3$ dans le visible. Cela est peut-être dû aux limites qu'affichent la méthode d'extraction des fonctions diélectriques pour des énergies inférieures au gap. Les films étant transparents, la valeur du coefficient d'extinction k est logiquement faible dans le domaine du visible et du proche infra-rouge tandis que la valeur de l'indice de réfraction n tend vers une valeur de 2,5 correspondant à ce que l'on observe dans la littérature⁴³.



Figures A-10 : Évolution de l'indice de réfraction n (gauche) et du coefficient d'extinction k (droite) des films WO_3 et Na_xWO_3 synthétisés dans l'UV-Visible et le proche infra-rouge

Annexe 5 : Micrographie MET d'un film Na_xWO_y

Les synthèses des films Na_xWO_y par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible métallique W-Na ont été effectuées à plusieurs pressions de travail. Les micrographies MET et HRTEM d'un film déposé à 4,5 Pa ont été présentées via la réalisation d'une lame FIB d'environ 70 nm d'épaisseur. Les images obtenues ont montré une morphologie dense. Afin de rendre ces films poreux, des synthèses ont été réalisées à 7,5 et 10 Pa. Malheureusement, aucune lame FIB n'a pu être effectuée. Cependant, des images HRTEM ont pu être obtenues en analysant une grille de cuivre sur laquelle ont été déposés des morceaux de film récolté par microclivage du revêtement par grattage avec une pointe diamantée. Elles sont présentées par les figures A-11. Une morphologie non-poreuse est malheureusement observable. Toutefois, cela reste à confirmer par la création d'une lame FIB de cet échantillon permettant une observation plus précise de la microstructure.

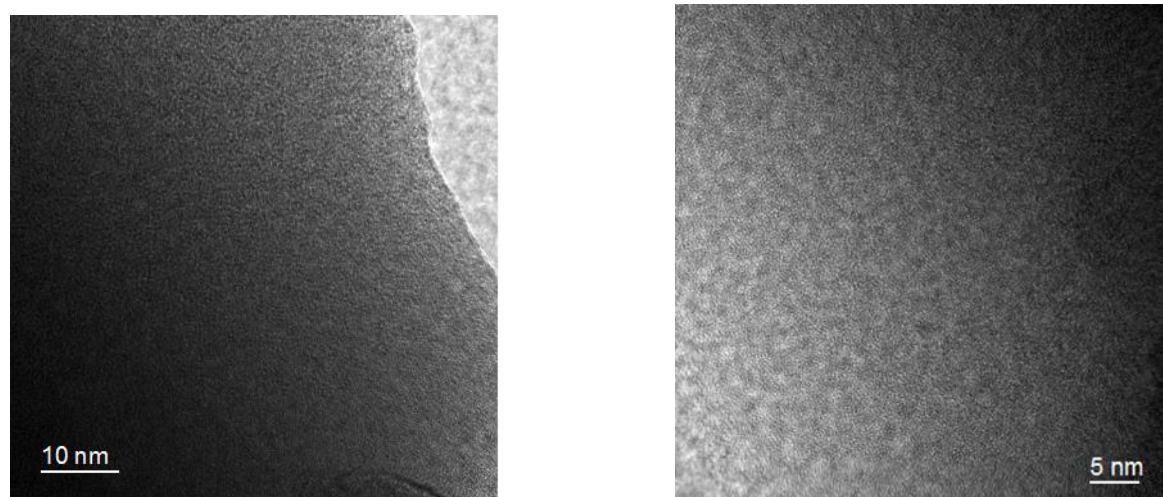


Figure A-11 : Micrographies HRTEM d'un film Na_xWO_y synthétisé à 10 Pa

Bibliographie

- (1) Lekshmi, I. C.; Gayen, A.; Prasad, V.; Subramanyam, S. V.; Hegde, M. S. Structure and Electrical Properties of Sodium Tungsten Bronzes Thin Films. *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37* (11), 1815–1823.
- (2) Wang, W.; Janotti, A.; Van de Walle, C. G. Role of Oxygen Vacancies in Crystalline WO₃. *J Mater Chem C* **2016**, *4* (27), 6641–6648.
- (3) Bechinger, C.; Burdis, M. S.; Zhang, J.-G. Comparison between Electrochromic and Photochromic Coloration Efficiency of Tungsten Oxide Thin Films. *Solid State Commun.* **1997**, *101* (10), 753–756.
- (4) Bechinger, C.; Wirth, E.; Leiderer, P. Photochromic Coloration of WO₃ with Visible Light. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68* (20), 2834–2836.
- (5) Zhang, J.-G.; Benson, D. K.; Tracy, C. E.; Deb, S. K.; Czanderna, A. W.; Bechinger, C. Chromic Mechanism in Amorphous WO₃ Films. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (6), 2022–2026.
- (6) He, T.; Ma, Y.; Cao, Y.; Yang, W.; Yao, J. Improved Photochromism of WO₃ Thin Films by Addition of Au Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (9), 1637–1639.
- (7) Shigesato, Y. Photochromic Properties of Amorphous WO₃ Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30* (Part 1, No. 7), 1457–1462.
- (8) Granqvist, C. G. Electrochromic Materials: Metal Oxide Nanocomposites with Variable Optical Properties. *Mater. Sci. Eng. A* **1993**, *168* (2), 209–215.
- (9) Jullien, M. Synthèse et Caractérisation de Films Minces D'oxydes Pour Le Développement D'un Système Electrochrome "Tout Céramique," Thèse d'Université, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- (10) Qi, K.; Wei, J.; Sun, M.; Huang, Q.; Li, X.; Xu, Z.; Wang, W.; Bai, X. Real-Time Observation of Deep Lithiation of Tungsten Oxide Nanowires by In Situ Electron Microscopy. *Angew. Chem.* **2015**, *127* (50), 15437–15440.
- (11) Wriedt, H. A. The O-W (oxygen-Tungsten) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1989**, *10* (4), 368–384.
- (12) Migas, D. B.; Shaposhnikov, V. L.; Rodin, V. N.; Borisenko, V. E. Tungsten Oxides. I. Effects of Oxygen Vacancies and Doping on Electronic and Optical Properties of Different Phases of WO₃. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108* (9), 093713.
- (13) Nanba, T.; Yasui, I. X-Ray Diffraction Study of Microstructure of Amorphous Tungsten Trioxide Films Prepared by Electron Beam Vacuum Evaporation. *J. Solid State Chem.* **1989**, *83* (2), 304–315.
- (14) Bange, K. Colouration of Tungsten Oxide Films: A Model for Optically Active Coatings. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58* (1), 1–131.
- (15) Deb, S. K. A Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* **1969**, *8 Suppl 1*, 192–195.
- (16) Hashimoto, S.; Matsuoka, H. Mechanism of Electrochromism for Amorphous WO₃ Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1991**, *69* (2), 933–937.
- (17) Granqvist, C. G. Chapter 11 - Tungsten Oxide Films: Electrical Properties. In *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1995; pp 193–205.
- (18) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; VCH, 1995.
- (19) Deb, S. K. Opportunities and Challenges in Science and Technology of WO₃ for Electrochromic and Related Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (2), 245–258.
- (20) Crandall, R. S.; Faughnan, B. W. Dynamics of Coloration of Amorphous Electrochromic Films of WO₃ at Low Voltages. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *28* (2), 95.
- (21) Deneuville, A.; Gérard, P.; Billat, R. Principles and Operation of an All Solid State Electrochromic Display Based on a-"WO₃." *Thin Solid Films* **1980**, *70* (2), 203–223.

- (22) Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. W. Electrochromism in Some Thin-film Transition-metal Oxides Characterized by X-ray Electron Spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49* (1), 409–416.
- (23) Yoshimura, T. Oscillator Strength of Small-polaron Absorption in WO_x (x≤3) Electrochromic Thin Films. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57* (3), 911–919.
- (24) Landau, L. D. 1933.
- (25) Salj, E. K. Polarons and Bipolarons in High-Tc Superconductors and Related Materials <http://www.cambridge.org/us/academic/subjects/physics/condensed-matter-physics-nanoscience-and-mesoscopic-physics/polarons-and-bipolarons-high-tc-superconductors-and-related-materials> (accessed Mar 23, 2016).
- (26) Schirmer, O. F.; Wittwer, V.; Baur, G.; Brandt, G. Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (5), 749–753.
- (27) Gerosa, M.; Di Valentin, C.; Onida, G.; Bottani, C. E.; Pacchioni, G. Anisotropic Effects of Oxygen Vacancies on Electrochromic Properties and Conductivity of Γ -Monoclinic WO₃. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (21), 11716–11726.
- (28) Ozkan, E.; Lee, S.-H.; Tracy, C. E.; Pitts, J. R.; Deb, S. K. Comparison of Electrochromic Amorphous and Crystalline Tungsten Oxide Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *79* (4), 439–448.
- (29) Berggren, L.; Azens, A.; Niklasson, G. A. Polaron Absorption in Amorphous Tungsten Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (4), 1860.
- (30) Saenger, M. F.; Höing, T.; Robertson, B. W.; Billa, R. B.; Hofmann, T.; Schubert, E.; Schubert, M. Polaron and Phonon Properties in Proton Intercalated Amorphous Tungsten Oxide Thin Films. *Phys. Rev. B* **2008**, *78* (24), 245205.
- (31) Camirand, H.; Baloukas, B.; Klemberg-Sapieha, J. E.; Martinu, L. In Situ Spectroscopic Ellipsometry of Electrochromic Amorphous Tungsten Oxide Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *140*, 77–85.
- (32) Limaye, M. V.; Chen, J. S.; Singh, S. B.; Shao, Y. C.; Wang, Y. F.; Pao, C. W.; Tsai, H. M.; Lee, J. F.; Lin, H. J.; Chiou, J. W.; Yang, M. C.; Wu, W. T.; Chen, J. S.; Wu, J. J.; Tsai, M. H.; Pong, W. F. Correlation between Electrochromism and Electronic Structures of Tungsten Oxide Films. *RSC Adv.* **2014**, *4* (10), 5036–5045.
- (33) De Wijs, G. A.; de Groot, R. A. Structure and Electronic Properties of Amorphous WO₃. *Phys. Rev. B* **1999**, *60* (24), 16463–16474.
- (34) Dini, D.; Decker, F.; Masetti, E. A Comparison of the Electrochromic Properties of WO₃ Films Intercalated with H⁺, Li⁺ and Na⁺. *J. Appl. Electrochem.* **1996**, *26* (6), 647–653.
- (35) Patel, K. J.; Panchal, C. J.; Desai, M. S.; Mehta, P. K. An Investigation of the Insertion of the Cations H⁺, Na⁺, K⁺ on the Electrochromic Properties of the Thermally Evaporated WO₃ Thin Films Grown at Different Substrate Temperatures. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124* (1), 884–890.
- (36) Horwat, D. Synthèse Par Pulvérisation Cathodique Magnétron et Caractérisation de Films Minces Dédiés Au Développement D'un Dispositif Électrochrome "Tout Céramique" À Électrolyte NASICON, Thèse d'Université, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2006.
- (37) Arnoldussen, T. C. A Model for Electrochromic Tungstic Oxide Microstructure and Degradation. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (1), 117–123.
- (38) Raj, S.; Matsui, H.; Souma, S.; Sato, T.; Takahashi, T.; Chakraborty, A.; Sarma, D. D.; Mahadevan, P.; Oishi, S.; McCarroll, W. H.; Greenblatt, M. Electronic Structure of Sodium Tungsten Bronzes Na_xWO₃ by High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (15).
- (39) Xue, Y.; Zhang, Y.; Zhang, P. Theory of the Color Change of Na_xWO₃ as a Function of Na-Charge Doping. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (20), 205113.
- (40) Paul, S.; Raj, S. Understanding Metal–insulator Transition in Sodium Tungsten Bronze. *Pramana* **2015**, *84* (6), 957–966.
- (41) Shanks, H. R.; Sidles, P. H.; Danielson, G. C. Electrical Properties of Tungsten Bronzes. 1962.

- (42) Chaitanya Lekshmi, I.; Hegde, M. S. Synthesis and Electrical Properties of Cubic Na_xWO_3 Thin Films across the Metal–insulator Transition. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40* (9), 1443–1450.
- (43) Green, M.; Travlos, A. Sodium-Tungsten Bronze Thin Films: I. Optical Properties of Dilute Bronzes. *Philos. Mag. Part B* **1985**, *51* (5), 501–520.
- (44) Kraft, A. On the Discovery and History of Prussian Blue. *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33* (2), 61–67.
- (45) Berzelius, J. J. Afhandlingar I Fysik. *Kemi Och Mineralogie*. 1815, p 293.
- (46) Wöhler, F. *Ann. Phys.* 1824, p 350.
- (47) Kobosew, N.; Nekrassow, N. I. Bildung Freier Wasserstoffatome Bei Kathodenpolarisation Der Metalle. *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1930**, *36* (8), 529–544.
- (48) Brimm, E. O.; Brantley, J. C.; Lorenz, J. H.; Jellinek, M. H. Sodium and Potassium Tungsten Bronzes^{1,1a}. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (11), 5427–5432.
- (49) Platt, J. R. Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34* (3), 862–863.
- (50) Franz, W. *Z. Naturforsch.* 1858, p 54.
- (51) Keldysh, L. V. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1958, p 1138.
- (52) Schoot, C. J.; Ponjee, J. J.; Dam, H. T. van; Doorn, R. A. van; Bolwijn, P. T. New Electrochromic Memory Display. *Appl. Phys. Lett.* **1973**, *23* (2), 64–65.
- (53) Deb, S. K.; Shaw, F. R. Electro-Optical Device Having Variable Optical Density. US3521941 A, July 28, 1970.
- (54) Pawlicka, A. Development of Electrochromic Devices. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3* (3), 177–181.
- (55) Joseph, B. D. Electrochromic Devices. US3879108 A, April 22, 1975.
- (56) Granqvist, C. G. Oxide Electrochromics: Why, How, and Whither. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (2), 203–208.
- (57) Svensson, J. S. E. M.; Granqvist, C. G. Electrochromic Coatings for “smart Windows.” *Sol. Energy Mater.* **1985**, *12* (6), 391–402.
- (58) Svensson, J. S. E. M.; Granqvist, C. G. Electrochromic Coatings for Smart Windows: Crystalline and Amorphous WO_3 Films. *Thin Solid Films* **1985**, *126* (1), 31–36.
- (59) Lampert, C. M. Large-Area Smart Glass and Integrated Photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *76* (4), 489–499.
- (60) Callahan, K.; Schafer, R. Dimming Control System for an Array of Electrochromic Devices. US20050200934 A1, September 15, 2005.
- (61) Callahan, K.; Schafer, R. Electrochromic Window Assembly. US20080042012 A1, February 21, 2008.
- (62) Granqvist, C. G. Electrochromics for Energy Efficiency and Indoor Comfort. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (11).
- (63) Byker, H. J. Variable Reflectance Motor Vehicle Mirror. US5128799 A, July 7, 1992.
- (64) Monk, P. M. S. Chapter 3 - Electrochromism and Electrochromic Materials for Displays A2 - Nalwa, Hari Singh. In *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*; Academic Press: Burlington, 2001; pp 105–159.
- (65) Byker, H. J. Variable Reflectance Mirror. US5282077 A, January 25, 1994.
- (66) Byker, H. J. Electrochromic Devices with Bipyridinium Salt Solutions. US5336448 A, August 9, 1994.
- (67) Byker, H. J. Bipyridinium Salt Solutions. US5294376 A, March 15, 1994.
- (68) *Rétroviseur NVS Gentex*.
- (69) Xu, C.; Ma, C. Smart Sunglasses Feature Lenses That Change Color on Demand; 2007.
- (70) Granqvist, C. G. Electrochromic Foil Devices with Variable Optical Transmittance, Active, Functional and Nanostructured Coatings; 2008.
- (71) Evans, G. P. The Electrochemistry of Conducting Polymers. In *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; Gerischer, H., Tobias, C. W., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH, 1990; pp 1–74.
- (72) Rauh, R. D. Electrochromic Windows: An Overview. *Electrochimica Acta*. 1999, pp 3165–3176.

- (73) Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; John Wiley & Sons, 2008.
- (74) Armand, M. Book Review: Solid Electrolytes . General Principles, Characterization, Materials, Applications. Edited by Paul Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978, 549 Pp., \$ 52, £ 33.80. *J. Power Sources* **1979**, 4, 251–252.
- (75) Baril, D.; Michot, C.; Armand, M. Electrochemistry of Liquids vs. Solids: Polymer Electrolytes. *Solid State Ion.* **1997**, 94 (1–4), 35–47.
- (76) Armand, M. B.; Bruce, P. G.; Forsyth, M.; Scrosati, B.; Wieczorek, W. Polymer Electrolytes. In *Energy Materials*; Bruce, D. W., O'Hare, D., Walton, R. I., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd, 2011; pp 1–31.
- (77) Fergus, J. W. Ion Transport in Sodium Ion Conducting Solid Electrolytes. *Solid State Ion.* **2012**, 227, 102–112.
- (78) Niwa, T.; Takai, O. Optical and Electrochemical Properties of All-Solid-State Transmittance-Type Electrochromic Devices. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (6), 1722–1727.
- (79) Song, X.; Dong, G.; Gao, F.; Xiao, Y.; Liu, Q.; Diao, X. Properties of NiOx and Its Influence upon All-Thin-Film ITO/NiOx/LiTaO3/WO3/ITO Electrochromic Devices Prepared by Magnetron Sputtering. *Vacuum* **2015**, 111, 48–54.
- (80) Goldner, R. B.; Haas, T. E.; Seward, G.; Wong, K. K.; Norton, P.; Foley, G.; Berera, G.; Wei, G.; Schulz, S.; Chapman, R. Thin Film Solid State Ionic Materials for Electrochromic Smart windowTM Glass. *Solid State Ion.* **1988**, 28–30, Part 2, 1715–1721.
- (81) Lei, H.; Xungang, D.; Baoxia, G.; Luyu, Z.; Tianmin, W. Study on Preparing and Crystallization Kinetics of Melt-Spun Co-Based Soft Magnetic Amorphous Alloy. *Rare Met. Mater. Eng.* **2008**, 37 (9), 1628–1632.
- (82) Oukassi, S.; Giroud-Garampon, C.; Dubarry, C.; Ducros, C.; Salot, R. All Inorganic Thin Film Electrochromic Device Using LiPON as the Ion Conductor. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 145, Part 1, 2–7.
- (83) Dillon, R. O.; Le, K.; Ianno, N. Thermochromic VO2 Sputtered by Control of a Vanadium-Oxygen Emission Ratio. *Thin Solid Films* **2001**, 398–399, 10–16.
- (84) Duguet, T. Surfaces et Films Minces D'alliages Métalliques Complexes, Thèse d'Université, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2009.
- (85) Petitjean, C.; Grafouté, M.; Pierson, J. F.; Rousselot, C.; Banakh, O. Structural, Optical and Electrical Properties of Reactively Sputtered Iron Oxynitride Films. *J. Phys. Appl. Phys.* **2006**, 39 (9), 1894.
- (86) Pilloud, D. Structure, Propriétés, Mécaniques et Résistance À L'oxydation de Revêtements Durs de Type Nanocomposite Élaborés Par Pulvérisation Magnétron Réactive : Influence de La Nature Des Éléments Constitutifs de Films Zr-Si-N, Zr-Ge-N et Ti-Si-N, Thèse d'Université, Besançon, 2005.
- (87) BILLARD, A.; PERRY, F. Pulvérisation Cathodique Magnétron. *Tech. Ing. Matér. Métalliques* **2005**, No. M1654.
- (88) YAMAMURA, Y.; TAWARA, H. ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE. *At. Data Nucl. Data Tables* **1996**, 62 (2), 149–253.
- (89) Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **1969**, 184 (2), 383–416.
- (90) Depla, D.; Mahieu, S.; Greene, J. E. Chapter 5 - Sputter Deposition Processes A2 - Martin, Peter M. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*; William Andrew Publishing: Boston, 2010; pp 253–296.
- (91) Depla, D. *Magnetrons, Reactive Gases and Sputtering*; Diederik Depla, 2013.
- (92) Mercks, D. Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N2 ou Ar/O2, 2001.
- (93) Thornton, J. A. High Rate Thick Film Growth. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1977**, 7 (1), 239–260.

- (94) Thornton, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **1974**, 11 (4), 666–670.
- (95) Borer, B.; Sonnenfeld, A.; Rudolf von Rohr, P. Influence of Substrate Temperature on Morphology of SiO_x Films Deposited on Particles by PECVD. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 201 (3–4), 1757–1762.
- (96) Messier, R.; Giri, A. P.; Roy, R. A. Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1984**, 2 (2), 500–503.
- (97) Anders, A. A Structure Zone Diagram Including Plasma-Based Deposition and Ion Etching. *Thin Solid Films* **2010**, 518 (15), 4087–4090.
- (98) Sandu, I.; Presmanes, L.; Alphonse, P.; Tailhades, P. Nanostructured Cobalt Manganese Ferrite Thin Films for Gas Sensor Application. *Thin Solid Films* **2006**, 495 (1–2), 130–133.
- (99) Chamorro Coral, W. Microstructure, Chemistry and Optical Properties in ZnO and ZnO-Au Nanocomposite Thin Films Grown by DC-Reactive Magnetron Co-Sputtering, Thèse d'Université, Université de Lorraine, 2014.
- (100) Armelao, L.; Fabrizio, M.; Gialanella, S.; Zordan, F. Sol-gel Synthesis and Characterisation of ZnO-Based Nanosystems. *Thin Solid Films* **2001**, 394 (1–2), 89–95.
- (101) Lin, K.; Chen, H.-C.; Chen, Y.-Y.; Chou, K. Influences of Preferred Orientation Growth on Electrical Properties of ZnO:Al Films by Sol-gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, 55 (3), 369–376.
- (102) Safi, I. Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: A Review. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 127 (2–3), 203–218.
- (103) Lapostolle, F. Caractérisation de Revêtements TiO_x (0[inférieur Ou Égal] X [inférieur Ou Égal] 2) Élaborés Sur Métal Ou Sur Verre Par Pulvérisation Cathodique Magnétron En Condition Réactive, Thèse d'Université, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2001.
- (104) Jullien, M.; Horwat, D.; Manzeh, F.; Escobar Galindo, R.; Bauer, P.; Pierson, J. F.; Endrino, J. L. Influence of the Nanoscale Structural Features on the Properties and Electronic Structure of Al-Doped ZnO Thin Films: An X-Ray Absorption Study. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, 95 (8), 2341–2346.
- (105) Horwat, D.; Billard, A. Effects of Substrate Position and Oxygen Gas Flow Rate on the Properties of ZnO: Al Films Prepared by Reactive Co-Sputtering. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (13), 5444–5448.
- (106) Horwat, D.; Pierson, J. F.; Billard, A. Magnetron Sputtering of NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Thin Films: Part II: A Novel Approach. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201 (16–17), 7060–7065.
- (107) Michikami, O.; Asahi, M. YBaCuO Epitaxial Film Formation by Magnetron Sputtering with Facing Targets I. Effects of Target and Substrate Positions. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 30 (Part 1, No. 5), 939–944.
- (108) Broll, N. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X | Techniques de l'Ingénieur <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/etudes-de-structure-et-caracterisation-42386210/caracterisation-de-solides-cristallises-par-diffraction-x-p1080/> (accessed Aug 11, 2016).
- (109) Graef, M. D.; McHenry, M. E. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*; Cambridge University Press, 2007.
- (110) Brisset, F.; microanalyse, G. national de M. E. à B. et de. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*; EDP Sciences, 2012.
- (111) Ghanbaja, J. Cours MET- École Doctorale EMMA, Université de Lorraine, 2016.
- (112) Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Springer US: Boston, MA, 2011.
- (113) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; Wiley, 2003.
- (114) Xie, F. Y.; Gong, L.; Liu, X.; Tao, Y. T.; Zhang, W. H.; Chen, S. H.; Meng, H.; Chen, J. XPS Studies on Surface Reduction of Tungsten Oxide Nanowire Film by Ar⁺ Bombardment. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, 185 (3–4), 112–118.

- (115) Darque. Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS | Techniques de l'Ingénieur <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/spectrometrie-de-masse-d-ions-secondaires-sims-et-tof-sims-p2618/> (accessed Aug 12, 2016).
- (116) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15* (2), 627–637.
- (117) Van der Pauw. 1958 Van Der Pauw (Philips Res Rep) a Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape <https://fr.scribd.com/doc/44653007/1958-Van-Der-Pauw-Philips-Res-Rep-a-Method-of-Measuring-Specific-Resistivity-and-Hall-Effect-of-Discs-of-Arbitrary-Shape> (accessed Aug 13, 2016).
- (118) Humlíček, J. 1 - Polarized Light and Ellipsometry A2 - Tompkins, Harland G. In *Handbook of Ellipsometry*; Irene, E. A., Ed.; William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2005; pp 3–91.
- (119) Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*; North-Holland Pub. Co., 1977.
- (120) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons, 2007.
- (121) Keita, A.-S. Etude Par Ellipsométrie Spectroscopique Des Effets de Taille Sur Les Propriétés Optiques de Couches Composites À Matrice Diélectrique et Du Silicium Nanostructuré, Thèse d'Université, Université de Lorraine, 2012.
- (122) Forouhi, A. R.; Bloomer, I. Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics. *Phys. Rev. B* **1988**, *38* (3), 1865–1874.
- (123) Forouhi, A. R.; Bloomer, I. Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics. *Phys. Rev. B* **1986**, *34* (10), 7018–7026.
- (124) Trémillon, B.; Durand, G. Électrochimie. Caractéristiques courant-potentiel : théorie (partie 1) | Techniques de l'Ingénieur <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/electrochimie-42322210/electrochimie-caracteristiques-courant-potentiel-theorie-partie-1-j1606/> (accessed Aug 12, 2016).
- (125) Wiley: Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition - Allen J. Bard, Larry R. Faulkner <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471043729.html> (accessed Aug 12, 2016).
- (126) Patil, P. S.; Patil, P. R.; Kamble, S. S.; Pawar, S. H. Thickness-Dependent Electrochromic Properties of Solution Thermolyzed Tungsten Oxide Thin Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60* (2), 143–153.
- (127) Leftheriotis, G.; Papaefthimiou, S.; Yianoulis, P. Dependence of the Estimated Diffusion Coefficient of Li₂WO₃ Films on the Scan Rate of Cyclic Voltammetry Experiments. *Solid State Ion.* **2007**, *178* (3–4), 259–263.
- (128) Danine, A. Vers Un Afficheur Électrochrome Sur Papier : Electronique Imprimée Pour L'emballage Sécurisé Du Futur, Thèse d'Université, Bordeaux, 2014.
- (129) Cheng, K. H.; Stanley Whittingham, M. Lithium Incorporation in Tungsten Oxides. *Solid State Ion.* **1980**, *1* (1–2), 151–161.
- (130) Yang, L.; Ge, D.; Zhao, J.; Ding, Y.; Kong, X.; Li, Y. Improved Electrochromic Performance of Ordered Macroporous Tungsten Oxide Films for IR Electrochromic Device. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 251–257.
- (131) Gabrielli, C. Méthodes électrochimiques | Techniques de l'Ingénieur <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-et-expertise-en-corrosion-et-vieillessement-42499210/methodes-electrochimiques-p2210/> (accessed Aug 13, 2016).
- (132) Ho, C.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (2), 343–350.
- (133) Kaidi, Z. Réactivité Électrochimique de Phases Cristallines [alpha], [beta] et HTMo₆Se₈-xS_x et de Films Minces : Étude de L'intercalation de Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ et Cd²⁺, Thèse d'Université, Metz, 2000.

- (134) Horwat, D.; Pierson, J. F.; Billard, A. Towards a Thin Films Electrochromic Device Using NASICON Electrolyte. *Ionics* **2007**, *14* (3), 227–233.
- (135) Zhang, J. G.; Benson, D. K.; Tracy, C. E.; Deb, S. K.; Czanderna, A. W.; Bechinger, C. Chromic mechanism in amorphous WO₃ films <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc689774/> (accessed Aug 11, 2016).
- (136) Morita, H.; Washida, H. Electrochromism of Atmospheric Evaporated Tungsten Oxide Films (AETOF). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, *23* (Part 1, No. 6), 754–759.
- (137) González-Borrero, P. P.; Sato, F.; Medina, A. N.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Baldissera, G.; Persson, C.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G.; Silva, A. F. da. Optical Band-Gap Determination of Nanostructured WO₃ Film. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (6), 061909.
- (138) Rao, K. S.; Kanth, B. R.; Devi, G. S.; Mukhopadhyay, P. K. Structural and Optical Properties of Nanocrystalline WO₃ Thin Films. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2011**, *22* (9), 1466–1472.
- (139) Nakamura, A.; Yamada, S. Fundamental Absorption Edge of Evaporated Amorphous WO₃ Films. *Appl. Phys.* *24* (1), 55–59.
- (140) Georg, A.; Graf, W.; Wittwer, V. Comparison of Electrical Conductivity and Optical Properties of Substoichiometrically and Electrochemically Coloured WO_x Films of Different Crystallinity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *51* (3–4), 353–370.
- (141) Mews, M.; Korte, L.; Rech, B. Oxygen Vacancies in Tungsten Oxide and Their Influence on Tungsten Oxide/silicon Heterojunction Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**.
- (142) Gillet, M.; Lemire, C.; Gillet, E.; Aguir, K. The Role of Surface Oxygen Vacancies upon WO₃ Conductivity. *Surf. Sci.* **2003**, *532–535*, 519–525.
- (143) Mountjoy, G.; Yuan, J.; Gaskell, P. H. *Electron-Energy-Loss near-Edge Spectroscopy of Oxygen in Amorphous and Crystalline WO₃ and MoO₃*; IOP PUBLISHING LTD, 1993.
- (144) Field, M. R.; McCulloch, D. G.; Lim, S. N. H.; Anders, A.; Keast, V. J.; Burgess, R. W. The Electronic Structure of Tungsten Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Cathodic Arc Deposition and Plasma-Assisted Pulsed Magnetron Sputtering. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (17), 175216.
- (145) Gillet, M.; Aguir, K.; Lemire, C.; Gillet, E.; Schierbaum, K. The Structure and Electrical Conductivity of Vacuum-Annealed WO₃ Thin Films. *Thin Solid Films* **2004**, *467* (1–2), 239–246.
- (146) Ahmadi, M.; Younesi, R.; Guinel, M. J.-F. Synthesis of Tungsten Oxide Nanoparticles Using a Hydrothermal Method at Ambient Pressure. *J. Mater. Res.* **2014**, *29* (13), 1424–1430.
- (147) Ritsko, J. J.; Witzke, H.; Deb, S. K. Fast Electron Energy Loss Spectrum of an Amorphous Tungsten Trioxide Film. *Solid State Commun.* **1977**, *22* (7), 455–458.
- (148) Meng, X.; Quenneville, F.; Venne, F.; Di Mauro, E.; Işık, D.; Barbosa, M.; Drolet, Y.; Natile, M. M.; Rochefort, D.; Soavi, F.; Santato, C. Electrolyte-Gated WO₃ Transistors: Electrochemistry, Structure, and Device Performance. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (37), 21732–21738.
- (149) Yamazaki, T.; Matsuda, K.; Nakatani, H. Effect of Angular Distribution of Ejected Atoms from a Target on the Uniformity of Thickness and Composition of MoSi_x Sputtering Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1990**, *29* (Part 1, No. 7), 1304–1309.
- (150) Kielwein, M.; Saiki, K.; Roth, G.; Fink, J.; Paasch, G.; Egdell, R. G. High-Energy Electron-Energy-Loss Study of Sodium-Tungsten Bronzes. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (16), 10320–10335.
- (151) Lin, Y.-S.; Chiang, Y.-L.; Lai, J.-Y. Effects of Oxygen Addition to the Electrochromic Properties of WO₃ – Z Thin Films Sputtered on Flexible PET/ITO Substrates. *Solid State Ion.* **2009**, *180* (1), 99–105.
- (152) Zhan, C.-G.; Zheng, F. Band Structure and Density of States of Na_xWO₃. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1993**, *285* (1), 89–98.
- (153) Brown, B. W.; Banks, E. Conductivity of the Sodium Tungsten Bronzes. *Phys. Rev.* **1951**, *84* (3), 609–610.
- (154) Gardner, W. R.; Danielson, G. C. Electrical Resistivity and Hall Coefficient of Sodium Tungsten Bronze. *Phys. Rev.* **1954**, *93* (1), 46–51.

- (155) Campagna, M.; Wertheim, G. K.; Shanks, H. R.; Zumsteg, F.; Banks, E. Local Character of Many-Body Effects in X-Ray Photoemission from Transition-Metal Compounds: $\{\mathrm{Na}\}_{x}\mathrm{W}\{\mathrm{O}\}_{3}$. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *34* (12), 738–741.
- (156) Hummel, R. E.; Guenther, K. H. *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings*; CRC Press, 1995.
- (157) Henningsson, A.; Rensmo, H.; Sandell, A.; Södergren, S.; Siegbahn, H. Insertion of H⁺, Li⁺, Na⁺ and K⁺ into Thin Films Prepared from Silicotungstic Acid—a Photoelectron Spectroscopy Study. *Thin Solid Films* **2004**, *461* (2), 237–242.
- (158) Hollinger, G.; Himpfel, F. J.; Reihl, B.; Pertosa, P.; Doumerc, J. P. On the Applicability of the Rigid Band Model to the Metallic Sodium Tungsten Bronzes: A Photoemission Study Using Synchrotron Radiation. *Solid State Commun.* **1982**, *44* (8), 1221–1225.
- (159) Wertheim, G. K. What Does Core-Electron Spectroscopy Tell Us about the Initial State of Na_xWO₃? *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *65* (2), 377–379.
- (160) Chazalviel, J.-N.; Campagna, M.; Wertheim, G. K.; Shanks, H. R. Final-State Effects in the X-Ray Photoelectron Spectra of Cubic Sodium-Tungsten Bronzes. *Phys. Rev. B* **1977**, *16* (2), 697–705.
- (161) Bullett, D. W. A Theoretical Study of the X-Dependence of the Conduction-Band Density of States in Metallic Sodium Tungsten Bronzes Na_xWO₃. *Solid State Commun.* **1983**, *46* (7), 575–577.
- (162) Gillaspie, D. T.; Tenent, R. C.; Dillon, A. C. Metal-Oxide Films for Electrochromic Applications: Present Technology and Future Directions. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (43), 9585–9592.
- (163) Luo, W.; Fu, X. K.; Ma, L. H. The Research on the High Quality TiO₂, MoO₃-Doped WO₃ Electrochromic Film. *Chin. Chem. Lett.* **2007**, *18* (7), 883–886.
- (164) Raj, S.; Matsui, H.; Souma, S.; Sato, T.; Takahashi, T.; Chakraborty, A.; Sarma, D. D.; Mahadevan, P.; Oishi, S.; McCarroll, W. H.; Greenblatt, M. Electronic Structure of Sodium Tungsten Bronzes Na_xWO₃ by High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2007**, *75* (15).
- (165) Methods and Apparatus for Depositing Copper on Tungsten.
- (166) Kitao, M.; Yamada, S.; Yoshida, S.; Akram, H.; Urabe, K. Preparation Conditions of Sputtered Electrochromic WO₃ Films and Their Infrared Absorption Spectra. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *25* (3), 241–255.
- (167) Dias, B. L.; Giroto, E. M.; Matos, R. de; Santos, M. J. L.; De Paoli, M.-A.; Gazotti, W. A. Electrochemical and Electrochromic Properties of poly(4,4′-Dimethoxy 3′-Methyl 2,2′:5′,2″ Terthiophene). *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (4), 733–738.
- (168) Pérez, M. A.; López Teijelo, M. Ellipsometric Study of WO₃ Films Dissolution in Aqueous Solutions. *Thin Solid Films* **2004**, *449* (1–2), 138–146.
- (169) Monk, P. M. S.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; VCH, 1995.
- (170) Kim, M. H.; Kang, T. Y.; Jung, Y. S.; Kim, K. H. Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Films Prepared by Reactive Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52* (5), UNSP 05EC03.
- (171) Hutchins, M. G.; Kamel, N.; Abdel-Hady, K. Effect of Oxygen Content on the Electrochromic Properties of Sputtered Tungsten Oxide Films with Li⁺ Insertion. *Vacuum* **1998**, *3* (51), 433–439.
- (172) Szymczak, J. Contribution À L’électrodéposition En Milieu Liquide Ionique de Tellure de Bismuth En Vue de Son Dopage, Thèse d’Université, Université de Lorraine, 2013.
- (173) Montanino, M.; Carewska, M.; Alessandrini, F.; Passerini, S.; Appetecchi, G. B. The Role of the Cation Aliphatic Side Chain Length in Piperidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* **2011**, *57*, 153–159.
- (174) Granqvist, C. G. Chapter 28 - Devices with Liquid Electrolytes. In *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1995; pp 459–471.

- (175) Garcia-Belmonte, G.; García-Cañadas, J.; Bisquert, J.; Person, C. Jump Diffusion Coefficient of Different Cations Intercalated into Amorphous WO₃. *Solid State Ion.* **2006**, 177 (19–25), 1635–1637.
- (176) Sequeira, C. a. C.; Rodrigues, L. F. F. T. T. G.; Santos, D. M. F. Cation Diffusivity in Nonstoichiometric Tungsten Trioxide Films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2012**, 1 (5), R136–R139.
- (177) Gellings, P. J.; Bouwmeester, H. J. *Handbook of Solid State Electrochemistry*; CRC Press, 1997.
- (178) Seghir, S.; Stein, N.; Boulanger, C.; Lecuire, J.-M. Electrochemical Determination of the Diffusion Coefficient of Cations into Chevrel Phase-Based Electrochemical Transfer Junction by Potential Step Chronoamperometry and Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2011**, 56 (6), 2740–2747.
- (179) Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E. A Review on the Solid-State Ionics of Electrochemical Intercalation Processes: How to Interpret Properly Their Electrochemical Response. *Solid State Ion.* **2008**, 179 (21–26), 742–751.
- (180) Jiao, Z.; Wang, J.; Ke, L.; Liu, X.; Demir, H. V.; Yang, M. F.; Sun, X. W. Electrochromic Properties of Nanostructured Tungsten Trioxide (hydrate) Films and Their Applications in a Complementary Electrochromic Device. *Electrochimica Acta* **2012**, 63, 153–160.
- (181) Bathe, S. R.; Patil, P. S. Electrochromic Characteristics of Fibrous Reticulated WO₃ Thin Films Prepared by Pulsed Spray Pyrolysis Technique. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91 (12), 1097–1101.
- (182) Mohapatra, S. K. Electrochromism in Li X WO₃. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125 (2), 284–288.
- (183) Reichman, B. A Digital Simulation Model for Electrochromic Processes at WO₃ Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (3), 647.
- (184) Nagy, G.; Schiller, R. Hydrogen in Tungsten Bronzes: Mechanism of Hydrogen Intercalation. *Int. J. Hydrog. Energy* **1989**, 14 (8), 567–572.
- (185) Mahajan, S. S.; Mujawar, S. H.; Shinde, P. S.; Inamdar, A. I.; Patil, P. S. Concentration Dependent Structural, Optical and Electrochromic Properties of MoO₃ Thin Films. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, 3 (8), 953–960.
- (186) Hitchman, M. L. Photon Diffusion in Hydrogen Tungsten Bronzes. *Thin Solid Films* **1979**, 61 (3), 341–348.
- (187) Nagai, J.; Kamimori, T.; Mizuhashi, M. Electrochromism in Amorphous Lithium Tungsten Oxide Films. *Sol. Energy Mater.* **1986**, 13 (4), 279–295.
- (188) Sreenivas, K.; Rao, T. S.; Mansingh, A.; Chandra, S. Preparation and Characterization of Rf Sputtered Indium Tin Oxide Films. *J. Appl. Phys.* **1985**, 57 (2), 384–392.
- (189) Tiburcio-Silver, A.; Maldonado, A.; Escobosa, A.; Saucedo, E.; Montoya, J. M.; Moreno, J. A. Undoped and Fluorine-Doped Spray Deposited SnO₂ Films: Growth and Characterization. *Appl. Surf. Sci.* **1993**, 70–71, Part 2, 746–750.
- (190) Clatot, J. Couches minces d'oxydes transparents conducteurs à base d'oxyde de zinc pour dispositifs électrochromes sur substrat flexible <http://www.theses.fr/s112054> (accessed Mar 23, 2016).
- (191) Bhosle, V.; Prater, J. T.; Yang, F.; Burk, D.; Forrest, S. R.; Narayan, J. Gallium-Doped Zinc Oxide Films as Transparent Electrodes for Organic Solar Cell Applications. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102 (2), 023501.
- (192) Song, D.-H.; Shin, K.-S.; Kim, Y.-J.; Choi, Y.-S.; Choi, I.-S.; Han, J.-G. Low Temperature Synthesis of Al Doped ZnO Thin Films by Facing Target Sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 228, Supplement 1, S101–S106.
- (193) Faure, C.; Clatot, J.; Teulé-Gay, L.; Campet, G.; Labrugère, C.; Nistor, M.; Rougier, A. Co-Sputtered ZnO:Si Thin Films as Transparent Conductive Oxides. *Thin Solid Films* **2012**, 524, 151–156.
- (194) Zhu, Y.; Mendelsberg, R. J.; Zhu, J.; Han, J.; Anders, A. Transparent and Conductive Indium Doped Cadmium Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Filtered Cathodic Arc Deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 265, 738–744.

- (195) Yim, T.; Kwon, M.-S.; Mun, J.; Lee, K. T. Room Temperature Ionic Liquid-Based Electrolytes as an Alternative to Carbonate-Based Electrolytes. *Isr. J. Chem.* **2015**, *55* (5), 586–598.
- (196) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępnia, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (26), 5567–5580.
- (197) Lewandowski, A.; Świdorska-Mocek, A. Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion batteries—An Overview of Electrochemical Studies. *J. Power Sources* **2009**, *194* (2), 601–609.
- (198) Hiroyuki, O. Wiley: Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, 2nd Edition
<http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470647817.html> (accessed Mar 23, 2016).
- (199) Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *77* (2), 183–197.
- (200) Rosseinsky, D. R.; Mortimer, R. J. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (11), 783–793.
- (201) Somani, P. R.; Radhakrishnan, S. Electrochromic Materials and Devices: Present and Future. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *77* (1), 117–133.
- (202) De Paoli, M.-A.; Nogueira, A. F.; Machado, D. A.; Longo, C. All-Polymeric Electrochromic and Photoelectrochemical Devices: New Advances. *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (26–27), 4243–4249.
- (203) Azens, A.; Kullman, L.; Vaivars, G.; Nordborg, H.; Granqvist, C. G. Sputter-Deposited Nickel Oxide for Electrochromic Applications. *Solid State Ion.* **1998**, *113–115*, 449–456.
- (204) Subrahmanyam, A.; Suresh Kumar, C.; Muthu Karuppasamy, K. A Note on Fast Protonic Solid State Electrochromic Device: NiOx/Ta2O5/WO3-x. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (1), 62–66.
- (205) Nagai, J.; McMeeking, G. D.; Saitoh, Y. Durability of Electrochromic Glazing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *56* (3–4), 309–319.
- (206) Boughaba, S.; Sproule, G. I.; McCaffrey, J. P.; Islam, M.; Graham, M. J. Synthesis of Tantalum Pentoxide Films by Pulsed Laser Deposition: Material Characterization and Scale-Up. *Thin Solid Films* **2000**, *358* (1–2), 104–113.
- (207) Van der Sluis, P.; Mercier, V. M. M. Solid State Gd–Mg Electrochromic Devices with ZrO2Hx Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2001**, *46* (13–14), 2167–2171.
- (208) Kishimoto, A.; Nanba, T.; Kudo, T. Spin-Coated Ta2O5·nH2O Films Derived from Peroxo Poly-Tantalate Solution. *Solid State Ion.* **1990**, *40–41, Part 2*, 903–905.
- (209) Slade, R. C. T.; Barker, J.; Halstead, T. K. Protonic Conduction and Diffusion in the Hydrated Oxides V2O5·nH2O, Nb2O5·nH2O, Ta2O5·nH2O and CeO2·nH2O. *Solid State Ion.* **1987**, *24* (2), 147–153.
- (210) Granqvist, C. G.; Green, S.; Niklasson, G. A.; Mlyuka, N. R.; von Kræmer, S.; Georén, P. Advances in Chromogenic Materials and Devices. *Thin Solid Films* **2010**, *518* (11), 3046–3053.
- (211) Yoo, S. J.; Lim, J. W.; Sung, Y.-E. Improved Electrochromic Devices with an Inorganic Solid Electrolyte Protective Layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (4), 477–484.
- (212) Goodenough, J. B.; Hong, H. Y.-P.; Kafalas, J. A. Fast Na+-Ion Transport in Skeleton Structures. *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11* (2), 203–220.
- (213) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682–686.
- (214) Pohl, R.; Antognini, A.; Nez, F.; Amaro, F. D.; Biraben, F.; Cardoso, J. M. R.; Covita, D. S.; Dax, A.; Dhawan, S.; Fernandes, L. M. P.; Giesen, A.; Graf, T.; Hänsch, T. W.; Indelicato, P.; Julien, L.; Kao, C.-Y.; Knowles, P.; Le Bigot, E.-O.; Liu, Y.-W.; Lopes, J. A. M.; Ludhova, L.; Monteiro, C. M. B.; Mulhauser, F.; Nebel, T.; Rabinowitz, P.; dos Santos, J. M. F.; Schaller, L. A.; Schuhmann, K.; Schwob, C.; Taqqu, D.; Veloso, J. F. C. A.; Kottmann, F. The Size of the Proton. *Nature* **2010**, *466* (7303), 213–216.

- (215) Béraud, J.-G.; Deroo, D. Some Novel Prospective Polymer Electrolytes Containing Potassium Ion for Electrochromic Devices, with Preliminary Tests on Prussian blue/K_xWO₃ Electrochromic Windows. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1993**, *31* (2), 263–275.
- (216) Neff, V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125* (6), 886–887.
- (217) Honda, K.; Fujita, M.; Ishida, H.; Yamamoto, R.; Ohgaki, K. Solid-State Electrochromic Devices Composed of Prussian Blue, WO₃, and Poly(ethylene Oxide)-Polysiloxane Hybrid-Type Ionic Conducting Membrane. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135* (12), 3151–3154.
- (218) Habib, M. A.; Maheswari, S. P.; Carpenter, M. K. A Tungsten-Trioxide/prussian Blue Complementary Electrochromic Cell with a Polymer Electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21* (3), 203–207.
- (219) Habib, M. A.; Maheswari, S. P. Effect of Temperature on a Complementary WO₃ - Prussian Blue Electrochromic System. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* (8), 2155–2157.
- (220) Mortimer, R. J.; Warren, C. P. Cyclic Voltammetric Studies of Prussian Blue and Viologens within a Paper Matrix for Electrochromic Printing Applications. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *460* (1–2), 263–266.
- (221) Mortimer, R. J. Five Color Electrochromicity Using Prussian Blue and Nafion/Methyl Viologen Layered Films. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (2), 633–634.
- (222) Goddard, N. J.; Jackson, A. C.; Thomas, M. G. Spectroelectrochemical Studies of Some Viologens Used in Electrochromic Display Applications. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *159* (2), 325–335.
- (223) Estrada, W.; Andersson, A. M.; Granqvist, C. G. Electrochromic Nickel-oxide-based Coatings Made by Reactive Dc Magnetron Sputtering: Preparation and Optical Properties. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64* (7), 3678–3683.
- (224) Jorcin, J.-B. Spectroscopie D'impédance Electrochimique Locale : Caracterisation de La Delamination Des Peintures et de La Corrosion Des Alliages Al-Cu, Thèse d'Université, Toulouse, INPT, 2007.
- (225) Mohamed, S. H.; Anders, A. Physical Properties of Erbium Implanted Tungsten Oxide Films Deposited by Reactive Dual Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (13), 5264–5269.
- (226) Wang, Y.; Ghanbaja, J.; Bruyère, S.; Boulet, P.; Soldera, F.; Horwat, D.; Mücklich, F.; Pierson, J. F. Local Heteroepitaxial Growth to Promote the Selective Growth Orientation, Crystallization and Interband Transition of Sputtered NiO Thin Films. *CrystEngComm* **2016**, *18* (10), 1732–1739.

Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de films minces d'oxyde de tungstène électrochrome WO_3 et Na_xWO_y

Les systèmes électrochromes, dont les propriétés optiques changent sous l'effet d'une excitation électrique, suscitent un intérêt croissant dû au fait qu'ils permettent un contrôle des propriétés optiques dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Le but, initié dans des travaux précédents, vise à optimiser la synthèse, par pulvérisation cathodique magnétron, de films minces d'une épaisseur de 300 nm pouvant être intégrés dans un futur dispositif électrochrome « tout céramique » à conduction de sodium. Dans ce travail de thèse, deux matériaux constituant ce dispositif ont été étudiés.

Le premier concerné est l'oxyde de tungstène, connu pour servir de couche électrochrome dans les dispositifs. Les couches synthétisées possèdent des propriétés de conduction mixte, une structure amorphe et une morphologie poreuse permettant l'intercalation de cations de sodium Na^+ en son sein. Une dégradation du film de WO_3 due à une réactivité rédhibitoire vis-à-vis de l'eau a été observée. Pour éliminer cela, deux solutions ont été testées : un cyclage en milieu non aqueux ou le recouvrement du film par un électrolyte solide de type NaSiCon. La stœchiométrie en oxygène des films, a permis de régler la conductivité électronique, l'absorption dans le visible et la capacité des films à échanger des ions Na^+ .

Le second matériau étudié est un oxyde de tungstène pré-inséré en sodium Na_xWO_y . L'influence des conditions de synthèse et celle de la teneur en sodium sur les différentes propriétés des films a été étudiée. Ces propriétés ont ensuite été comparées à celles obtenues pour les films de WO_3 et pour des bronzes de tungstène Na_xWO_3 reportées dans la littérature.

Mots-clés: Électrochrome, pulvérisation cathodique magnétron, films minces, WO_3 , Na_xWO_3

Synthesis by cathodic magnetron sputtering and characterizations of thin films of electrochromic tungsten oxide WO_3 and Na_xWO_y

Electrochromic systems, whose optical properties change under the effect of an electrical excitation, see an increasing interest because they allow a control of optical properties in the visible and near infrared. The aim, initiated in previous works, is to optimize the synthesis of 300 nm thin films by magnetron sputtering to be integrated into a future electrochromic "all ceramic" device based on sodium conduction. In this PhD, two materials forming the system have been studied.

The first material is the tungsten oxide, known to serve as the electrochromic layer in devices. The synthesized layers possess mixed conducting properties, an amorphous structure and a porous morphology allowing the intercalation of sodium cations. A degradation of the WO_3 film due to redhibitory reactivity towards water was observed. To eliminate this reactivity, two solutions were tested: a non-aqueous cycling or covering of the initial film by depositing a solid electrolyte of the type NaSiCon. The oxygen stoichiometry of the films, allowed to tune the electronic conductivity, the absorption in the visible and the ability of the film to exchange Na^+ cations.

The second studied material is a pre-inserted Na_xWO_y sodium tungsten oxide. The influence of the synthesis conditions and of the sodium content on the various properties of the films was investigated. These properties were then compared with those obtained for the WO_3 films and those of Na_xWO_3 tungsten bronzes reported in the literature.

Keywords: Electrochrom, magnetron sputtering, thin films, WO_3 , Na_xWO_3