



HAL
open science

Elaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible

Catherine Brigouleix

► **To cite this version:**

Catherine Brigouleix. Elaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique. Mise en oeuvre de démonstrateurs sur substrat flexible. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT: . tel-00005358

HAL Id: tel-00005358

<https://theses.hal.science/tel-00005358>

Submitted on 17 Mar 2004

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

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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE de BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICOCHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

PAR

Catherine BRIGOULEIX

**Elaboration et étude de couches minces électrochromes
déposées par pulvérisation cathodique
Mise en œuvre de démonstrateurs sur substrat flexible**

SOUTENUE LE 14 JANVIER 2003

APRES AVIS DE :

MM **H. CACHET**, Directeur de Recherche à l'Université Paris VI *Rapporteurs*
D. LEMORDANT, Professeur à l'Université de Tours

Devant la commission d'Examen composée de :

M. J. ETOURNEAU, Professeur à l'Université Bordeaux I. *Président*
M. H. CACHET, Directeur de Recherche à l'Université Paris VI. *Rapporteur*
M. D. LEMORDANT, Professeur à l'Université de Tours. *Rapporteur*
M. G. CAMPET, Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux I. *Examineurs*
Mme S. KHERROUF, Ingénieur ADEME, Centre de Sophia-Antipolis.
Melle C. MARCEL, Ingénieur CEA, Centre CEA/Le Ripault.

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

A ma famille,

A mes amis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au *CEA/Le Ripault*, en collaboration avec l'*ADEME*. Je tiens à remercier Monsieur François Geleznikoff pour m'avoir accueilli au sein de son établissement du CEA.

Je remercie également Monsieur Arnaud Varoquaux de m'avoir accepté dans son *Département Matériaux*.

J'exprime ma gratitude à Messieurs Laurent Olmedo et Frank Jousse pour m'avoir accueilli au sein du *Service Conception des Matériaux et Furtivité*, et pour leur aide à créer les conditions matérielles qui ont conduit à l'achèvement de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Gilles Leblevenec pour son accueil au sein du *Laboratoire Ingénierie des Matériaux*. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses interventions pertinentes au cours de cette première année de thèse et pour son souci d'être toujours proche des travaux des thésards de son Laboratoire. Mes profonds remerciements sont également adressés à son successeur, Monsieur Philippe Carles, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ma dernière année de thèse. Il a suivi avec beaucoup d'attention et d'efficacité ces travaux et a toujours été un soutien moral au cours de ces mois de rédaction. Qu'il en soit remercié.

Ce travail a donné lieu à des collaborations avec *l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*, placé sous la direction de Monsieur le Professeur Jean Etourneau, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments respectueux.

Monsieur Hubert Cachet, Directeur de Recherche à l'Université Paris VI, ainsi que Monsieur Daniel Lemordant, Professeur à l'Université de Tours, ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je voudrais également adresser toute ma reconnaissance à Madame Samira Kherrouf, Ingénieur *ADEME*, qui a cru en mon travail. Je la remercie de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à mon Directeur de thèse, Monsieur Guy Campet, Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux I. Il a toujours fait preuve d'une importante disponibilité au cours de ce travail et pendant la rédaction de ce manuscrit. Il a su

diriger ces recherches avec efficacité et gentillesse. Je le remercie pour les discussions fructueuses que nous avons eues et les conseils avisés qu'il a su me prodiguer.

Je tiens à remercier mes différents responsables CEA qui se sont succédés aux cours de ces trois années....Ce travail n'aurait pas vu le jour sans Muriel Firon et Patrice Topart.

Muriel (dite "mumu"), je tiens à te remercier ; j'ai eu grand plaisir à travailler avec toi pendant ces quelques premiers mois de thèse....ton dynamisme et tes conseils avisés pour commencer ce sujet m'ont été d'une grande aide. Je tiens également à remercier Patrice pour avoir encadré avec beaucoup d'attention et d'efficacité cette première année de thèse....

Je tiens également à remercier Frédéric Sabary, qui a succédé à Muriel Firon. Il m'a toujours apporté son aide et son soutien, à travers ses compétences et sa disponibilité.

Corinne Marcel a succédé à Patrice Topart au cours de la troisième année de thèse. Corinne, je tiens à te remercier vivement pour ton aide appréciable au cours de ces derniers mois. Je me souviendrai des longues et intéressantes discussions que nous avons eues ainsi que des conseils éclairés que tu as su me prodiguer.

J'adresse tous mes remerciements au *Laboratoire d'analyses microscopiques* du *Service R2C* du CEA/Le Ripault : Evelyne Estrade, pour les analyses par microscopie électronique à balayage, Eric Bruneton et Benoît Minot pour les analyses par microscopie électronique en transmission et François Guillet pour les analyses par rayons X et plus particulièrement les rayons X rasants. Du *Laboratoire Composites Carbonés Avancés* du *Service R2C*, Jean-Yves Poinso et Antoine Henry pour les conseils avisés qu'ils ont su me prodiguer. Antoine un grand merci pour ton aide technique précieuse dans l'installation des expériences en boîtes à gants .

Mes remerciements sont également adressés à Christine Labrugère, de l'*ICMCB*, pour les analyses par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X, ainsi qu'à Jean-Pierre Manaud pour les analyses de Rutherford Back Scattering. Je n'oublierai pas d'associer à ces remerciements les membres du *Laboratoire Matériaux Hybrides* de Monsieur le Professeur Etienne Duguet de l'*ICMCB*, pour leur accueil chaleureux au cours de ces quatre derniers mois de thèse où je suis venue finir la rédaction de mon manuscrit auprès de mon Directeur de Thèse à Bordeaux. En premier lieu, je pense à Monsieur le Professeur Josick Portier, Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux I, qui a fait preuve d'une grande disponibilité et m'a fait partager sa passion pour la Recherche au cours des discussions que nous avons eues.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans y associer les deux techniciens PVD du *Laboratoire IMO* où j'ai effectué ma thèse : Gérard Nouhaud, (dit "Gégé") ; tu as fortement été impliqué dans l'élaboration des couches minces et je t'en suis très reconnaissante. Tu es un formidable technicien qui as toujours fait preuve d'ingéniosité pour améliorer le bâti de dépôt. Tu m'a appris beaucoup sur cette technique et je t'en remercie sincèrement. Je n'oublierai pas ta bonne humeur et tes bonnes blagues....Je te souhaite une très bonne retraite, tu la mérites ! Ces remerciements vont également à Pierre Hamel. Je garderai également un excellent souvenir de toi et de tes conseils avisés. Je te remercie pour m'avoir fait partager tes connaissances en PVD au cours de ces trois années et pour les analyses RBS à B3. Je te souhaite aussi une très bonne prochaine retraite !

Je voudrais également remercier toutes les personnes du laboratoire qui de près ou de loin ont contribué à ce que ma thèse se passe le mieux et le plus agréablement possible : Sabine Schelz, Daniel Plessis, Pierre Coquard, Monique Vivet, Hervé Piombini,...mais encore David Damiani, Samuel Queste, Christine Marti, Sylvie Deprot, Marie-Claude Durand, François Marin et tout les membres d'Asthéroïd...

SOMMAIRE

Chapitre I : INTRODUCTION	13
I.1. Présentation du sujet.....	13
I.2. Les cellules électrochromes	15
I.2.1. Principe de fonctionnement	15
I.2.2. Choix des composants.....	17
I.2.2.a. Cation.....	17
I.2.2.b. Matériaux électrochromes	17
I.2.2.c. Conducteur ionique.....	22
I.2.2.d. Stratégie adoptée	23
I.3. Plan de la thèse	24
Chapitre II : Etude de couches minces de WO₃.....	25
II.1. Rappels bibliographiques essentiels	25
II.2. Optimisation des conditions de dépôt.....	27
II.2.1. Influence des paramètres de pulvérisation sur la vitesse de croissance	28
II.2.1.a. Injection de l'oxygène.....	28
II.2.1.b. Fréquence du pulse.....	30
II.2.1.c. Pression totale.	30
II.2.1.d. Pourcentage d'oxygène.	30
II.2.1.e. Courant du magnétron.....	30
II.2.2. Choix des paramètres de dépôt.....	33
II.3. Morphologie et composition	33
II.3.1. Morphologie et structure	34
II.3.2. Composition et densité	38
II.4. Electrochimie	39
II.4.1. Voltampérométrie cyclique	40
II.4.1.a. Cyclabilité et contraste optique.....	40
II.4.1.b. Temps de réponse	44
II.4.2. Cyclages intentiostatiques	47
II.4.2.a. Courbes de titration.....	47
II.4.2.b. Charges irréversibles	49
II.5. Propriétés optiques.....	50
II.5.1. Gap optique des films décolorés.....	50
II.5.2. Détermination des indices optiques n et k par ellipsométrie	54
II.5.3. Efficacité optique.....	55
II.6. Etude Raman.	57
II.7. Etude par XPS	58
II.8. Conclusion.....	62
Chapitre III : Etude de couches minces de LiNiO₂ 65	65
III.1. Rappels bibliographiques	65
III.2. Optimisation des paramètres de dépôt.....	66
III.2.1. Elaboration de la cible.....	66
III.2.2. Optimisation des paramètres de dépôt	67
III.3. Morphologie et composition	68

III.3.1. Morphologie et structure	68
III.3.2. Composition et densité	70
III.3.3. Etude par XPS : Profil de concentration et degré d'oxydation moyen du nickel.	71
III.4. Electrochimie	73
III.4.1. Voltampérométrie cyclique : Cyclabilité et contraste optique	73
III.4.2. Cyclages intentiostatiques : Courbes de titration	85
III.5. Propriétés optiques.....	86
III.5.1. Gap optique des films décolorés	86
III.5.2. Efficacité optique	88
III.6. Conclusion	90

Chapitre IV : Etude de couches minces de V₂O₅..... 91

IV.1. Rappels bibliographiques	91
IV.2. Choix des paramètres de dépôt.....	94
IV.3. Structure et composition.....	95
IV.3.1. structure.....	95
IV.3.2. Composition.....	96
IV.4. Electrochimie.....	96
IV.4.1. Voltampérométrie cyclique : Comportement pseudo capacitif des films de V ₂ O ₅	96
IV.4.2. Cyclages intentiostatiques : Courbes de titration et coefficient de diffusion.....	98
IV.5. Propriétés optiques.....	101
IV.5.1. Gap optique des films décolorés	101
IV.5.2. Détermination des indices optiques n et k par ellipsométrie	102
IV.6. Etude de couches minces de V₂O₅/TiO₂.....	103
IV.6.1. Etude de V ₂ O ₅ déposé avec un courant RF	104
IV.6.1.a. Paramètres de dépôt.....	104
IV.6.1.b. Propriétés électrochimiques	105
IV.6.1.c. Propriétés optiques	106
IV.6.2. Etude du mélange V ₂ O ₅ /TiO ₂ déposé par RF	108
IV.6.2.a. Paramètres de dépôt.....	108
IV.6.2.b. Propriétés structurales	108
IV.6.2.c. Propriétés électrochimiques	109
IV.6.2.d. Propriétés optiques.....	110
IV.7. Conclusion.....	111

Chapitre V : Etude de dispositifs électrochromes

fonctionnant avec les ions Li⁺ 113

V.1. Réalisation et étude de dispositifs électrochromes laminés	113
V.1.1. Réalisation d'un électrolyte polymère-gel	113
V.1.2. Réalisation de dispositifs.....	114
V.1.2.a. Démonstrateurs à base de WO ₃ et de V ₂ O ₅	115
V.1.2.b. Démonstrateurs à base de WO ₃ et de LiNiO ₂	121
V.1.3. Conclusion.....	124
V.2. Etude d'un dispositif électrochrome monolithique	125
V.2.1. Etude de l'empilement LIPON/WO ₃	125
V.2.1.a. Conditions de dépôt	125
V.2.1.b. Propriétés optiques	125
V.2.1.c. Propriétés électrochimiques	126
V.2.2. Lithiation sèche de WO ₃	128
V.2.2.a. Conditions de dépôt du lithium.....	128

<i>V.2.2.b. Résultats</i>	129
<i>V.2.2.c. Conclusion</i>	132
V.2.3. Elaboration du dispositif	133
<i>V.2.3.a. Dispositif 1</i>	133
<i>V.2.3.b. Dispositif 2</i>	134
V.2.4. Conclusion.....	136

Conclusion générale 137

Annexe 1 : Rappels sur la structure électronique des semiconducteurs nanocristallins, et sur les modèles de Mott-CFO et des petits polarons. Modèle d'insertion électrochimique dans les matériaux d'électrodes nanocristallins.....143

Annexe 2 : Techniques de dépôt - La pulvérisation cathodique magnétron.....149

Annexe 3 : Electrolyte gel hydrophobe.....159

Références..... 161

Chapitre I : INTRODUCTION

I.1. Présentation du sujet

Depuis quelques décennies, les œuvres architecturales intègrent des baies vitrées en grand nombre et sur des surfaces toujours plus importantes. Des exemples de constructions contemporaines, telles que la Pyramide du Louvre, l'Arche de la Défense, la Grande Bibliothèque de France ou plus couramment les façades des grands immeubles, reflètent bien cette évolution.

Ces grandes interfaces entre l'Homme et son environnement sont esthétiques et pratiques mais ne permettent pas de gérer les apports solaires. A une époque où l'économie d'énergie est un mot d'ordre général, il convient de réguler les échanges énergétiques ayant lieu à cette interface en verre entre l'habitat et l'extérieur.

La figure I-1 représente le spectre du rayonnement du corps noir, le spectre solaire ainsi que la sensibilité de l'œil humain et permet de mieux appréhender les flux lumineux et thermiques traversant un vitrage. Afin de limiter les déperditions thermiques en hiver, ce dernier doit réfléchir vers l'intérieur la chaleur apportée par le chauffage, le rayonnement thermique du corps noir étant compris entre $3\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$. Un tel vitrage doit également transmettre toute l'énergie solaire, comprise entre $0.3\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$, pour d'une part, contribuer au chauffage de la pièce, grâce à la partie PIR de ce rayonnement entre $0.8\ \mu\text{m}$ et $3\ \mu\text{m}$, et d'autre part conserver la luminosité dans la pièce, grâce à une transparence élevée dans la partie visible comprise entre $0.3\ \mu\text{m}$ et $0.7\ \mu\text{m}$. En été, le vitrage doit réfléchir la partie infrarouge du spectre solaire et diminuer le flux lumineux pour atténuer, à volonté, la luminosité dans l'habitation.

Des solutions existent mais ne remplissent pas toutes les conditions citées ci-dessus. On peut citer entre autres, les vitres à isolation thermique renforcée à base de films d'argent [1, 2], qui permettent d'avoir une forte transmission dans le visible ainsi qu'une forte réflectance dans l'infrarouge. Mais leur caractère passif limite les apports solaires en hiver, et ne permet pas de se protéger de l'éblouissement l'été.

Il convient donc de développer des dispositifs dynamiques, dont la sélectivité optique pourra être modulée à volonté par l'utilisateur en fonction des conditions climatiques.

Les technologies, permettant d'arriver au contrôle optique de ces vitrages s'appuient sur l'utilisation de cristaux liquides, de matériaux photochromes ou électrochromes.....

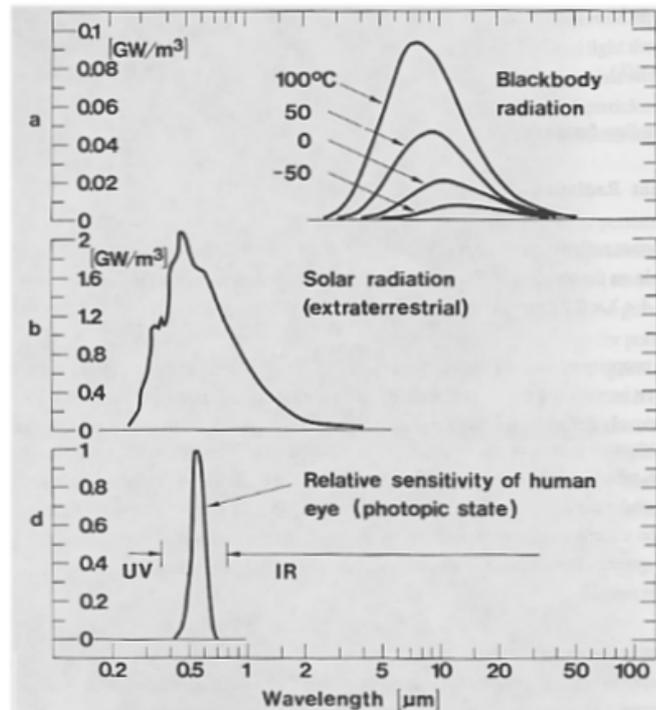


Fig I-1 : a) Spectre du corps noir, b) Spectre solaire et c) sensibilité de l'œil humain.

Les dispositifs électrochromes s'avèrent être les plus efficaces en terme d'économie d'énergie [3]. De plus, ces dispositifs permettent de conserver une bonne visibilité et d'utiliser d'une manière optimale la lumière naturelle. Ces systèmes passent réversiblement de l'état incolore à l'état coloré par application d'une tension électrique, et contrôlent ainsi les flux thermique et lumineux les traversant. De nombreux brevets sur les électrochromes ont été déposés au cours de ces 20 dernières années. Ils suscitent donc un grand intérêt pour le bâtiment, mais aussi pour l'industrie aérospatiale [4] et l'automobile [5], secteurs où des systèmes sont déjà commercialisés. Des vitrages sur verre sont en phase de validation par les principaux verriers mondiaux : Saint-Gobain, Pilkington, Donnelly. Dernièrement, des vitrages électrochromes ont été installés sur la façade de la Stadtparkasse bank à Dresden en Allemagne [6]. Cependant, pour permettre leur introduction sur le marché, les industriels doivent à la fois garantir une durée de vie d'au moins 10 ans (garantie décennale) tout en maintenant un faible coût de production ($<10 \text{ \$/m}^2$) [7]. Cette durée de vie est imposée par le cahier des charges du bâtiment américain [8]. Ces normes américaines imposent que les vitrages électrochromes aient, dans l'état incolore, une transmission photopique, c'est à dire à une longueur d'onde de 550 nm correspondant au maximum de la sensibilité de l'œil humain, de l'ordre de 65 à 80 %, et dans l'état coloré, une valeur comprise entre 5 et 20 %. Ces

conditions correspondent à un contraste pouvant varier de 4:1 à 10:1. Leur cyclabilité doit être supérieure à 50000 cycles, soit en moyenne 2 utilisations par jour pendant 10 ans. Ces dispositifs devront, d'une part résister à des températures comprises entre -20°C et 85°C , et d'autre part posséder un effet mémoire de quelques heures.

Ces critères ne sont pas actuellement remplis [9] et l'objectif de cette thèse, effectuée au CEA/ Le Ripault, est de développer une solution technologique permettant l'adaptation de dispositifs électrochromes "reportables" sur des vitrages préexistants. Ceci implique la réalisation de matériaux électrochromes en couches minces réalisés par dépôt sous vide sur support flexible (film polymère). Le système flexible obtenu serait adaptable par simple collage sur un vitrage existant [9, 10]. Cette solution présente un avantage majeur par rapport aux systèmes élaborés sur substrat de verre :

- D'une part, les systèmes déposés sur substrats souples d'épaisseur 150-200 μm pourront être installés aisément et à moindre coût, ce qui permet d'envisager une durée de vie plus courte que celle préconisée par le cahier des charges.

- De plus, le procédé de fabrication par dépôt sous vide de ces revêtements sur substrat souple est un procédé en continu analogue à celui utilisé dans l'industrie de l'emballage.

Après avoir présenté le sujet de cette thèse, le principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome, ainsi que ses composants de base seront exposés.

I.2. Les cellules électrochromes

I.2.1. Principe de fonctionnement

Un matériau électrochrome a la possibilité de moduler sa réponse optique en transmission ou en réflexion sous l'action d'un courant ou d'un potentiel électrique. Les dispositifs électrochromes sont constitués d'un empilement de couches minces dont la structure s'apparente à celle d'un accumulateur électrochimique. Cet empilement est composé de cinq couches minces (Fig. 2) :

- a) TCE : une électrode conductrice électronique transparente,
- b) EC : Une couche électrochrome, à conduction mixte (électronique et ionique), à base de trioxyde de tungstène, WO_3 ,
- c) CI : Un conducteur ionique, isolant électronique,
- d) CE : Une couche électrochrome à conduction mixte, appelée contre-électrode ou couche accumulatrice d'ions,
- e) TCE : une électrode conductrice électronique transparente.

Les matériaux électrochromes que nous allons étudier sont des oxydes de métaux de transition déposés en couches minces. La modification réversible de leurs propriétés optiques, c'est à dire du degré d'oxydation du cation métallique, est due à l'insertion (la désinsertion) d'ions associée à l'injection (l'extraction) d'électrons au sein du matériau. Considérons l'oxyde de tungstène, WO_3 , qui est le matériau électrochrome à coloration cathodique le plus communément utilisé dans les systèmes électrochromes. La réaction d'oxydo-réduction, expliquant le mécanisme de coloration/décoloration, s'écrit selon l'équation suivante :

*Incolore**Bleu*

Lorsqu'on applique un potentiel électrique aux bornes de cet empilement, les électrons migrent d'une couche électrochrome à l'autre via les couches conductrices transparentes et le circuit électrique extérieur. Les ions mobiles (Li^+ , H^+ ou Na^+) sont insérés dans une des couches électrochromes lors de l'assemblage du dispositif et migrent, sous l'influence du potentiel appliqué, d'une couche électrochrome à l'autre via le conducteur ionique. La coloration est donc fonction de l'état de charge, et modifiable réversiblement en fonction de la tension appliquée.

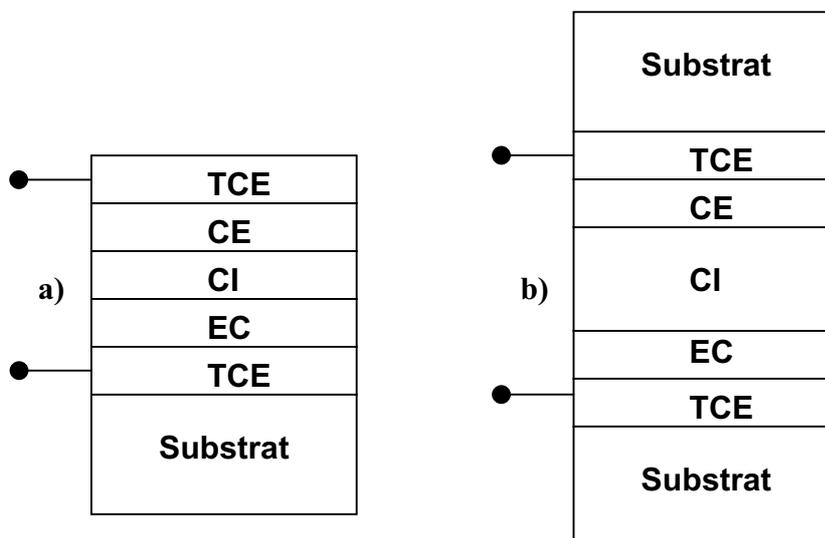


Fig I-2 : Schéma des différents dispositifs électrochromes étudiés : a) monolithique, b) laminés.

Cet empilement de couches minces est compris entre un ou deux substrats ; le dispositif est alors de type, respectivement, monolithique ou laminé. Les substrats peuvent être rigides (en verre) ou flexibles (en plastique). La figure I-2 donne la représentation synoptique de ces deux

types de vitrages électrochromes. Ces dénominations d'empilement suivantes désignent les deux façons d'assembler un dispositif électrochrome :

- Lors de l'élaboration d'un empilement *monolithique*, les différentes couches sont déposées successivement les unes par-dessus les autres sur un substrat unique.

- Lors de l'élaboration d'un dispositif *laminé*, les deux couches électrochromes sont déposées séparément sur un substrat recouvert d'une couche conductrice électronique. Un électrolyte organique de type polymère gel est enduit sur les deux demi-cellules, qui sont ensuite accolées. L'électrolyte sert à la fois de colle et de conducteur ionique.

Les systèmes électrochromes ont la particularité, dans l'état coloré, de conserver leur coloration lorsqu'aucune sollicitation électrique n'est fournie. Cet effet mémoire constitue un avantage majeur par rapport à d'autres dispositifs qui nécessitent une alimentation électrique permanente (dispositifs à cristaux liquides ou viologènes).

I.2.2. Choix des composants

I.2.2.a. CATION

Un dispositif électrochrome fonctionne par échange d'espèces mobiles dans les couches électrochromes. Ces espèces mobiles doivent être les plus petites possibles pour obtenir la meilleure cinétique d'insertion. Les espèces les plus utilisées sont les protons ou les petits cations monovalents Li^+ , Na^+ et K^+ . Le proton serait le candidat privilégié de par sa plus petite taille. Toutefois, son potentiel d'oxydo-réduction ne permet pas son utilisation à des potentiels de réduction très bas qui entraînent la formation d'hydrogène H_2 .

I.2.2.b. MATERIAUX ELECTROCHROMES

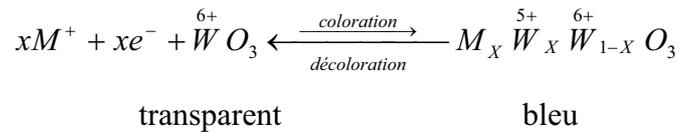
MATERIAUX INORGANIQUES : LES OXYDES METALLIQUES

Un certain nombre d'oxydes, notamment de métaux de transition, ont la faculté de changer de couleur avec le degré d'oxydation du cation. Ceux-ci se distinguent généralement suivant trois grandes classes :

↳ les matériaux à coloration cathodique :

Ces matériaux, qui sont généralement des semi-conducteurs de type n [11], se colorent en réduction. Quelques exemples significatifs sont reportés dans le tableau I. Dans cette

catégorie, le matériau électrochrome le plus étudié demeure l'oxyde de tungstène, qui se colore suivant la réaction précédemment citée :

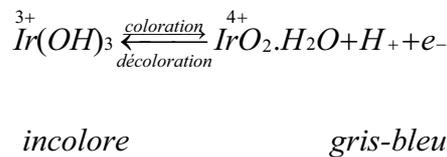


Sous forme massique, WO₃ a une couleur qui varie du jaune au vert, il est alors légèrement réduit. C'est Berzelius, qui dès 1815, reporta le phénomène de coloration du WO₃ massique. En effet, WO₃ chauffé sous atmosphère réductrice prenait une coloration bleu [12]. Les premiers bronzes de tungstène à base de sodium ont été élaborés par Wöhler en 1824 [13]. C'est S.K. Deb qui, en 1969, utilise les propriétés de ces bronzes de tungstène dans des dispositifs de modulation du spectre de transmission optique [14].

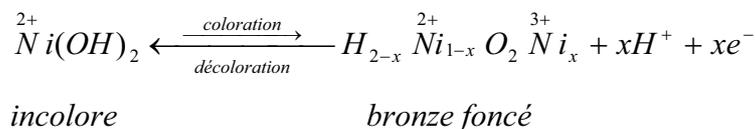
↳ **les matériaux à coloration anodique :**

Ces matériaux, qui sont généralement des semi-conducteurs de type p, se colorent en oxydation [11] (Tableau I-1).

L'oxyde d'iridium a été le premier composé de cette catégorie à être étudié, d'abord pour ses applications dans les batteries alcalines puis dans le domaine des dispositifs électrochromes [15].



Compte tenu du prix excessif de cet oxyde, l'étude de l'hydroxyde de nickel s'est ensuite développée. Cet oxyde se colore suivant la réaction schématisée par :



↳ **les matériaux optiquement passifs et à coloration permanente:**

Les matériaux dits optiquement passifs restent généralement faiblement colorés quel que soit l'état d'insertion du matériau (Tableau I-1). Aucun matériau présentant une neutralité parfaite n'existe et il reste toujours une coloration résiduelle dans le visible, comme par exemple pour l'oxyde de vanadium, V₂O₅, qui passe du jaune clair au gris clair lors de l'insertion électrochimique des ions Li⁺. Pour les matériaux à coloration permanente, tel que

l'oxyde de Cobalt, les variations du degré d'oxydation cationique conduisent à différents états colorés.

Dans la suite de cette présentation, la bibliographie propre à WO_3 , V_2O_5 et LiNiO_2 ne sera pas abordée, car elle constitue la première partie des chapitres attribués à l'étude de chacune de ces couches. Les caractéristiques électrochromes de certains des autres oxydes cités dans le tableau sont abordées ci-dessous.

Des films d'**ITO** nanocristallins (ITO =oxyde d'indium dopé à l'étain), déposés par pulvérisation réactive et cyclés dans $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{PC}$ [16], ont été testés par Brotherston. Le lithium diffuse faiblement dans ces films qui présentent une faible réversibilité électrochimique.

L'insertion de lithium dans **SnO₂** microcristallin induit une forte efficacité optique dans l'infra-rouge mais le taux de lithium réversiblement inséré est trop faible [17].

	Matériaux (ion)	Coloration (état oxydé / état réduit)
Electrochromes à coloration cathodique (fort contraste)	WO_3 (Li ⁺ /H ⁺)	transparent / bleu foncé
	MoO_3	transparent / bleu foncé
	Nb_2O_5	transparent / bleu
Electrochromes à coloration anodique	$\text{NiOOH} / \text{Ni(OH)}_2$	bronze foncé / transparent
	Ni_{1-x}O	marron / transparent
	$\text{LiNiO}_2 / \text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$	gris-bleu / transparent
	$\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Ir(OH)}_3$	gris-bleu / transparent
Electrochromes à coloration permanente (sur une gamme de potentiels choisie)	V_2O_5	jaune / grisâtre
	$\text{Co}_2\text{O}_3 / \text{Co}_3\text{O}_4$	bleu / marron
	$\text{CoO} / \text{Co}_3\text{O}_4$	vert / marron
	CeO_2	jaune / bleu pâle
	SnO_2	grisâtre
	ITO	grisâtre
	TiO_2	transparent / bleu pâle
	In_2O_3	transparent / marron pâle

Tab. I- 1 : Liste des principaux matériaux électrochromes inorganiques étudiés.

“**NiO**” (en fait Ni_{1-x}O) a été étudié en premier pour son application comme électrode positive dans les batteries cadmium-nickel [18], puis ensuite pour ses propriétés

électrochromes. Il a été démontré que l'oxyde de nickel hydraté pouvait insérer réversiblement des protons en présentant une coloration anodique du bronze foncé à l'état incolore en milieu basique [19, 20]. Une réaction similaire, mais présentant un nombre important de charges irréversibles, a lieu lors de l'insertion électrochimique des ions lithium à partir d'un électrolyte organique.

IrO₂.H₂O est un matériau électrochrome présentant à la fois une forte conductivité électronique et protonique. Lors de l'insertion protonique, il présente un changement de couleur réversible entre le gris-bleu et l'état transparent [21, 22].

Les films amorphes ou nanocristallins de **Fe₂O₃** fonctionnent suivant une coloration anodique et cathodique (Fe₂O₃ pouvant être un semiconducteur de type ou p). Des oxydes mixtes Nb/Fe présentent quant à eux de faibles changements de coloration lors de l'insertion et de la désinsertion d'ions lithium pour des longueurs d'onde supérieures à 480 nm. A des longueurs d'onde inférieures, les films présentent une forte coloration anodique ($\sim 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$) [23]. Des films minces de Nb₂O₅ nanocristallin préparés par pulvérisation réactive magnétron DC présentent de bonnes propriétés électrochromiques. Ils présentent en effet un contraste optique de 2.1 à 700nm et une grande stabilité sur 1000 cycles de coloration [24].

Les oxydes de chrome, **CrO_{2-x}**, présentent une bonne stabilité dans les électrolytes acides. Les propriétés optiques sont meilleures pour les films déposés par pulvérisation que par évaporation. Leur transmittance visible est de l'ordre de 65 % mais leur capacité reste faible, voisine de $50 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. La présence d'hydrogène lors de la pulvérisation de l'oxyde de chrome améliore sa transparence [25]

CeO₂ possède des caractéristiques cinétiques insuffisantes, mais son addition à certains oxydes électrochromes de plus faible affinité électronique, tel que TiO₂, enlève toute modulation optique à ces derniers. Cette propriété a été relatée et expliquée dans les travaux d'Azens [26].

TiO₂ est un oxyde très résistant chimiquement, transparent dans le visible et le proche-infrarouge et possédant un fort indice de réfraction. De ce fait il est souvent utilisé pour des couches anti-reflets ou couches de protection. Les propriétés de ces films minces de TiO₂ déposés par pulvérisation dépendent fortement des conditions de dépôt [27].

Des contre-électrodes d'oxydes mixtes, **CeO₂-TiO₂**, ont été élaborées à partir de traitements sol-gel [28, 29], par pulvérisation réactive cathodique magnétron [26] ou par évaporation réactive [30]. Par la voie sol-gel, des capacités de $160 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ sont obtenues et la transmission est égale à 87%. Par pulvérisation, une capacité de $60 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ est obtenue

pour un rapport Ce/Ti égal à 1 et la transmission de ce film est de 70 % à 550 nm quel que soit le taux d'insertion.

Des films d'oxydes mixtes ZrO_2/CeO_2 sont susceptibles d'être complètement transparents aux radiations lumineuses et de présenter une variation de transmission de 50 % lors de l'insertion de lithium [30].

COMPLEXES METALLIQUES :

Le bleu de Prusse (complexe hexacyanoferruxferrique : $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6^0$, découvert en 1704 par Diesbach [31], est le complexe métallique électrochrome le plus étudié. Soluble en solution, il la colore en jaune, mais en réduction, il passe successivement du jaune au vert, au bleu puis à l'état transparent. Ces complexes du fait de leur forme ionique soluble, possèdent des temps de réponse rapides mais n'ont pas un bon effet mémoire. Ils peuvent jouer à la fois le rôle de matériau à coloration cathodique ou anodique.

MATERIAUX 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. 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.

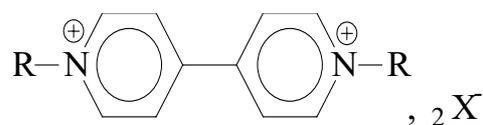


Fig I-3 : Formule générale des viologènes

L'intérêt de ces composés réside dans leur temps de réponse rapide et la possibilité d'obtenir des colorations variées en mélangeant différents viologènes [32].

Les polymères conducteurs électrochromes [33] sont le plus souvent déposés par électrodépôt. 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.

I.2.2.c. CONDUCTEUR IONIQUE

Les conducteurs ioniques (les électrolytes), doivent présenter une bonne conductivité ionique, une faible conductivité électronique et une bonne transparence dans le visible pour pouvoir être intégrés dans des démonstrateurs à modulation d'absorption.

Parmi les différents électrolytes, se trouvent les solutions solides organo-minérales constituées par la dissolution d'un sel minéral dans un polymère organique. Ces électrolytes sont appelées aussi "ormolytes" ou "polymère-sec". Dans cette catégorie, les complexes polyoxyde d'éthylène (POE)-sels de lithium sont les plus connus grâce aux travaux d'Armand [34], qui les a proposés le premier comme électrolyte solide pour des applications en électrochimie. Ces électrolytes polymères sont utilisés couramment dans les accumulateurs au lithium mais aussi dans les systèmes électrochromes malgré leur faible conductivité à température ambiante. Le POE, polymère solvant dont le motif de répétition est $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$, peut être combiné avec de nombreux sels de lithium, comme LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 . L'utilisation des polymères secs dans les batteries assure une meilleure sécurité de fonctionnement. En effet, l'absence de solvant évite les risques d'explosion aux fortes températures.

Des "électrolytes-gel" photopolymérisables, à base d'acrylates et de poly(éthylène glycols), ou thermopolymérisables, en utilisant des diacrylates, présentent un grand intérêt pour les dispositifs électrochromes sur grande surface en raison de leur conductivité ionique élevée. En effet la photopolymérisation en rigidifiant l'électrolyte améliore sa tenue au vieillissement en protégeant la phase liquide par encapsulation et empêche le risque de stratification des constituants d'un électrolyte gel. Parmi les électrolytes organiques, on peut citer aussi les liquides ioniques hydrophobes [35]. Ces derniers sont composés de sels fondus de type dialkylimidazolium (R_2Im^+) et de bis-trifluorométhansulfonimide (Tf_2N^-) en tant que contre-ion. L'utilisation de ces électrolytes hydrophobes permettrait de s'affranchir de la problématique du scellage du système. En effet, pour garantir un bon vieillissement au système, il faut empêcher l'eau d'y rentrer car elle détériore de manière drastique les performances des dispositifs fonctionnant avec des ions lithium et elle altère les propriétés de ceux fonctionnant aux protons. Les conducteurs organiques cités ci-dessus fonctionnent avec des ions lithium mais des conducteurs protoniques organiques existent aussi. Les composés

les plus répandus sont les polyélectrolytes sulfoniques [33], comme le poly(2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonic acid) (PAMPS). Le nylon 6-10, 2 H₃PO₄ [33] a aussi été utilisé en tant qu'électrolyte polymère au proton.

De nombreux composés inorganiques sont utilisés comme conducteurs ioniques. L'avantage des électrolytes inorganiques réside dans leur meilleure tenue mécanique et leur meilleure résistance à la température et aux UV, par rapport aux composés organiques. Les vitrages sont fortement soumis aux conditions climatiques et l'utilisation de conducteurs inorganiques s'avère utile pour un meilleur vieillissement du système électrochrome. Parmi les conducteurs protoniques, Ta₂O₅ hydraté reste le plus étudié en raison de sa bonne conductivité 10⁻³ S.cm⁻¹ [36]. Les verres conducteurs ioniques au lithium sont intensément étudiés pour une application microbatteries sur de petites surfaces (de l'ordre du cm²), par exemple, B₂S₃-As₂S₃ dopé avec LiI [37], ou bien des verres borates de type B₂O₃-Li₂O-LiI [38] ou le composé "LIPON" [39, 40]. La conductivité ionique de ces conducteurs ioniques solides reste environ mille fois plus faible que celle des électrolytes liquides au lithium ou celle des électrolytes gels, qui est de l'ordre de 10⁻³ S.cm⁻¹.

1.2.2.d. STRATEGIE ADOPTÉE

Deux voies d'élaboration sont ainsi possibles pour les systèmes électrochromes :

- la voie protonique (H⁺). Les systèmes aqueux sont moins sensibles à la contamination par la vapeur d'eau, de plus ils ont des temps de réponse plus rapides. Ceci est dû, d'une part, à la petite taille du proton et d'autre part, à l'existence d'électrolyte solide de bonne conductivité (10⁻³ S.cm⁻¹), comme l'oxyde de tantale hydraté (Ta₂O₅, xH₂O). Rappelons toutefois que ces systèmes ont comme inconvénient de former de l'hydrogène lorsque le potentiel de réduction de l'électrode est trop faible. De plus, certaines contre-électrodes utilisées dans ces dispositifs sont onéreuses, comme IrO₂. Par ailleurs des problèmes de compatibilité chimique avec WO₃ existent ; par exemple, "NiO" ne fonctionne qu'en milieu basique alors que WO₃ ne fonctionne qu'en milieu acide.

- La voie avec les ions lithium (Li⁺). Ces systèmes présentent une grande stabilité électrochimique et thermique. De nombreuses contre-électrodes utilisables dans ce type de dispositif sont peu onéreuses (LiNiO₂ nanocristallin ou V₂O₅). Ces dispositifs exposés à l'air vieillissent moins bien que les systèmes protoniques, s'ils ne sont pas bien isolés de l'atmosphère ambiante. La diffusion des ions lithium au sein des matériaux électrochromes et

de l'électrolyte étant plus lente que celle du proton, les temps de réponse des dispositifs sont plus importants.

La voie avec les ions lithium a été choisie ici en raison de la plus grande stabilité électrochimique et thermique des dispositifs correspondants. L'électrolyte a été sélectionné en fonction du type d'application visée. Dans l'optique de l'application bâtiment, un système laminé a été élaboré avec un électrolyte polymère-gel au lithium facile à mettre en œuvre, par exemple par enduction laminaire, et présentant une bonne conductivité (10^{-3} S.cm⁻¹). En vue d'une application dans le domaine des lunettes et des rétroviseurs, un système monolithique a été mis en œuvre avec un électrolyte inorganique appelé LIPON.

I.3. Plan de la thèse

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'étude de la couche mince électrochrome à coloration cathodique en trioxyde de tungstène, WO₃. L'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie et la composition est présentée dans une première partie ; la deuxième partie concerne l'étude des propriétés électrochimiques de ces couches et la troisième l'étude de leurs propriétés optiques. Des études complémentaires par XPS et Raman sont présentées à la fin du chapitre.

Le deuxième chapitre aborde l'étude d'une contre-électrode à coloration complémentaire : l'oxyde de nickel lithié, "Li_xNi_{0.5}O". Comme dans le chapitre précédent, ce chapitre commence par l'étude de la morphologie et de la composition des couches ; les études électrochimiques, optiques et par XPS seront successivement exposées.

Le troisième chapitre aborde l'étude d'une contre-électrode à coloration neutre, à savoir, l'oxyde de vanadium. L'étude de la morphologie de cette contre-électrode optiquement passive est présentée en première partie ; les propriétés électrochimiques sont exposées en deuxième partie et les propriétés optiques en troisième.

Le quatrième chapitre aborde l'élaboration des dispositifs électrochromes complets ; dans une première partie, celle des dispositifs laminés, puis dans une seconde, celle des dispositifs monolithiques. Les électrolytes utilisés pour chacun de ces démonstrateurs sont présentés en début de chaque partie.

Chapitre III : Etude de couches minces de WO_3

II.1. Rappels bibliographiques essentiels

Bien que quelques données bibliographiques aient été reportées en Introduction, nous les rappellerons ici par souci de clarté.

De part sa coloration bleutée en réduction associée à de bonnes performances électrochimiques, le trioxyde de tungstène WO_3 est le matériau électrochrome le plus étudié depuis une vingtaine d'années. D'excellents ouvrages référencent les différents travaux concernant l'étude de ce matériau [11]

Wohler en 1824 [13] (cf intro), décrit le premier bronze de tungstène, Na_xWO_3 . Ce composé doré à l'éclat métallique est obtenu par réaction du trioxyde de tungstène avec du sodium.

Les premières études sur les bronzes de tungstène ont concerné des matériaux massifs cristallisés. C'est K. Deb, qui découvre les propriétés de coloration du WO_3 en couches minces, obtenues par irradiation UV (photochromisme) ou par application d'un champ électrique (électrochromisme). Cette découverte a permis l'essor de l'étude de dispositifs électrochromes [14].

- Influence de la morphologie

Les films microcristallins, bien cristallisés, de WO_3 présentent une absorption optique plus faible dans le visible, ainsi qu'une moins bonne cyclabilité, que ceux qui sont amorphes aux rayons X (nanocristallins par exemple) ; leur réflectivité est en revanche plus élevée. La réflectivité est limitée, d'une part, par des dislocations dans les cristaux associées notamment à une sous-stoechiométrie de WO_3 [41] et, d'autre part, par les "défauts structuraux de surface", ces derniers étant présents en densité élevée dans les films nanocristallins.

- Propriétés optiques

Un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique interagit avec lui de façon à respecter pour toute longueur d'onde λ , la loi de conservation de l'énergie suivante :

$$A(\lambda) + T(\lambda) + R(\lambda) = 1$$

où A, T et R désignent, respectivement, l'absorbance, la transmission et la réflectance du matériau, c'est à dire la partie respectivement absorbée, transmise et réfléchie du rayonnement électromagnétique incident. Une modulation de la transmission peut résulter d'une modulation en réflectance et/ou en absorbance. Dans le domaine de l'infrarouge, le matériau électrochrome inséré M_xWO₃ a la particularité de moduler A(λ) et R(λ) selon son état de cristallinité. M_xWO₃ amorphe ou nanocristallin module essentiellement l'absorbance, tandis que M_xWO₃ cristallin module essentiellement la réflectivité.

✓ WO₃ cristallin et stoechiométrique présente une structure de bande de semi-conducteur sans défauts dans le gap. Ce dernier est donc plus grand que le gap extrinsèque (ou optique) du matériau amorphe ou nanocristallin en raison de l'absence d'états sub-bandgap. Des absorptions optiques ont ici lieu entre la bande de valence et la bande de conduction. Selon le modèle de Drüde [42], la délocalisation des électrons apportés par voie électrochimique dans la bande de conduction engendre l'état réflecteur du matériau. Ainsi, l'intercalation de M⁺ se traduit par l'existence d'une fréquence de plasma au-dessous de laquelle l'onde électromagnétique incidente est amortie par le matériau. Cette fréquence plasma est définie par la relation suivante :

$$\omega_p = n_e e^2 / \epsilon_0 m^*$$

où n_e désigne le nombre de porteurs électroniques apportés par voie électrochimique, e la charge élémentaire, ε₀ la permittivité du vide et m* la masse effective des porteurs de charge.

✓ WO₃ amorphe ou nanocristallin présente une structure de bande dégénérée. L'amorphisation de la structure entraîne la formation d'états subband-gaps localisés entre les bandes de conduction et de valence et provenant des défauts structuraux (polyèdres de coordination distordus, liaisons pendantes, etc (Annexe 1)). L'insertion électrochimique piège des électrons dans les états subband-gap vacants. Ces électrons peuvent se déplacer par hopping d'un état à l'autre. La conductivité et l'absorption optique ainsi créées s'expliquent par la théorie des « petits polarons » [43].

II.2. Optimisation des conditions de dépôt

Les films de WO_3 sont déposés par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé au déroulé. Le dépôt s'effectue à température ambiante dans une atmosphère oxydante composée d'argon et d'oxygène à partir d'une cible métallique en tungstène. La pulvérisation cathodique réactive en mode DC (direct current) est une technique couramment utilisée pour obtenir d'importantes vitesses de dépôt. L'inconvénient de cette technique est la formation lors du dépôt d'une couche isolante sur la cible métallique (empoisonnement de la cible), cela à cause de la présence d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. L'accumulation de charges sur la cible entraîne la formation de microarcs et de défauts dans la couche. Dans le cas de la technique dite "DC pulsée" que nous utilisons, une tension positive est appliquée sur la cible périodiquement (fréquence 1-50 kHz). Cette dernière est alors régulièrement déchargée par bombardement électronique [44, 45]. Le principe de cette technique de dépôt et les caractéristiques du bâti de pulvérisation utilisé sont explicités dans le tableau I en annexe 2. Les films minces de WO_3 sont déposés sur un substrat de polyéthylènetéréphtalate (PET) recouvert d'un conducteur électronique transparent ayant une résistance par carré de 60Ω , noté ITO60. Ce substrat est fabriqué par la société IST et l'électrode transparente est constitué d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Les substrats passent au déroulé (Fig. II-1) devant une cible métallique de tungstène rectangulaire de dimension 322 cm^2 . La distance cible-substrat est de l'ordre de 10 cm. Le vide résiduel de la chambre de pulvérisation est de l'ordre de $3-4 \times 10^{-6}$ mbar avant l'introduction des gaz. La cible est prépulvérisée pendant 10 minutes avant le début du dépôt. Les paramètres que nous avons fait varier sont :

- la manière d'injecter l'oxygène dans l'enceinte
- la fréquence du « pulse »
- la pression totale
- le pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

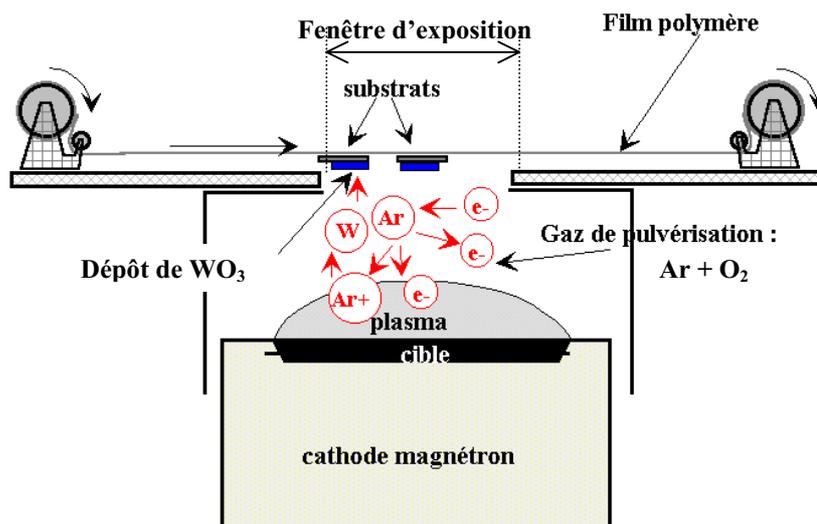


Fig.II-1 : Schéma de pulvérisation au déroulé

II.2.1. Influence des paramètres de pulvérisation sur la vitesse de croissance

II.2.1.a. INJECTION DE L'OXYGENE.

Afin d'obtenir un dépôt le plus homogène possible en épaisseur, la manière d'injecter l'oxygène dans l'enceinte a été optimisée. Pour cela, trois dépôts ont été réalisés avec un courant magnétron de 2 A, une pression totale de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar, un pourcentage d'oxygène de 30 %, une distance cible-substrat de 15 cm et un même temps d'exposition.

L'oxygène a été injecté de trois manières :

- dans une couronne de distribution du gaz, située entre la cible et les substrats. Cette dernière injecte le gaz à quelques centimètres des substrats.
- au niveau du plancher du bâti, au centre du magnétron (O_2 injecté en un point à la base du bâti).
- au niveau du plancher du bâti, aux deux extrémités du magnétron (O_2 injecté en deux points à la base du bâti).

Deux lames de verre placées selon la largeur de la fenêtre d'exposition ont permis de mesurer l'épaisseur du dépôt. La figure II.3 représente la répartition en épaisseur d'un dépôt de WO_3 en fonction de la distance par rapport au centre de la fenêtre d'exposition, pour les trois types d'injection. Le tableau II-2 présente pour chaque technique d'injection, l'épaisseur moyenne mesurée par profilométrie, l'écart-type s'y rapportant (déterminé avec 27 points) ainsi que le pourcentage d'écart d'épaisseur sur une distance de 65 mm de part et d'autre du

centre de la fenêtre d'exposition. Il s'avère qu'en injectant de l'oxygène en vrac à deux endroits de l'enceinte, on obtient la meilleure homogénéité, puisqu'il n'y a que 6 % d'écart sur 13 cm. C'est donc cette dernière configuration qui a été sélectionnée pour effectuer nos dépôts.

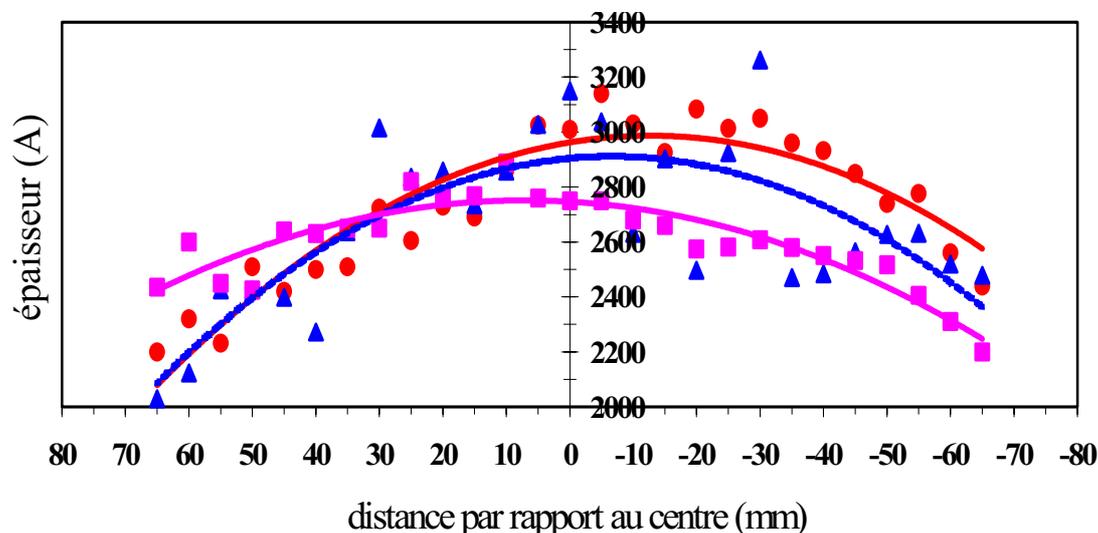


Fig.II- 2 : Répartition d'épaisseur d'un dépôt de WO_3 en fonction de la distance par rapport au centre de la fenêtre d'exposition. Bleu (\blacktriangle) : O_2 en couronne; Mauve (\blacksquare) : O_2 en deux points à la base du bâti; Rouge (\bullet) : O_2 en un point à la base du bâti.

	Manière d'injecter l'oxygène		
	O ₂ à la base du bâti en un point	O ₂ à la base du bâti en deux points	O ₂ en couronne
Epaisseur moyenne (Å)	2734	2599	2660
Ecart-type (Å)	275	158	305
% d'écart	10	6	11

Tab. II-1 : Epaisseur du dépôt en fonction du mode d'injection de l'oxygène dans le bâti de pulvérisation.

Après avoir déterminé le mode d'injection de l'oxygène, nous avons reporté dans le tableau II-2 les conditions de dépôt lors des variations successives des paramètres suivants : la fréquence du pulse, la pression totale, le pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation et le courant du magnétron, les autres paramètres étant fixés.

II.2.1.b. FREQUENCE DU PULSE.

L'influence de la fréquence du pulse sur le rendement de pulvérisation et l'efficacité optique des films a été étudiée. L'efficacité optique η est définie comme étant le rapport entre la variation de densité optique, ΔDO , et la densité de charges échangées, ΔQ . Lors de cette étude, le temps d'inversion de la polarisation, τ , a été ajusté entre 1 μs et 5 μs afin de maintenir la puissance constante à environ 534 W. Il est à noter qu'une valeur minimale de fréquence doit être atteinte pour maintenir un plasma stable sans arcs [44].

Les résultats confirment que la vitesse de dépôt et l'efficacité optique augmentent lorsque la fréquence diminue (Fig. II.3). Ainsi pour maintenir une vitesse de dépôt raisonnable sans la présence de microarcs, une fréquence de pulse de 20 kHz et un temps de polarisation de 5 μs ont été choisis pour les études suivantes.

II.2.1.c. PRESSION TOTALE.

L'influence de la pression totale du gaz de pulvérisation a été étudiée. Les valeurs des autres paramètres de dépôt sont précisées dans le tableau II-2. La vitesse de dépôt augmente linéairement lorsque la pression totale diminue (Fig. II.4). Ceci s'explique par une augmentation du libre parcours moyen des espèces du plasma [46]. En parallèle, la tension de décharge du magnétron augmente logiquement de 515 V à 545 V (Fig. II-4).

II.2.1.d. POURCENTAGE D'OXYGENE.

Pour une pression totale de 3×10^{-2} mbar, la vitesse de dépôt augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue (Fig. II-5). Les films sont bleus métalliques en dessous de 7 % d'oxygène et transparents isolants au-dessus. 7 % d'oxygène semble donc être le seuil entre l'obtention d'un film métallique et celui d'un film oxydé. De plus, la tension de décharge est également marquée par cette valeur de pourcentage d' O_2 : au-delà de 7 %, elle passe de 510 V à 540 V.

II.2.1.e. COURANT DU MAGNETRON.

L'influence du courant du magnétron a aussi été étudiée. Ce dernier a été doublé à 2 A, la pression totale à 3×10^{-2} mbar et le pourcentage d'oxygène a varié cette fois de 25 % à 40 %, afin de compenser les pertes en oxygène pour former un film de WO_3 stoechiométrique. La vitesse de dépôt augmente lorsque le pourcentage d'oxygène diminue (Fig. II-6). La forme de la courbe est similaire à celle de la figure II-5, avec des

vitesses de dépôt et des tensions de décharge plus importantes. Notons que des films transparents peuvent être produits avec des vitesses de dépôt de 10 \AA/s .

		Etude n°1	Etude n°2	Etude n°3	Etude n°4
Paramètres	Distance cible-substrat	10 cm	10 cm	10 cm	10 cm
	P_T	3×10^{-2} mbar	$3,5 \text{ à } 1,5 \times 10^{-2}$ mbar	3×10^{-2} mbar	3×10^{-2} mbar
	% O_2	20 %	20 %	de 20 à 7 %	de 25 à 40 %
	$I_{mag.}$	1 A	1 A	1 A	2 A
	v_p	de 20 kHz à 75 kHz	20 kHz	20 kHz	20 kHz
étudiés	τ	de 1 μs à 5 μs	5 μs	5 μs	5 μs

Tab. II-2 : Conditions de dépôt lors des 4 études : fréquence du pulse (v_p), temps d'inversion de la polarisation (τ), pression totale (P_T), pourcentage d'oxygène (% O_2) et courant du magnétron ($I_{mag.}$). Etude n°1 : v_p a été varié de 20 kHz à 75 kHz et τ variait de 1 μs à 5 μs jusqu'à l'obtention d'un plasma stable. Etude n°2 : P_T a été varié de 3.5 à 1.5×10^{-2} mbar. Etude n°3 : le % d' O_2 a été varié de 7 % à 20 % pour un $I_{mag.}$ de 1 A. Etude n°4 : le % d' O_2 a été varié de 25 % à 40 % pour un $I_{mag.}$ de 2 A.

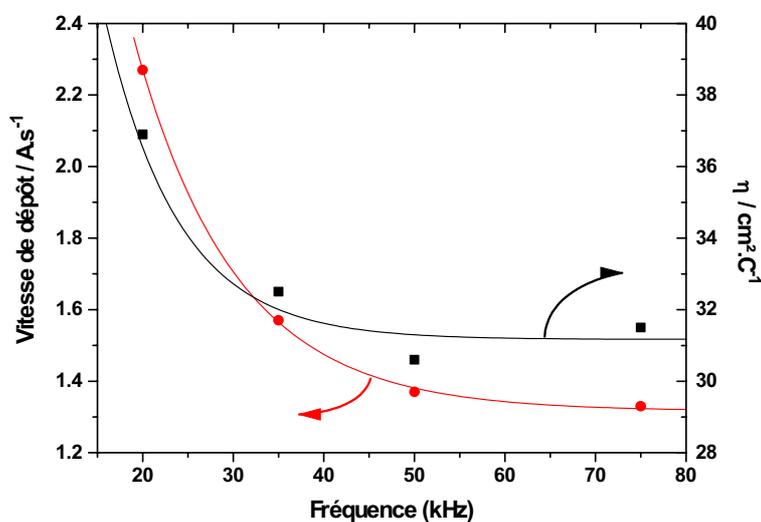


Fig.II-3 : Vitesse de dépôt et efficacité optique de films de WO_3 en fonction de la fréquence de pulse. $I_{magnétron} = 1 \text{ A}$; $P_T = 3 \times 10^{-2}$ mbar ; 20 % O_2 .

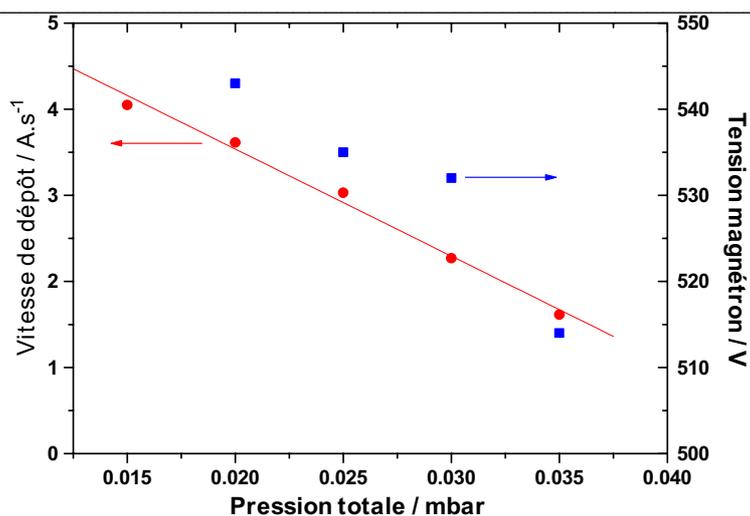


Fig.II-4 : Vitesse de dépôt de WO_3 et tension magnétron en fonction de la pression totale dans le gaz de pulvérisation. 20 % O_2 ; $I_{mag.} = 1 A$.

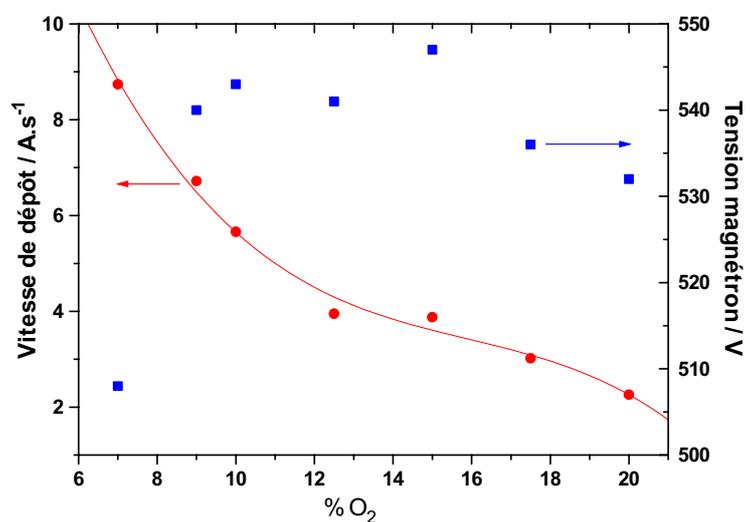


Fig.II-5 : Vitesse de dépôt de WO_3 et tension du magnétron en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Pression totale = 3×10^{-2} mbar ; $I_{mag.} = 1 A$.

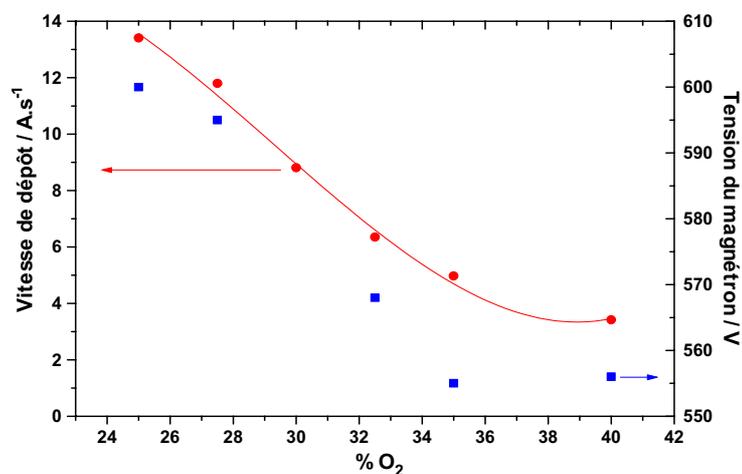


Fig.II-6 : Vitesse de dépôt de WO_3 et tension magnétron en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Pression totale = 3×10^{-2} mbar ; $I_{mag.} = 2 A$.

II.2.2. Choix des paramètres de dépôt

L'étude paramétrique précédente nous a permis :

- d'ajuster les conditions d'injection de l'oxygène qui permettent d'obtenir la plus grande surface de dépôt avec une épaisseur homogène.
- de définir la fréquence de pulse (20 kHz) qui permet d'obtenir une vitesse de dépôt importante tout en évitant les microclaquages sur la cible.
- de confirmer l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la diminution de la pression totale, la diminution du pourcentage d'oxygène et l'augmentation du courant magnétron.

La pression, la nature du gaz, la tension d'alimentation du magnétron font partie des principaux paramètres qui confèrent au film sa morphologie, sa microstructure et ses propriétés électrochromes. L'optimisation des paramètres de dépôt ne peut donc s'effectuer qu'après avoir corrélé les propriétés structurales et électrochimiques aux paramètres de dépôt. L'étude structurale sera présentée dans un premier temps, puis les propriétés électrochimiques et optiques.

II.3. Morphologie et composition

L'élaboration d'un film par pulvérisation cathodique se déroule suivant trois étapes successives. Chaque étape est préférentiellement influencée par certains paramètres de dépôt. La première considère le déplacement des atomes de la cible au substrat. Cette étape est essentiellement influencée par la pression totale dans le gaz de pulvérisation et la puissance du magnétron. Les deux étapes suivantes consistent en l'incorporation des atomes sur le substrat ou dans la couche et à leur diffusion dans le film jusqu'à leur position d'équilibre. Ces deux étapes sont influencées par l'énergie des atomes incidents et la température du substrat. Une fois qu'un film continu est formé, l'évolution suit son cours jusqu'à la structure finale suivant le modèle de Movchan et Demchishin. Ce modèle, schématisant la relation entre température de dépôt et microstructure des films, se divise en quatre zones. Dans la zone 1, à basse température, la mobilité des atomes déposés est réduite et la structure se forme à partir de la géométrie de surface. Une structure colonnaire composée de nanocristallites se forme à partir des nucléi créés sur des défauts. Les colonnes coniques n'ont que peu de liaisons entre elles. Dans la zone 2, lorsque la température du substrat augmente, la mobilité des particules adsorbées augmente et la morphologie structurale se transforme et correspond à la zone T : les cristallites grossissent et les grains sont de plus en plus serrés pour former des

colonnes de grains (zone 2). La taille des colonnes croît avec la température et finalement si on augmente encore la température, on arrive à une recristallisation du composé (zone 3). Le modèle de Thornton (Fig. II-7) [47] rajoute au modèle précédent l'influence de la pression totale. Pour une pression de travail élevée, la probabilité de chocs accrue impose aux particules de parvenir au niveau du substrat avec une énergie réduite limitant leur diffusion, le dépôt est alors plus poreux.

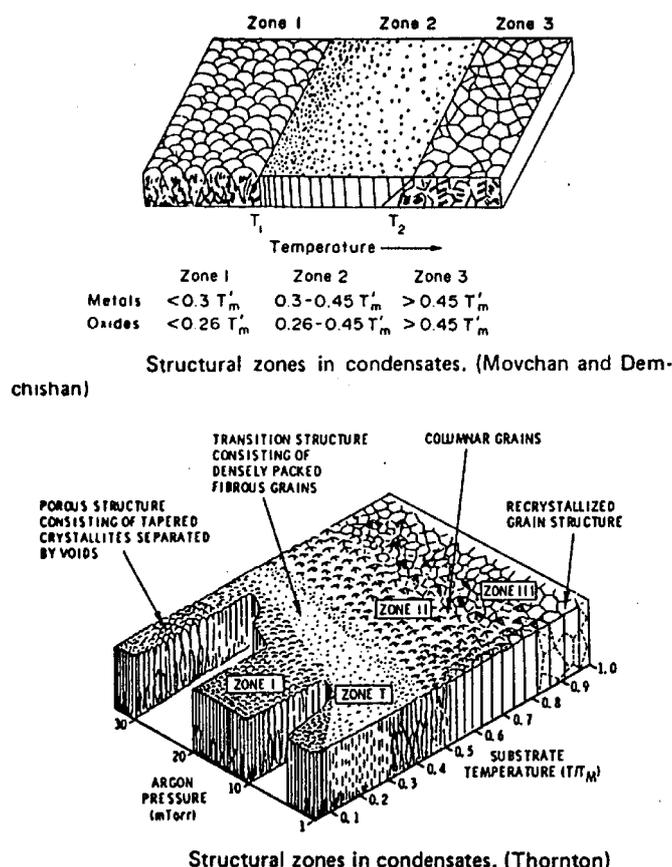


Fig. II-7 : Détermination de la morphologie d'une couche mince par le modèle M-D et Thornton.

II.3.1. Morphologie et structure

Des études en microscopie électronique en transmission ont été menées par E. Bruneton, Ingénieur au CEA/Le Ripault, sur un appareil Philips CM12 opérant à 120kV. La microstructure de films déposés à des pressions totales différentes a été étudiée par microscopie électronique à transmission (MET). Les paramètres de dépôt constants étaient : le pourcentage d'oxygène de 20% ; le courant magnétron de 1A.

Dans des études précédentes, des films de WO_3 avaient été déposés sur une grille d'analyse recouverte par un film de carbone amorphe [48], ou avaient été recueillis sur une grille d'analyse après dissolution sélective de l'ITO [49]. La technique d'ultramicrotomie que

nous utilisons permet d'observer directement le film de WO₃ sur le support flexible utilisé pour faire le dispositif électrochrome. Cette technique consiste à enrober l'échantillon entier (PET/ITO60/WO₃) dans une résine de type epoxy. La surface supérieure qui est perpendiculaire à l'empilement est usinée afin d'obtenir une pyramide à base carrée. Cette surface est alors coupée au couteau diamant afin d'obtenir des tranches suffisamment fines de 50 nm d'épaisseur. Ces dernières sont repêchées dans un bain d'eau à l'aide d'une grille d'analyse en cuivre recouverte d'un film amorphe de carbone.

Des observations de films de WO₃ déposés sur substrat de silicium ont aussi été effectuées. Dans ce cas la technique classique d'amincissement de la section transverse a été effectuée. L'étape finale consiste à amincir l'échantillon par un décapage ionique aux ions argons (5 kV, 1 mA). L'épaisseur de l'extrémité de l'échantillon atteint alors une valeur de quelques nanomètres.

- Substrat ITO60/PET

Les images en champ clair d'échantillons déposés à forte et faible pressions totales, respectivement 3×10^{-2} mbar et 1×10^{-2} mbar présentent une morphologie distincte. L'ultramicrotomie induit généralement des artefacts dus à la pénétration du couteau diamant dans l'échantillon. Cependant le film déposé à forte pression totale est beaucoup moins dense que celui déposé à faible pression totale et une morphologie colonnaire avec des vides intercolonnaires est clairement mise en évidence (Fig. II-8.a, II-8.b). Ce résultat est bien en accord avec le modèle de Thornton.

Les diffractogrammes des deux échantillons sont identiques et consistent en des anneaux larges et diffus (Fig. II-8.c). Ceci indique que les films ne sont pas ou sont pauvrement cristallisés. La figure II-8.d est une image typique de microscopie électronique à haute résolution (HREM) représentative des deux films. Des films de WO₃ désordonnés sont obtenus et certains petits domaines cristallins, de 2 à 3 nm de dimension, sont visibles. Les franges observées ont une fréquence proche de 0,38 nm. Cette valeur correspond à la distance interréticulaire déduite à partir de l'anneau de diffraction le plus intense. Cette réflexion pourrait être indexée comme appartenant à une phase de WO₃ monoclinique [11].

Le WO₃ présente, de manière réversible, différentes formes cristallines en fonction du traitement thermique qu'on lui applique. De l'ambiante à 500°C, la forme thermodynamiquement stable est WO₃ monoclinique. De 500°C à 750°C, existe la forme orthorhombique et au-delà de 750°C la forme quadratique. L'augmentation de la température entraîne en effet la création de formes plus symétriques.

- Substrat de silicium

La figure II-8.e montre une image HREM du film déposé à forte pression totale sur un substrat de silicium. Le substrat de silicium a été précisément orienté sous le faisceau incident d'électrons dans le but d'obtenir une résolution ponctuelle des plans (111) du silicium. Une zone pas très bien définie, apparemment amorphe, est située au niveau de l'interface film/substrat. Les franges des couches de WO₃ observées confirment la nature nanocristalline de WO₃.

La taille des cristaux de WO₃ s'échelonne de quelques nanomètres à environ 10 nm et sont plus larges que ceux observés sur les films de WO₃ déposés sur ITO60/PET. Ceci suggère que la nucléation est plus facile sur silicium que sur ITO déposé sur polymère.

Des diagrammes de diffraction sous incidence rasante ont été obtenus par M^r François Guillet, Ingénieur au CEA/Le Ripault, sur des couches de WO₃ déposées sur des substrats de silicium d'orientation (111). Cette technique de caractérisation est développée dans l'annexe 2. La figure II-9, reporte le diffractogramme en RX rasants d'une couche de WO₃ de 330 nm d'épaisseur déposée selon les conditions suivantes : 0.03 mbar, 10 % d'O₂ et un courant magnétron de 1 A.

La taille des cristallites peut être déterminée à partir de la géométrie et de la position des raies d'après la formule de Scherrer :

$$\pi t \phi = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta_B)}$$

dans laquelle $\langle t \rangle$ représente la taille moyenne des cristallites, λ la longueur d'onde de l'émission X (raie CuK α 1 = 1.5406 Å), θ_B l'angle de Bragg, B représente directement la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg considéré, soit 8.183° pour un angle de 26°. La taille des cristallites est égale à $\langle t \rangle = 10.8$ Å. La taille des cristallites déterminée par cette méthode est en fait minimisée.

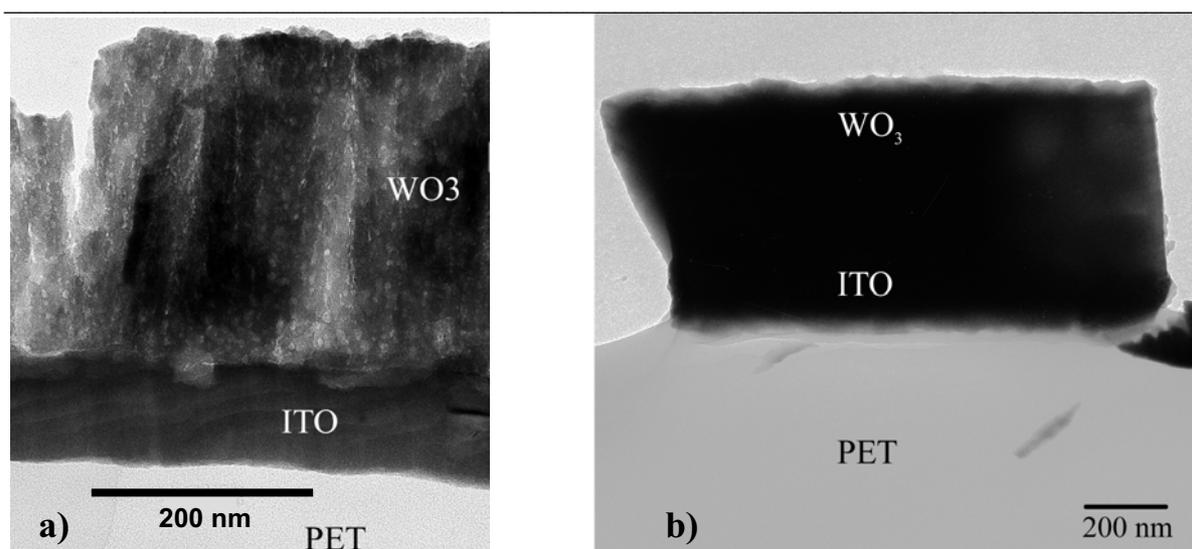
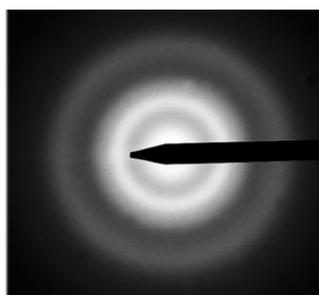
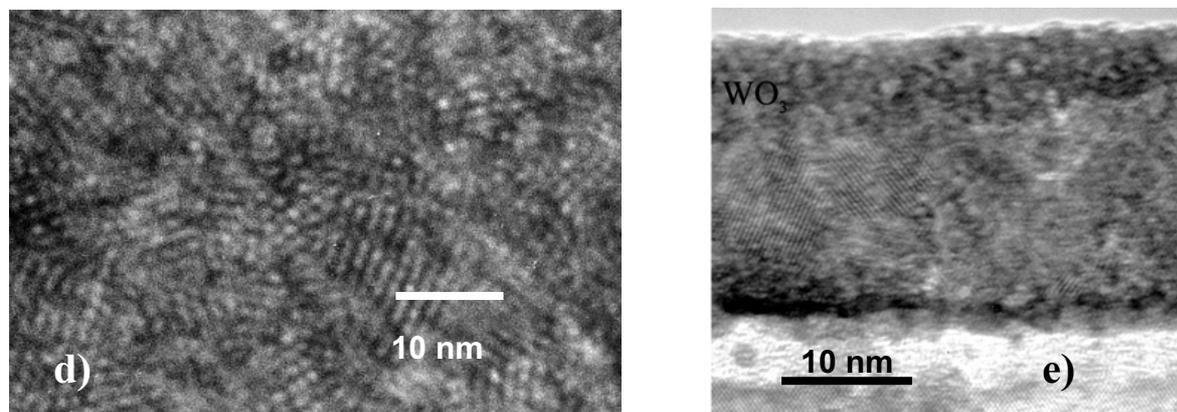


Fig. II.8. a : image en champ clair, $P = 3 \times 10^{-2}$ mbar

II.8. b : image en champ clair, $P = 10^{-2}$ mbar.



II-8 c : spectre de diffraction typique des deux échantillons.



II.8 d (à gauche) : image haute résolution de WO_3 ($P = 3 \times 10^{-2}$ mbar) déposé sur un substrat ITO60/PET.

II.8 e (à droite) : image haute résolution de WO_3 ($P = 3 \times 10^{-2}$ mbar) déposé sur un substrat de silicium.

Fig. II.8 : Images MET de films de WO_3 déposés sur substrat PET/ITO. Ces films sont déposés sous les conditions suivantes : 20 % O_2 , $I_{mag.} = 1$ A et des pressions totales de 3×10^{-2} mbar et 1×10^{-2} mbar.

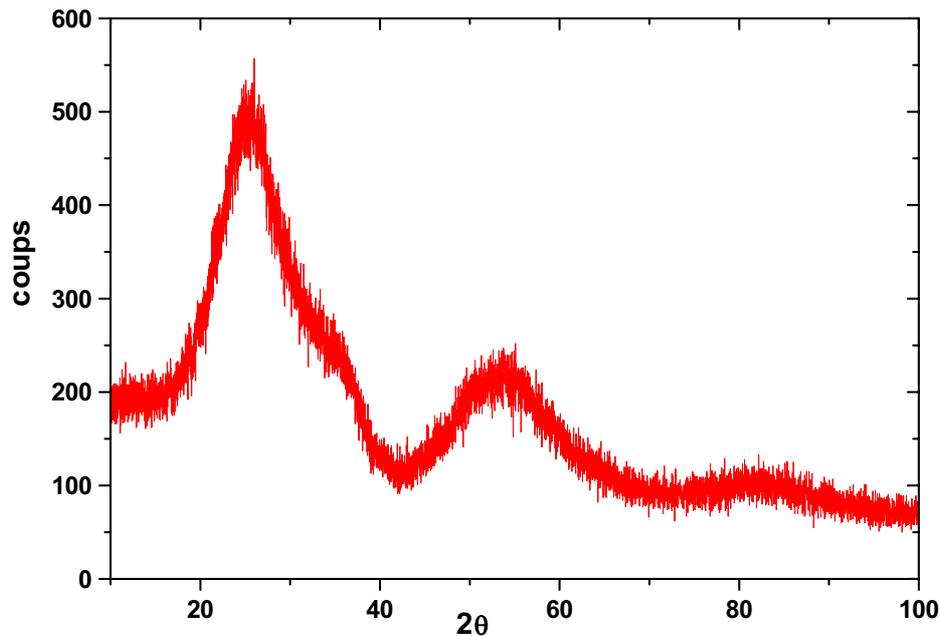


Fig. II.9 : Diffractogramme d'une couche de WO_3 déposée sur Silicium pouvant être indexée avec une structure monoclinique.

II.3.2. Composition et densité

La méthode de réflectométrie rasante a permis, d'une part de déterminer les densités des couches et, d'autre part de confirmer les épaisseurs déterminées par des mesures au profilomètre Dektak.

Des analyses par R.B.S. (Rutherford Back Scattering) ont été réalisées sur des couches déposées sur des substrats de carbone vitreux et ont permis de déterminer la composition de l'oxyde, définie par le rapport du nombre d'oxygène sur le nombre de tungstène, O/W. Les résultats de ces diverses expériences sont reportés dans le tableau II-3, ainsi que les paramètres de dépôt.

La densité théorique du matériau massif étant de 7.2 g.cm^{-3} , on obtient des couches présentant une porosité plus ou moins développée en fonction des paramètres de dépôt.

On notera une augmentation de la densité avec le courant du magnétron à pression totale identique. En effet, à fort courant, la vitesse de dépôt étant plus importante, les atomes se déposent avec plus d'énergie et densifient la couche. On constate aussi qu'à pression totale et courant magnétron égaux, le pourcentage d'oxygène n'influe pas sur la densité de la couche.

échantillon	Pression Totale (mbar)	% O ₂	I _{magnétron} (A)	Epaisseur (nm)		Densité (g.cm ⁻³)	Composition O/W
				Dektak	RX rasant		
WO ₃ -1	0.03	20	1	200	-	5.5	3.37
WO ₃ -2	0.015	20	1	570		6.2	3.25
WO ₃ -3	0.03	10	1	330		5.5	3.09
WO ₃ -4	0.03	30	2	72	87	6.2	3.31

Tableau II.3 : Paramètres de dépôt, épaisseur, densité et composition de couches de WO_3 .

De plus la densité augmente avec la diminution de la pression totale, ce qui est en accord avec le modèle de Thornton.

Le rapport O/W d'un WO_3 stoechiométrique étant de 3, nos couches apparaissent comme surstoechiométriques. L'excès d'oxygène augmente en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans le gaz de pulvérisation, à pression totale et courant magnétron constants. Cet excès correspond à des oxygènes en position interstitielle provenant de l'oxygène du gaz de pulvérisation. En effet cet excès d'oxygène n'est pas observé lorsqu'on pulvérise une cible de WO_3 dans une atmosphère d'argon pur et, par évaporation de poudre de WO_3 , les couches sont même sous-stoechiométriques [11]

Des films de WO_3 composés de nanograins de structure monoclinique sont obtenus. La texture des couches devient plus poreuse avec l'augmentation de la pression totale. La surstoechiométrie du composé est liée à la présence d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

II.4. Electrochimie

Les premières expériences électrochimiques ont été réalisées avec une cellule à 3 électrodes. Cette dernière était composée d'une électrode de référence, Ag/AgCl, et d'une feuille de platine comme contre-électrode. L'électrolyte, une solution molaire de $LiClO_4$ -PC (carbonate de propylène), était préparé à partir de produits secs et gardé sur tamis moléculaire. Les mesures électrochimiques étaient effectuées avec un potentiostat/galvanostat EGG 273.

Certaines expériences ont été réalisées en boîte à gants sous argon, dans une atmosphère anhydre ($H_2O < 5$ ppm). Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec une électrode de lithium dans une solution molaire de $LiClO_4$ -PC. L'électrolyte était préparé à

partir de produits anhydres stockés en boîte à gants. Les mesures électrochimiques étaient effectuées avec des potentiostat/galvanostat voltalab de type 402, 301 et 100.

Afin de coupler les mesures électrochimiques aux mesures de transmission, une cellule était placée dans un spectromètre à double faisceau (Shimadzu UV-1601) pouvant fonctionner dans la gamme 300-1100 nm. Les mesures électrochimiques étaient effectuées, dans ce cas, avec un potentiostat/galvanostat EGG 273. Les transmissions sont mesurées sur des films déposés sur un substrat de PET recouvert d'ITO, référencé ITO60/PET.

Les méthodes potentiostatiques consistent à imposer, soit un balayage de potentiels (voltampérométrie cyclique), soit des impulsions de potentiel et à enregistrer le courant résultant. Elles permettent d'étudier la cinétique d'échange des ions et le comportement du matériau au cyclage répété.

Les méthodes intensiostatiques consistent à appliquer des courants constants et faibles (30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans notre étude) et à enregistrer la tension résultante. On peut ainsi étudier les échanges thermodynamiques tout en minimisant la contribution cinétique et déterminer l'efficacité optique puisque la charge échangée est proportionnelle au temps écoulé.

II.4.1. Voltampérométrie cyclique

II.4.1.a. CYCLABILITE ET CONTRASTE OPTIQUE

Considérons d'abord les propriétés électro-optiques des films minces, déposés avec différents pourcentages d'oxygène dans le gaz de pulvérisation, la pression totale étant fixée à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar. En effet, à cette pression, les films présentent une texture poreuse et colonnaire qui doit être favorable à l'insertion et la désinsertion des ions Li⁺(cf. II-3-1).

Optiquement, ils peuvent être séparés en trois catégories suivant la teneur en oxygène. Pour un pourcentage d'oxygène supérieur ou égal à 10 %, les films sont transparents et optiquement réversibles. A un pourcentage de 9 %, le film est encore transparent mais présente une faible réversibilité optique. En dessous de ce pourcentage, les films sont métalliques (cf. II-2-1-d). On a établi précédemment que la vitesse de dépôt augmentait lorsque le pourcentage d'oxygène diminuait. Lorsque la vitesse de dépôt devient trop grande par rapport à la pression d'oxygène, le film devient sous-stoechiométrique et perd sa transparence dans l'état brut de dépôt pour finalement devenir métallique (film à 9 %).

Les transmissions dans le domaine du visible et à $\lambda = 550$ nm des films de WO₃ sur substrat ITO60/PET, qui correspondent respectivement à l'intégration de la transmission lumineuse de $\lambda = 400$ à 700 nm, et au maximum de sensibilité de l'œil humain, sont

représentées sur la figure II.10. Hormis le film métallique à 7 % d'oxygène, tous les films présentent une transmission dans le visible de l'ordre de 80 %. On retrouve donc une valeur seuil de 7 % d' O_2 nécessaire à l'obtention de films de WO_3 stoechiométriques.

Considérons maintenant les propriétés électro-optiques des films déposés avec différentes pressions totales. Leur transmission dans le visible et à 550 nm sont représentées sur la figure II.11 en fonction de la pression totale, la pression partielle d'oxygène étant fixée à 20 % de la pression totale. Tous ces films sont transparents après dépôt et présentent une transmission dans le visible de l'ordre de 80 %. La pression partielle d'oxygène est donc suffisamment élevée pour obtenir des films de WO_3 transparents. Les épaisseurs des films varient entre 200 et 400 nm.

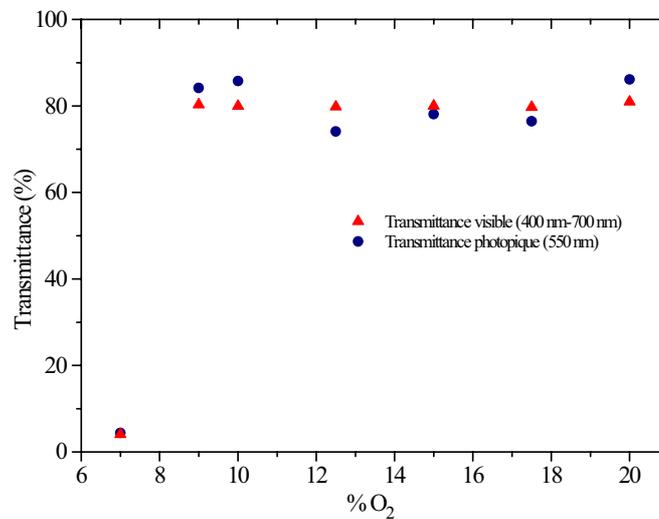


Fig. II-10 : Transmission intégrée dans le domaine du visible, et à 550 nm, de films de WO_3 déposés sur ITO60/PET lors de l'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène ($P_T = 3 \times 10^{-2}$ mbar)

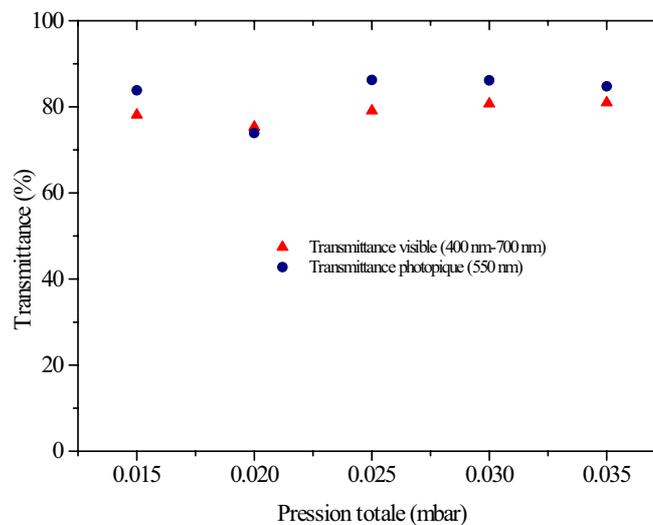


Fig. II-11 : Transmission intégrée dans le domaine du visible, et à 550 nm, de films de WO_3 déposés sur ITO60/PET lors de l'étude de l'influence de la pression totale (20 % d' O_2).

Ces derniers films sont transparents mais leurs réponses électrochimique et optique dépendent de la pression totale. Ceci est illustré pour deux films déposés à 1.5 et 3 x 10⁻² mbar (Fig. II-12) par la représentation des voltampérogrammes cycliques, cyclés à 20 mV/s, et par l'évolution des quantités de charges échangées lors de ces cyclages (Fig. II-13). Seuls les films déposés avec des pressions totales supérieures ou égales à 2,5 x 10⁻² mbar présentent une réversibilité optique : alors que le film déposé à 3 x 10⁻² mbar possède de bonnes propriétés électrochromes, le film déposé à 1,5 x 10⁻² mbar possède un faible contraste optique et ne se décolore pas complètement.

Lors de la première réduction, un pic est observé à -0.25 V pour les deux films. Or, d'après les travaux de S.K. Deb et al., des films de WO₃ sous-stoechiométriques déposés par évaporation à partir de poudre de WO₃ ne présentent pas ce pic. Celui-ci est donc propre à la pulvérisation réactive et l'oxygène s'adsorberait pendant le dépôt. Ce pic irréversible pourrait donc correspondre au piégeage d'ions lithium par les oxygènes interstitiels présents dans nos couches. Les charges irréversibles de la première insertion doivent être engagées dans une réaction "parasite", qui se traduit par un pic de réduction à -0.25 V sur tous les voltampérogrammes. Cet excès d'oxygène contribue à l'irréversibilité de la première insertion électrochimique. La réaction du lithium avec l'excès d'oxygène lié au réseau au travers de liaisons pendantes de type peroxy entraînerait la formation d'oxyde de lithium, Li₂O. Le lithium peut aussi réagir avec l'eau présente en surface pour former de l'hydroxyde de lithium, LiOH [50, 51]

Lors des réductions suivantes les deux voltampérogrammes présentent une diminution monotone du courant, caractéristique d'un matériau peu cristallisé. En effet, l'absence de pics d'oxydo-réduction bien définis est caractéristique des films de WO₃ amorphes.

Le film de WO₃ déposé à forte pression (3 x 10⁻² mbar) présente un large et intense pic d'oxydation (Fig. II-12), avec un courant tombant à zéro autour de 0,6 V. Ce type de voltampérogramme est caractéristique de WO₃. Le film déposé à 1,5 x 10⁻² mbar présente un pic d'oxydation très aplati et le courant chute de manière linéaire avec le potentiel sans s'annuler, ce qui indique une forte polarisation de la couche, c'est à dire une importante résistance à l'oxydation.

D'après la figure II-13, on retrouve que quelle que soit la pression de dépôt, la charge insérée est plus grande que la charge désinsérée au premier cycle, ce qui correspond à la présence du pic de réduction irréversible observé lors du premier cycle (seulement 62 % des ions lithium insérés sont extraits). De plus la charge échangée pour le film déposé à 1,5 x 10⁻²

mbar est à peu près égale à la moitié de celle mesurée pour le film déposé à 3×10^{-2} mbar, ce qui dénote une mauvaise cyclabilité à faible pression de dépôt.

La figure II.14 illustre les performances optiques obtenues pour des films déposés à forte pression (3×10^{-2} mbar) avec une épaisseur d'environ 400 nm. Après 15 heures de cyclage (environ 300 cycles) ceux-ci présentent un contraste de 9:1 à 550 nm, soit une variation de transmission de 75 %. A l'état décoloré les oscillations observées sont dues aux interférences de l'interface film/substrat ITO/PET. Lorsque la pression totale diminue, le contraste optique diminue aussi, ce qui est en accord avec la diminution des charges insérées réversiblement dans le film. Enfin, quelle que soit la pression, une augmentation linéaire de la capacité des couches en fonction de leur épaisseur a aussi été constatée, signature d'un processus faradique.

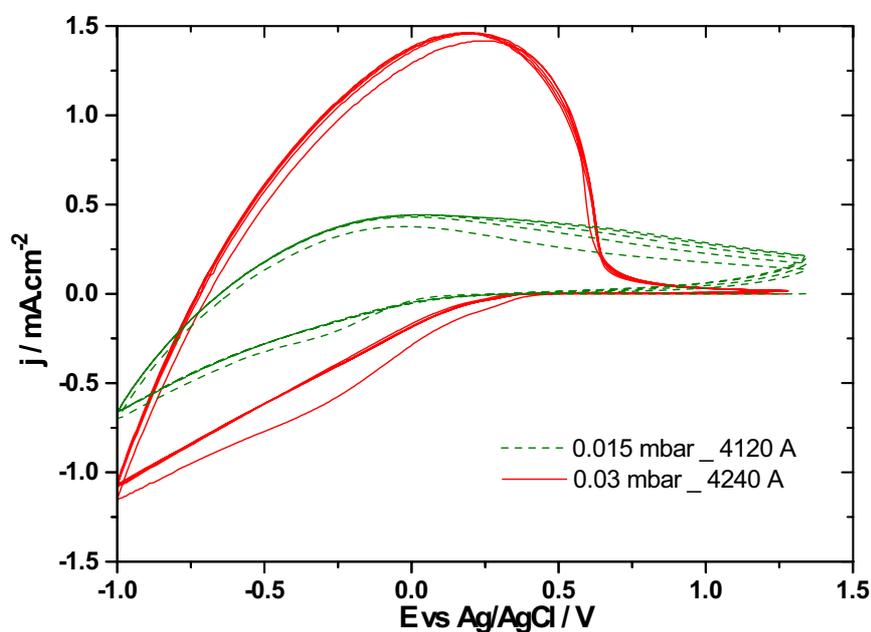


Fig. II-12 : Voltampérogrammes cycliques de films de WO_3 déposés à $I = 1$ A et 20 % d'oxygène pour une pression totale de 3×10^{-2} mbar (ligne continue) et $1,5 \times 10^{-2}$ mbar (ligne en pointillée). Les épaisseurs des films sont, respectivement, de 424 et 412 nm. Les cinq premiers cycles sont représentés. La vitesse de balayage est de 20 mV/s.

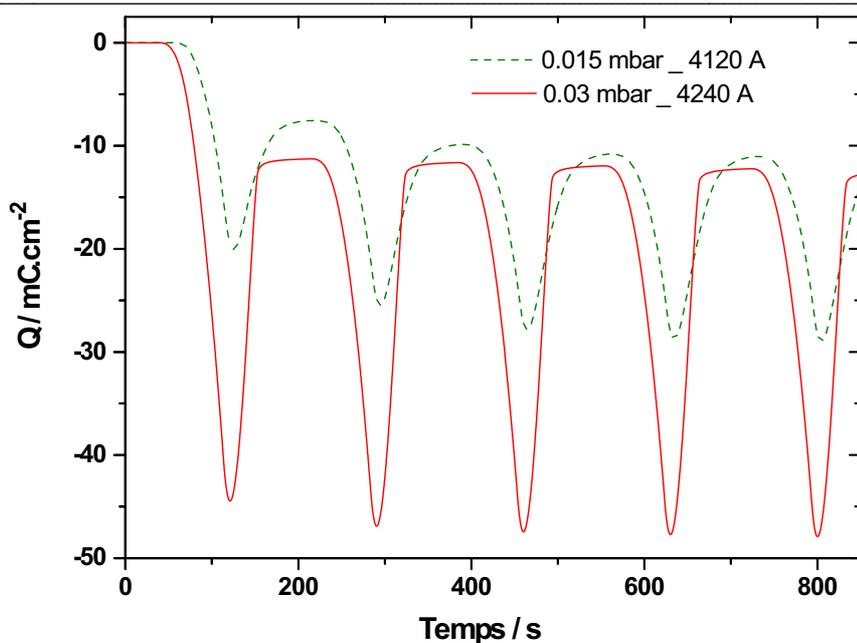


Fig. II-13 : Charges échangées lors des cinq cyclages présentés sur la fig. II-13.

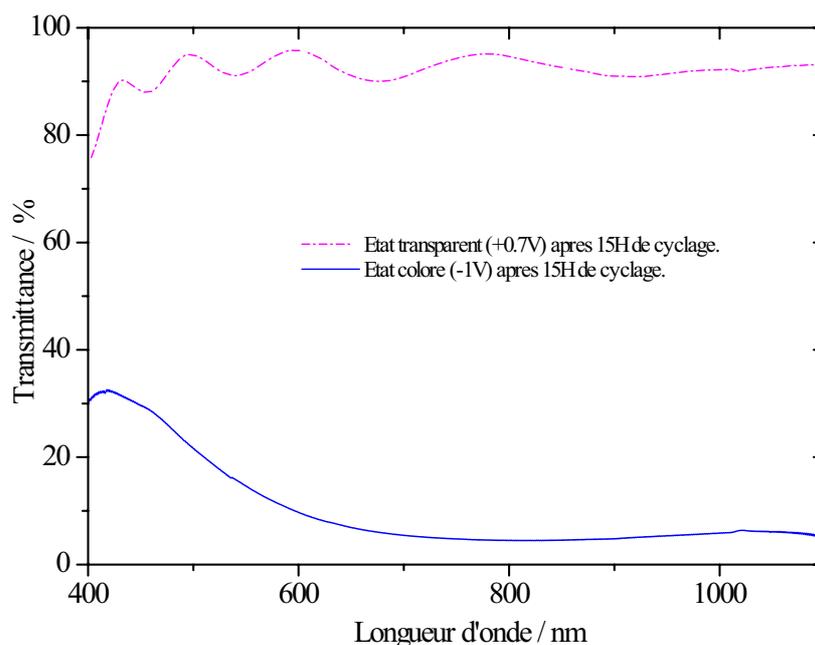


Fig. II-14 : Contraste optique d'un film de WO_3 déposé sur ITO60/PET après 300 cycles ($20\% O_2 - P_T = 3 \cdot 10^{-2}$ mbar). Le substrat a été placé en référence.

II.4.1.b. TEMPS DE REPONSE

L'évolution de la transmission jusqu'à saturation à 550 nm a été mesurée, lors de l'application d'une marche de potentiel entre + 0,7 V et - 1 V vs Ag/AgCl. Afin de définir un temps de coloration (décoloration) qui ne dépende pas de l'épaisseur du

film, on normalise les courbes de transmission en déterminant la fonction α . Cette dernière est définie par le rapport suivant :

$$\alpha = \frac{T_t - T_0}{T_{\text{INFINI}} - T_0}$$

où T_t représente la transmission au temps t lors de la coloration (décoloration), T_0 est la transmission dans l'état décoloré (état coloré) et T_{infini} est la transmission à l'équilibre. Les temps de réponse, T_{90} , sont relevés lorsque α atteint 0,9.

Ces données sont schématisées sur la figure II-15. Cette dernière représente le changement de coloration réversible d'un film déposé à $3,5 \times 10^{-2}$ mbar et 20 % d'oxygène. On peut observer sur ce graphe une variation de transmission de l'ordre de 90 %, associée à un temps de réponse d'environ 5 minutes. Notons qu'au bout de 30 s, nous obtenons déjà un contraste de 4:1 à 550 nm. De plus, l'insertion réversible de charges est plus importante lorsqu'on cycle à l'air par rapport à un même cyclage en boîte à gants. La présence d'une faible quantité d'eau (≈ 2 %) dans l'électrolyte entraîne en effet un effet textural lié à une dissolution partielle du film qui améliore la diffusion du lithium et apporte par ailleurs une quantité de charge insérée supplémentaire due à la présence des protons [52].

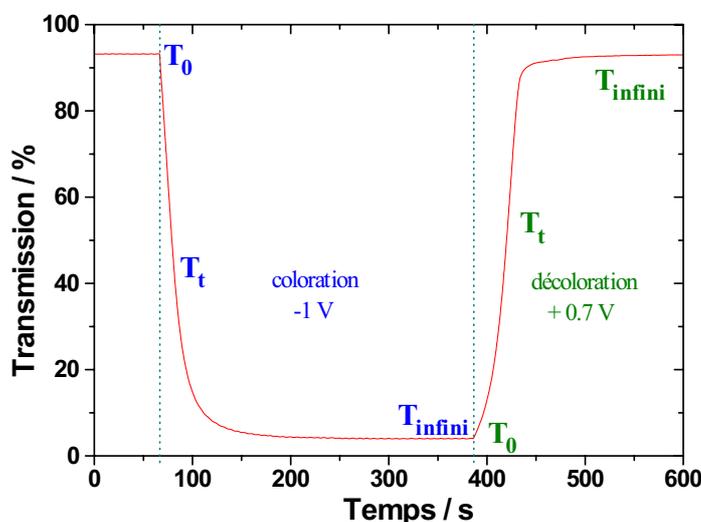


Fig. II-15 : Evolution de la transmission à 550 nm d'un film de WO_3 déposé à 3.5×10^{-2} mbar lors de l'application d'impulsions de potentiels (-1V/+0.7V vs Ag/AgCl).

La figure II-16 représente la fonction α en fonction du temps lors de la phase de coloration pour une série de films déposés à différentes pressions pour une même teneur en oxygène (20 %). On voit que les temps de réponse sont doublés lorsque la pression de dépôt est inférieure à 3×10^{-2} mbar.

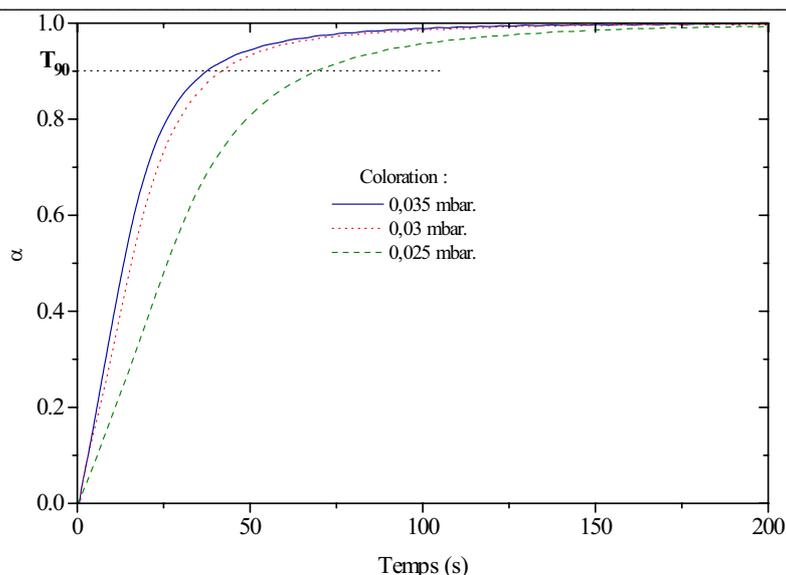


Fig. II-16 : Evolution de la fonction α en fonction du temps lors de la coloration au premier cycle de films de WO_3 déposés à différentes pressions totales.

En effet, les temps de coloration augmentent avec la diminution de la pression totale, et sont de 38 s, 42 s et 69 s à $3,5 \times 10^{-2}$ mbar, 3×10^{-2} mbar et $2,5 \times 10^{-2}$ mbar respectivement. Une tendance similaire est observée pour la phase de décoloration, où les temps de réponse sont de 45 s, 76 s et 110 s à, respectivement, $3,5 \times 10^{-2}$ mbar, 3×10^{-2} mbar et $2,5 \times 10^{-2}$ mbar. Aucune évolution des temps de réponse avec le pourcentage d'oxygène, à pression constante, n'a été observée sur la gamme 9-20 % d'oxygène.

On constate, d'une part, que les temps de coloration sont plus courts que les temps de décoloration et que, d'autre part, les temps de réponse augmentent avec la diminution de la pression totale, c'est à dire avec la densification des couches. Fraughman et al. ont proposé un modèle de courant limité par la charge d'espace (SCL) pour la décoloration dans H_xWO_3 [53]. Selon leur modèle, le courant de décoloration diminue en $t^{-0.75}$. Le modèle SCL présume que la tension appliquée au travers de la région de charge d'espace est constante.

Nagai and Kamimori ont étudié la décoloration de $LiWO_3$ dans un électrolyte de $LiClO_4/PC$ [54]. Ils suggèrent que le courant de décoloration est limité par une série de résistances. Or l'existence de résistances en série cause un changement dans la tension réelle appliquée à la région de charge d'espace. Le modèle SCL tel que décrit par Fraughman n'est donc plus valable. Zhang et al. ont reporté des courbes de décoloration pour leur film de WO_3 poreux [55]. Ils ont amélioré le modèle SCL en prenant en compte les changements de tension appliquée dans la région de charge d'espace. Ce modèle amélioré prédit que le courant de décoloration est dépendant de la tension.

Nos temps de réponse sont de quelques dizaines de secondes et sont limités par la résistance de surface de nos substrats, qui est de 60 Ω par carré. Les échantillons ont une surface d'environ 3 cm².

II.4.2. Cyclages intentiostatiques

II.4.2.a. COURBES DE TITRATION

Des films de WO₃ déposés à forte et faible pression totale ont été insérés électrochimiquement en appliquant une impulsion de courant définie sur la figure II-17.

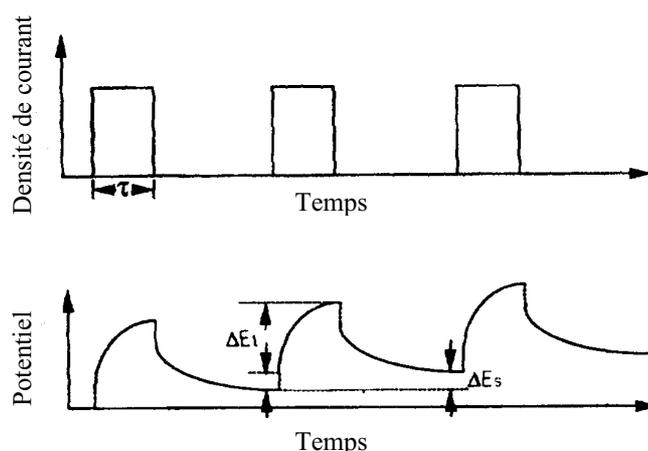


Fig. II-17 : Représentation schématique de la réponse du potentiel lorsqu'on applique une impulsion de courant lors d'une mesure GITT. ΔE_s représente la variation de potentiel entre l'état avant le début du pulse d'insertion et l'état à la fin de la relaxation. ΔE_t représente la variation de potentiel entre le début du pulse d'insertion et la fin de cette même impulsion.

Cette technique, appelé GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été proposée par Weppner and Huggins en 1977 [56]. Si la durée de l'impulsion $\tau \ll L^2/D$, où L est l'épaisseur de la couche, alors le coefficient de diffusion apparent peut être calculé par l'équation suivante :

$$D = \frac{4L^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

Les temps d'impulsion sont de $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 5 s, suivis d'une relaxation pendant 2 heures. Les figures II-18.a et II-18.b reportent l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en lithium x pour les films déposés, respectivement, à forte pression totale et faible pression totale. Quelle que soit la pression de dépôt, on obtient des valeurs de coefficient de diffusion apparent indépendant du taux d'intercalation, ce qui

traduit un processus de déplacement des ions homogène au cours de l'insertion des ions lithium dans nos films de WO_3 .

On constate que ce coefficient est plus grand dans un film déposé à forte pression totale, c'est à dire un film plus poreux. Cette évolution est en accord avec une étude menée par J.-G. Zhang et S.K. Deb [57] qui trouvent que le coefficient de diffusion augmente avec la porosité de films déposés par évaporation avec des pressions partielles de vapeur d'eau plus ou moins importantes.

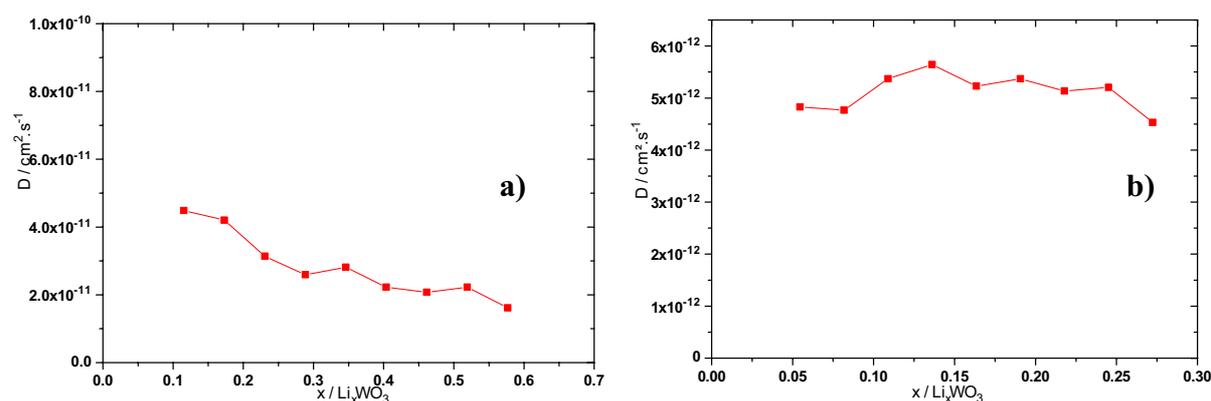


Fig. II-18.a et II-18.b : Coefficient de diffusion (D) en fonction du taux d'insertion de lithium (x) pour un film de WO_3 déposé à : a) 0.03 mbar et b) 0.015 mbar.

La figure II-18.c reporte l'évolution du potentiel à l'équilibre, après relaxation, en fonction de la concentration en lithium x pour les films déposés, respectivement à forte pression totale (0.03 mbar) et faible pression totale (0.015 mbar). Les résultats sont conformes à ceux habituellement obtenus dans la littérature [11, 41]. Quelle que soit la pression de dépôt, le potentiel d'équilibre des films insérés Li_xWO_3 , lié à un état de coloration, diminue avec le taux d'intercalation x , ce qui dénote un bon effet mémoire (coloration persistante après relaxation). De bonnes propriétés électrochromes pour les films à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar sont obtenues pour des valeurs de x atteignant 0,5 Li/WO_3 .

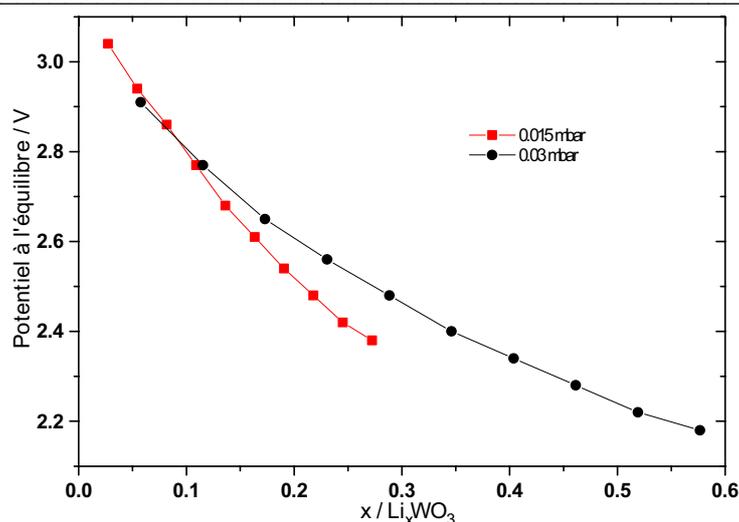


Fig. II-18 c : Potentiel à l'équilibre en fonction du taux d'insertion de lithium (x) pour un film de WO_3 déposé à 0.03 mbar et 0.015 mbar.

D'autre part, pour un même degré de coloration (même potentiel d'équilibre) (Fig. II-18.c), il est nécessaire d'insérer plus d'ions lithium dans les films déposés à $1,5 \times 10^{-2}$ mbar que dans ceux déposés à 3×10^{-2} mbar, ceci est en accord avec les résultats précédents obtenus d'après les études effectuées en voltampérométrie cyclique (meilleure cyclabilité pour des films déposés à haute pression).

II.4.2.b. CHARGES IRREVERSIBLES

L'évolution en fonction du pourcentage d'oxygène de la quantité de charges irréversibles déterminée par voltampérométrie cyclique (Fig. II-19) montre que jusqu'à 10 % d'oxygène, il n'y a pas création d'ions O_2^- interstitiels. Tout l'oxygène est utilisé pour former la structure de l'oxyde WO_3 . Pour des pourcentages supérieurs à 10 %, la quantité de charges irréversibles augmente de manière importante en raison de l'oxygène en excès. L'analyse électrochimique reportée plus haut a en effet montré que l'oxygène en excès présent dans le gaz de pulvérisation engendre la présence d'une quantité importante de charges irréversibles lors de la première insertion. Par ailleurs, nous avons également montré que les films déposés sous de fortes pressions totales (0.03 mbar) et un fort pourcentage d'oxygène (20 % O_2) présentaient un contraste optique optimum (9 : 1 à 550 nm) et des temps de réponse plus courts (< 50 s). L'obtention de couches minces de WO_3 possédant de bonnes propriétés électrochromes est donc un compromis entre vitesse de dépôt, propriétés optiques et charges irréversibles.

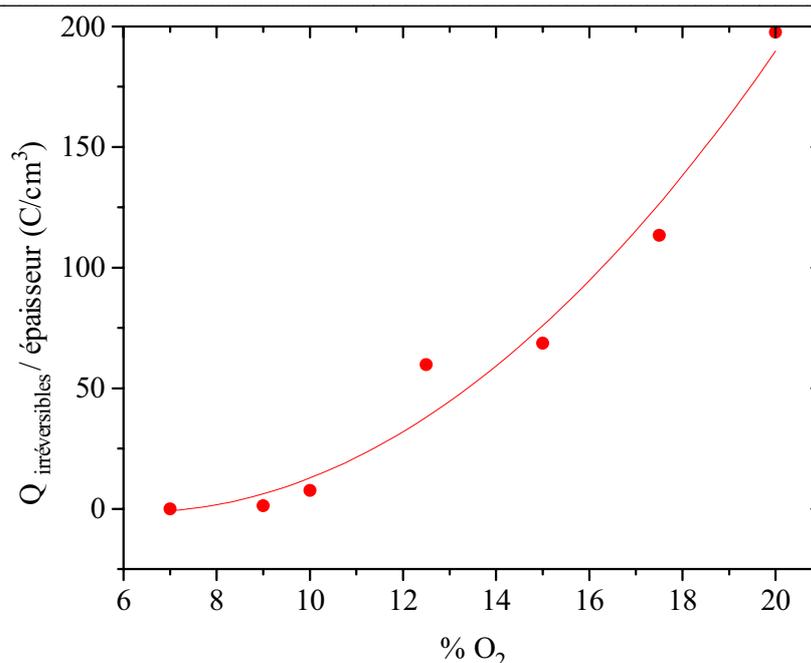


Fig. II-19 : Charges irréversibles lors du premier cycle en fonction du pourcentage d'oxygène.

II.5. Propriétés optiques

II.5.1. Gap optique des films décolorés

Le gap optique a été déterminé à partir des spectres de transmission. La transmission ou transmission lumineuse T , est le rapport de l'intensité transmise I , sur l'intensité incidente I_0 . Le coefficient d'absorption α d'un film de WO_3 peut s'obtenir à partir de son spectre de transmission, d'après la loi de Beer-Lambert (approximée pour un coefficient de réflexion nul) $T = I/I_0 = e^{-\alpha \cdot d}$ où d représente l'épaisseur du film.

Le spectre de transmission, dans le domaine de l'ultra-violet, d'un film poreux de WO_3 déposé sous forte pression totale (3×10^{-2} mbar), ainsi que celui de son substrat sont reportés sur la figure II-20.

L'augmentation d'absorption observée pour des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm (Fig. II-21) correspond au gap optique, E_g , de WO_3 , c'est à dire aux transitions électroniques entre le haut de la bande (ou niveaux) de valence et le bas de la bande (ou niveaux) de conduction. E_g peut être déduit du spectre de transmission en appliquant une relation du type :

(1) $\alpha \propto (h\nu - E_{g(d,c)})^{1/2}$, pour des transitions, notées (d,c), c'est-à-dire directes au sein de matériaux cristallisés.

(2) $(h\nu\alpha) \propto (h\nu - E_{g(i,a)})^2$, pour des transitions, notées (i,a), c'est-à-dire indirectes au sein de matériaux cristallisés ou se produisant dans des matériaux amorphes.

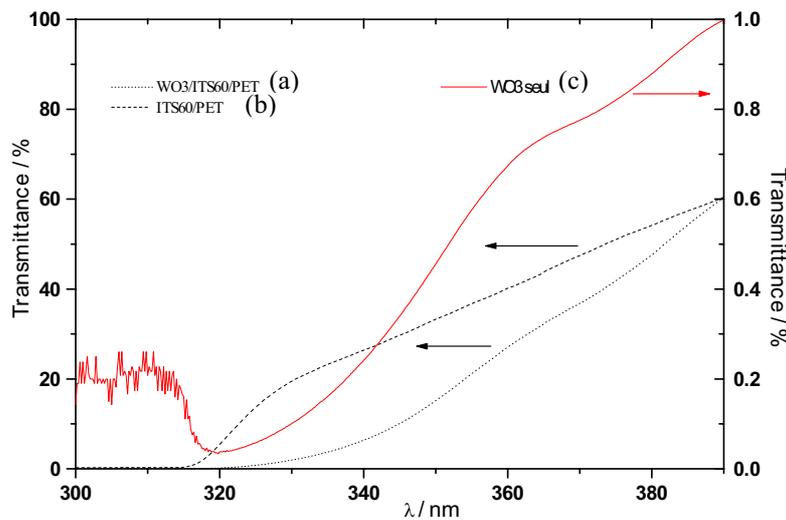


Fig. II-20 : Spectres de transmission : a) de l'empilement complet, $WO_3/ITO60/PET$, b) du substrat seul, $ITO60/PET$ et c) de la couche de WO_3 poreux, obtenue en divisant la transmission obtenue en a) par la transmission obtenue en b).

Les figures II-22 et II-23 montrent, respectivement, la variation de $(\alpha)^2$ et de $(h\nu\alpha)^{1/2}$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$. Dans les deux cas, une pente peut être définie aux hautes énergies pour les relations précédentes citées. L'intersection de l'extrapolation de cette partie linéaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer les valeurs du gap : $E_{g(d,c)} \sim 3.37$ eV et $E_{g(i,a)} \sim 2.47$ eV.

Des films de WO_3 , obtenus par pulvérisation RF réactive [58], par Massetti, présentent des valeurs de gap comprises entre 3.08 et 3.16 eV, obtenues pour des films de WO_3 pauvrement cristallisés et poreux à partir de la relation (2). On peut noter que nos valeurs de gap "amorphe" sont plus faibles et probablement entachées d'une forte incertitude. Les parties linéaires extrapolées sur les figures II-22 et II-23 pour déterminer les gaps d'énergie, saturent brutalement vers 3.85 eV en raison de l'absorption du substrat dans l'UV.

Par ailleurs, nous avons réalisé les mêmes mesures optiques sur un film beaucoup plus dense, c'est à dire déposé sous faible pression totale (1.5×10^{-2} mbar) et fort courant magnétron ($I=2A$). Ce film a été déposé sur un substrat en verre recouvert d'ITO (20Ω par carré) qui commence à absorber dans l'UV à 350 nm, comme on peut l'observer sur la figure II-24. A partir de ces données, des gaps directs et indirects ont été déterminés : $E_{g(d,c)} \sim 3.30$ eV et $E_{g(i,a)} \sim 2.53$ eV.

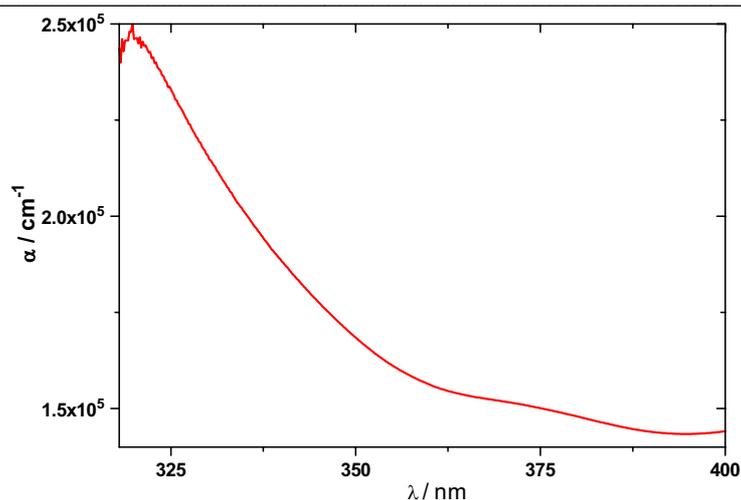


Fig. II-21 : Coefficient d'absorption α d'un film de WO_3 en fonction de la longueur d'onde.

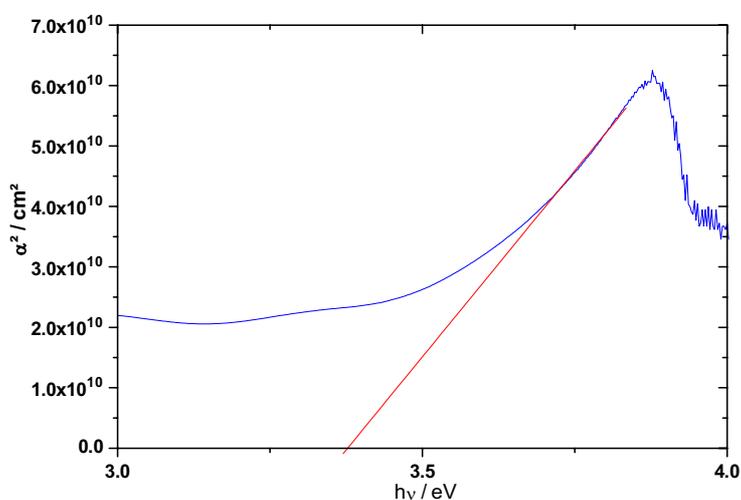


Fig. II-22 : $(\alpha)^2$ en fonction de $h\nu$ pour le spectre de la figure I. ($\beta=1/2$). L'intersection de la pente avec l'axe des abscisses permet de déterminer le gap direct.

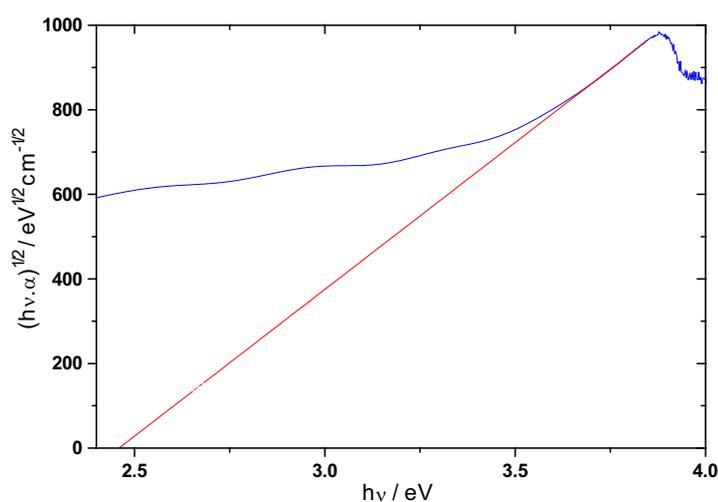


Fig. II-23 : $(h\nu \cdot \alpha)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour le spectre de la figure I. ($\beta=2$). L'intersection de la pente avec l'axe des abscisses permet de déterminer le gap indirect.

Quel que soit le substrat considéré, les gaps obtenus sont du même ordre de grandeur pour les films poreux ou denses. La morphologie des couches n'influe donc pas sur la valeur des gaps, qui est liée en fait au taux de cristallinité. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents concernant l'étude par microscopie électronique en transmission. Cette dernière n'avait pas montré de différence notable au niveau des clichés de diffraction entre les couches denses et poreuses.

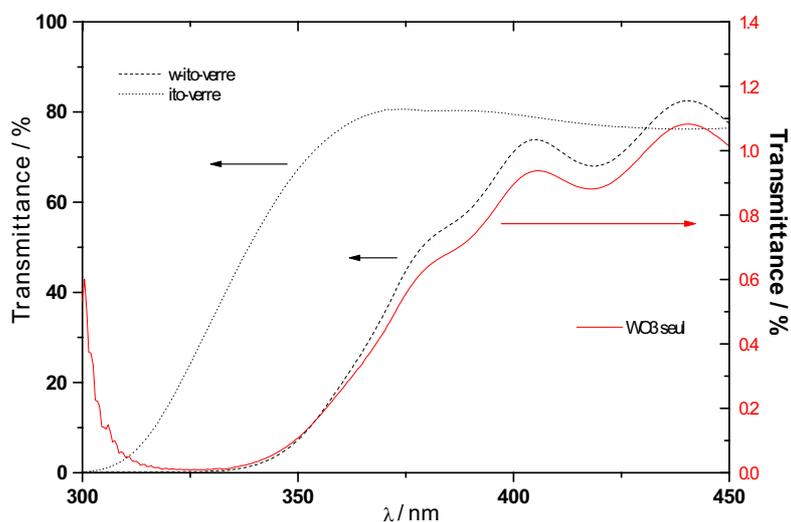


Fig. II-24 : Spectres en transmission : a) de l'empilement complet, WO_3 dense/ITO/verre, b) du substrat seul, ITO/verre et c) de la couche de WO_3 dense, obtenue en divisant la transmission obtenue en a) par la transmission obtenue en b).

La considération des deux types de transitions optiques dans notre étude résulte de la structure nanocristalline des films de WO_3 , composés de nanograins dans une matrice amorphe. Ces deux types de transitions sont illustrés sur la figure ci-dessous (Fig. II-25), issue du modèle de MOTT-CFO explicité plus en détail dans l'annexe 1.

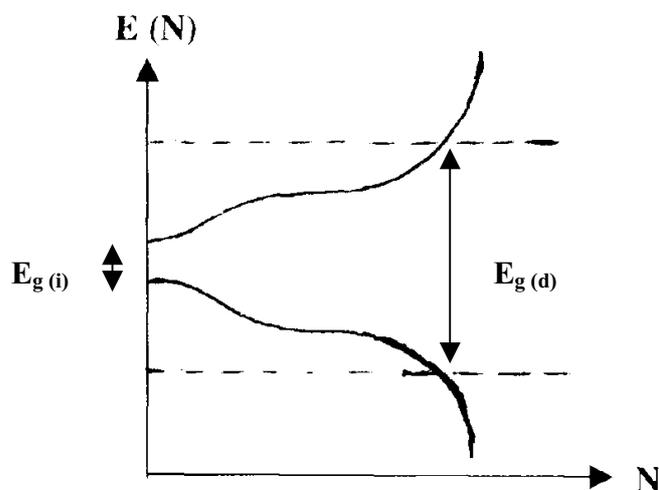


Fig. II-25 : Modèle Mott-CFO pour un semi-conducteur nanocristallin, tel que le WO_3 étudié dans ce chapitre (cf. Annexe 1).

II.5.2. Détermination des indices optiques n et k par ellipsométrie

Les indices de réfraction des films sont mesurés avec un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (Woolam, USA). Les films sont déposés sur un substrat de silicium (111).

Les indices de réfraction des films de WO_3 déposés à différentes pressions ont été mesurés à 550 nm. On note, sur la figure II-26, une diminution de l'indice optique lorsque la pression totale augmente, c'est à dire lorsque la porosité des films augmente (cf. § II-3-1). Cette diminution de l'indice est donc caractéristique d'une élévation de la porosité des films.

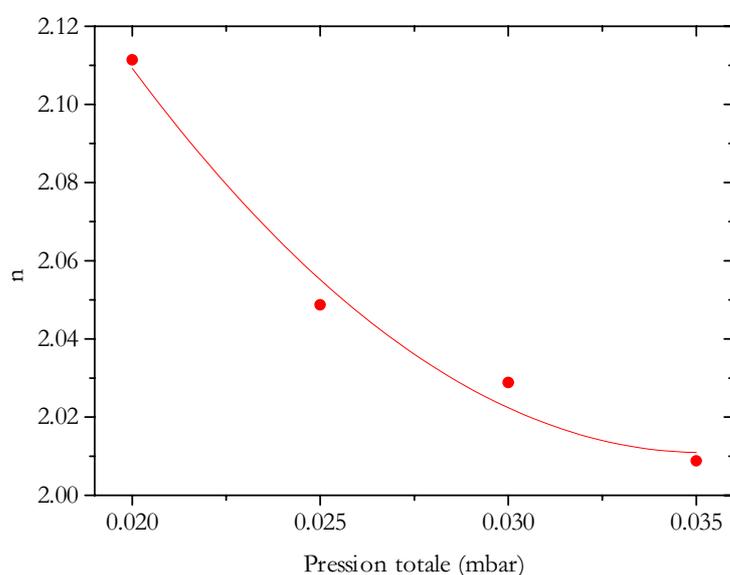


Fig. II-26 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la pression totale. 20 % d' O_2 , $I_{mag.} = 1 A$.

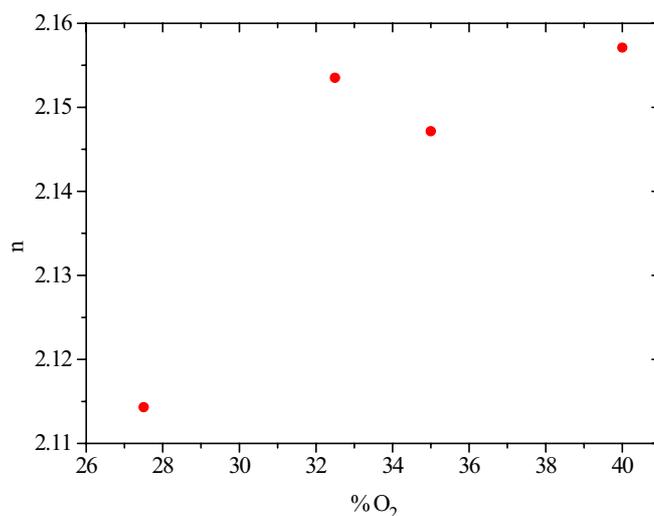


Fig. II-27 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage d'oxygène. $P_T = 3 \times 10^{-2} mbar$, $I_{mag.} = 2 A$.

La figure II-27 représente les indices à 550 nm de films déposés avec un courant magnétron de 2 A et une pression totale de 3×10^{-2} mbar en fonction du pourcentage d'oxygène. On note que ces indices sont supérieurs à ceux obtenus avec un courant magnétron de 1 A, ce qui indique une densité des films plus grande à 2 A, en accord également avec les résultats précédents (§II-3-2).

II.5.3. Efficacité optique

La variation de la densité optique correspond à la différence entre l'absorbance du film dans l'état coloré et l'absorbance dans l'état transparent.

$$\Delta DO = \text{Abs}(\text{état coloré}) - \text{Abs}(\text{état transparent})$$

La variation de densité optique en fonction de la densité de charge échangée Q ($\Delta DO = f(Q)$)

est tracée pour la première insertion. Ceci permet de calculer l'efficacité optique $\eta = \frac{\Delta DO}{\Delta Q}$ pour le premier cycle en calculant la pente de cette courbe.

La figure II-28 représente la variation de densité optique en fonction de la charge insérée d'un film de WO₃ déposé sur un substrat d'ITO/PET pour 3×10^{-2} mbar et 9 % d'oxygène. On obtient une efficacité optique de $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$.

Par contre, pour 3×10^{-2} mbar et 20 % d'oxygène, nous trouvons une efficacité optique plus élevée : $37 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, signature d'un film plus poreux. En effet, l'augmentation de la surface spécifique favorise le greffage électrochimique des ions lithium sur la surface des grains, ce qui augmente le contraste optique [59, 60]

La figure II-29 représente l'évolution de l'efficacité optique en fonction de la pression totale à 20 % d'oxygène. Les valeurs sont comprises entre 30 et $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. L'efficacité optique sur le premier cycle augmente légèrement avec la pression totale, de $31 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ à $1,5 \times 10^{-2}$ mbar à $36 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ à 10^{-2} mbar. Cette augmentation est, comme précédemment, liée à l'augmentation de porosité.

La figure II-30 représente l'efficacité optique en fonction du pourcentage d'oxygène pour une pression de 3×10^{-2} mbar. Les valeurs sont comprises entre 30 et $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Comme précédemment, la limite entre les dépôts métalliques (efficacité optique nulle) et les dépôts d'oxydes à propriétés électrochromes est marquée par une valeur seuil de pourcentage d'oxygène égale à 7 %.

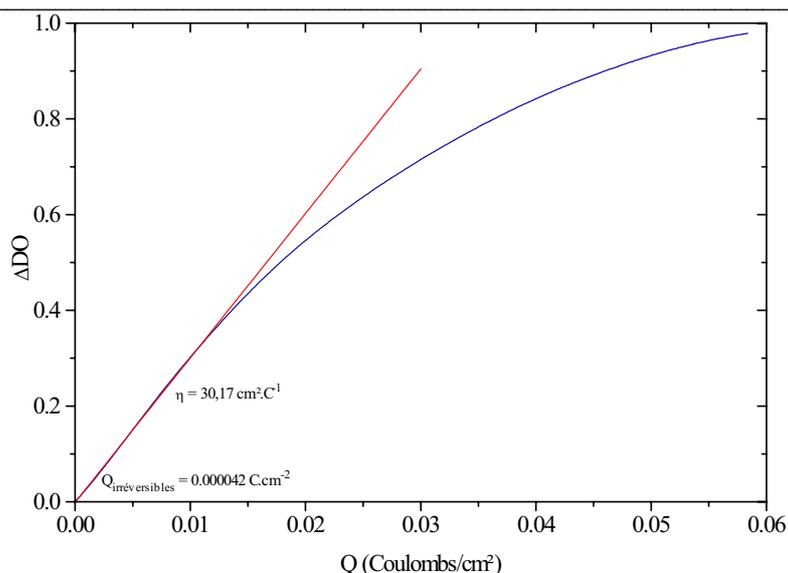


Fig. II-28 : Variation de la densité optique en fonction de la charge échangée lors du premier cycle pour un film déposé à 3×10^{-2} mbar, 9 % d' O_2 et $I_{mag.} = 1 \text{ A}$.

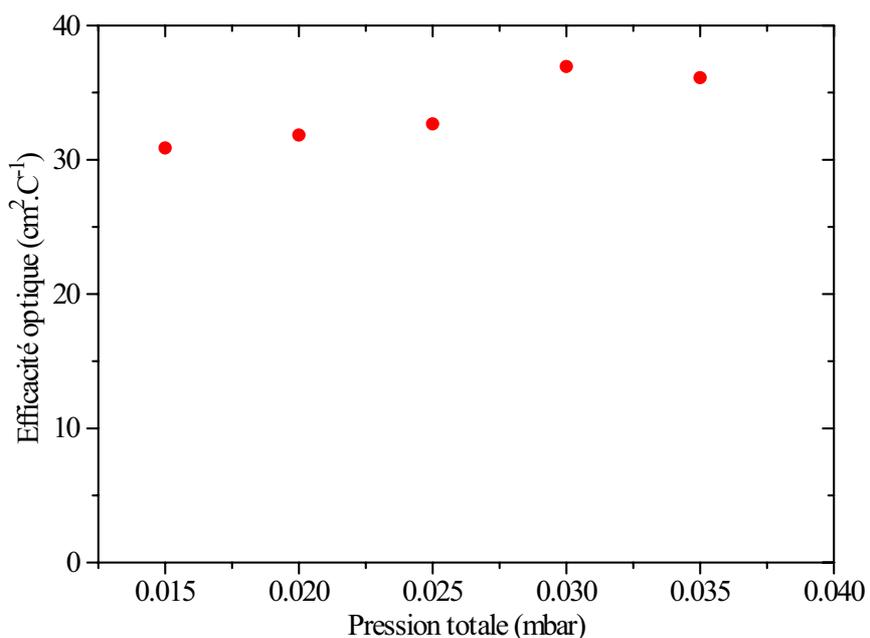


Fig. II-29 : Evolution de l'efficacité optique, η , en fonction de la pression totale dans le gaz de pulvérisation. (η est mesurée lors du 1^o cycle de coloration/décoloration).

De plus, pour des pressions de dépôt inférieures à 3×10^{-2} mbar, on retrouve que les propriétés électrochromes se dégradent au cours du cyclage, ce qui entraîne une diminution notable de l'efficacité optique. En revanche, les films déposés à haute pression présentent l'efficacité optique la plus forte et la plus réversible.

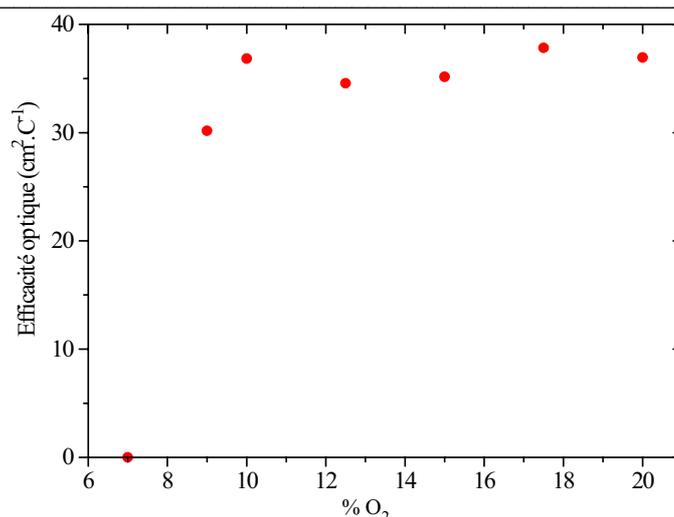


Fig. II-30 : Evolution de l'efficacité optique, η , en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

II.6. Etude Raman

Cette étude a été menée par Bénédicte et Frédéric Montigny à l'Université François Rabelais de Tours. Un film de WO_3 déposé sur un substrat de verre recouvert d'aluminium a été inséré électrochimiquement par voltampérométrie cyclique à 5 mV/s face à une feuille de lithium dans un électrolyte molaire de $LiClO_4$ -PC. La cellule hermétique en quartz a été placée dans le spectromètre et les mesures Raman ont été effectuées in-situ. Ces spectres ont été obtenus sur un appareil Brüker RFS-100 après 100 scans. La puissance du faisceau était de 100 mW et sa longueur d'onde correspondait à celle d'un ND-YAG. Le cyclage a été arrêté en réduction lorsque le courant devenait égal à zéro après 2 V, 1.7 V et 1.6 V par rapport au lithium, ce qui correspond à des taux de chargement, respectivement de 45, 56 et 82 $mC.cm^{-2}$. Les spectres Raman du film après dépôt et après oxydation à 3.9 V ont aussi été réalisés et sont reportés sur la figure II-31.

L'intensité des pics entre 600 et 1200 cm^{-1} diminue globalement lorsqu'on insère du lithium. Lors de l'oxydation l'intensité des pics augmente, mais elle ne revient pas exactement égale à sa valeur avant insertion.

Une étude Raman de films amorphes ou/et nanocristallins de WO_3 , déposés par évaporation ou pulvérisation, a été réalisé par de nombreux auteurs, citons à titre d'exemple les travaux de Se-Hee Lee [61], de J-L Paul et J-C Lassègues [62]. Les films après dépôt présentent deux pics à 770 cm^{-1} et 950 cm^{-1} dus, respectivement aux vibrations des liaisons $W^{6+}-O$ et $W^{6+}=O$. Une étude vibrationnelle de phases cristallines (monoclinique et hexagonale), anhydres ou hydratées, de WO_3 en poudres [63] indique la présence de pics à

807 et 715 cm^{-1} . Ces derniers sont attribués à des vibrations de liaisons de type O-W-O dans le WO_3 monoclinique.

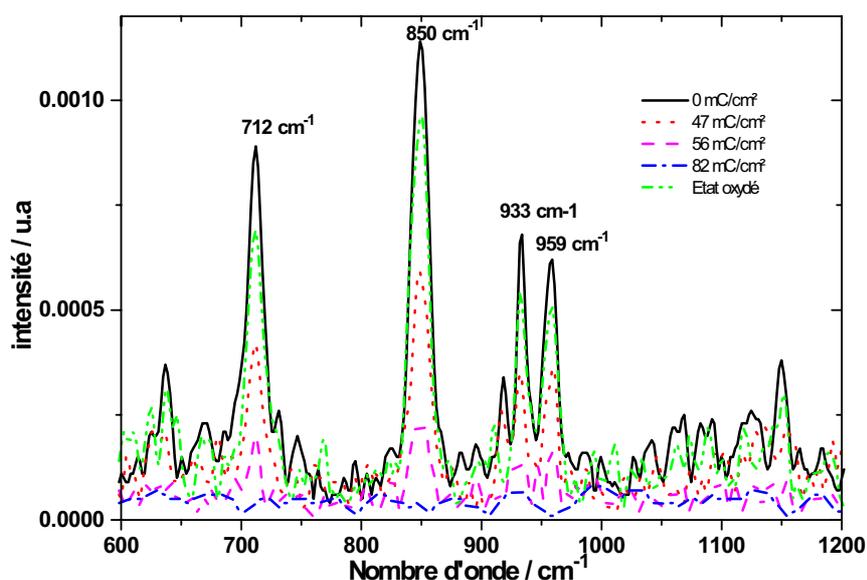


Fig II-31 : Spectres Raman d'un film de WO_3 à différents taux d'intercalation.

Les pics que nous obtenons dans cette étude apparaissent à 712, 850, 933 et 959 cm^{-1} . En regard des données bibliographiques énoncées ci-dessus, ces pics peuvent être attribués à différentes liaisons du W^{6+} . Le doublet à 933 et 959 cm^{-1} pourrait correspondre à la liaison $W^{6+}=O$ dans la phase amorphe. Par contre le pic attribué à $W^{6+}-O$ dans la même phase n'apparaît pas dans cette étude. Les deux pics observés à 712 et 850 cm^{-1} pourraient correspondre à la liaison $W^{6+}-O$ dans une phase cristalline monoclinique.

On obtient, comme lors de l'étude des gaps d'énergie, un résultat qui traduit le caractère nanocristallin des couches de WO_3 , alliant les caractéristiques cristallines à celles de matériau amorphe.

II.7. Etude par XPS

Cette étude a été menée avec le concours de Christine Labrugère à l'ICMCB de Bordeaux. Un dépôt de WO_3 sur ITO60/PET a été effectué à 3×10^{-2} mbar, 17,5 % d'oxygène et 1 A de courant magnétron. Cinq échantillons de ce film ont été chargés électrochimiquement en lithium à partir d'une solution de 0,5 M de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène et ont été analysés par XPS. Les différentes quantités de charges insérées sont indiquées dans le tableau II-4.

échantillon	Q insérées (mC/cm ²)
Brut	0
WO ₃ inséré min.	11,1
WO ₃ inséré intermédiaire	22,3
WO ₃ inséré max.	51,9
WO ₃ décoloré	-

Tableau II-4 : Taux de lithium dans les films de WO_3 . L'échantillon noté "brut" se trouve dans l'état après-dépôt. L'échantillon référencé "WO₃ décoloré" a été inséré en lithium jusqu'à un taux de $x = 0,3$ puis décoloré.

De la poudre jaune de WO_3 cristalline (réf.) a servi de référence pour étalonner les pics du tungstène. Le pic attribué à $W4f_{5/2}$ est à une énergie de 35,6 eV.

L'analyse de surface de certains échantillons a révélé la présence de certaines impuretés (C, Si, Na). Ces dernières pouvant créer des liaisons avec l'oxygène, il devient difficile de déterminer les divers degrés d'oxydation de l'oxygène en surface ; néanmoins ceux du W en surface l'ont été.

Les résultats présentés concernent, essentiellement, une analyse de surface, car il est apparu sur plusieurs échantillons que le décapage ionique, qui permet d'obtenir un profil en profondeur, entraînait une réduction du tungstène W^{6+} en tungstène métallique.

Dans l'état brut de dépôt, on observe seulement les pics attribués au W^{6+} à 35,6 eV et 37,79 eV (Fig. II-32). Au fur et à mesure de la coloration, on relève 2 jeux de pics attribués au degré W^{5+} à des énergies de 33.4 eV et 35.5 eV et à 34.3 eV et 36.5 eV (Fig. II-33 et II-34). Dans l'échantillon décoloré, les pics attribués à ce degré d'oxydation ont disparu (Fig. II-35), ce qui prouve la réversibilité de l'intercalation du lithium dans nos couches. Ces échantillons ont subi un décapage ionique de même durée (donc sur une même épaisseur) et il apparaît que le premier couple de pics est de plus en plus prononcé lorsqu'on augmente le taux de lithium inséré. Les centres colorés sont donc attribués à la présence du W^{5+} .

Curieusement, l'intensité du deuxième jeu de pics n'augmente pas avec le taux d'intercalation. Une hypothèse vraisemblable consisterait à imputer les pics observés dans l'échantillon peu inséré à des liaisons de surface, d'énergie différente des pics supplémentaires observés avec l'échantillon fortement inséré. Cette hypothèse est en accord avec un modèle électrochimique récemment proposé, qui fait intervenir les liaisons de surface lors des premiers stades d'insertion.

Le tableau II-5 récapitule les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des pics attribués au W^{6+} :

échantillon	FWHM
référence	0,90
Brut	0,97
WO_3 dopé min.	1,31
WO_3 dopé max.	1,01
WO_3 décoloré	0,95

Tableau II.5 : Résultats des expériences XPS concernant le pic $W4f_{5/2}$ du tungstène.

Les largeurs à mi-hauteur des pics du doublet attribué au W^{6+} sont plus importantes que celles concernant la référence. Cela indique que nos films de WO_3 sont légèrement plus désordonnés que le WO_3 cristallin en poudre.

Il apparaît que pour de faibles taux d'insertion du lithium, on amorphise la structure puisque la largeur à mi-hauteur augmente de manière importante (35 %). Un taux de lithium de plus en plus important mène à une "recristallisation" de nos couches. On pourrait supposer qu'au début de l'insertion, le lithium entoure préférentiellement les grains par greffage sur les liaisons pendantes, augmentant l'amorphisation des nanograins (interaction cœur-surface). Pour des taux d'insertion plus importants, le volume des nanograins augmenterait, entraînant leur recouvrement, ce qui générerait un effet général de "recristallisation".

Après la décoloration, la valeur de largeur à mi-hauteur redevient presque égale à celle de l'échantillon brut. Cela indique qu'il n'y a pas eu de changement de structure au cours du premier cycle.

Il apparaît, dans l'échantillon très fortement dopé, que coexistent trois degrés d'oxydation du tungstène, à savoir $6+$, $5+$ et $4+$. On sait, d'une part par des mesures au MET, et d'autre part par les résultats ci-dessus, que ces couches sont nanocristallines. On peut alors supposer, qu'il existe à la surface de la couche des lacunes en oxygène au niveau de la surface des cristallites et cela doit induire une restructuration de l'octaèdre vers un site de coordination plus faible. Ce dernier point a déjà été constaté sur d'autres composés constitués de cristallites de petites tailles [64, 65]. La présence de sites de coordination tétraédrique coexistant avec des sites de coordination octaédrique pourrait expliquer la présence de degré d'oxydation W^{4+} et W^{6+} .

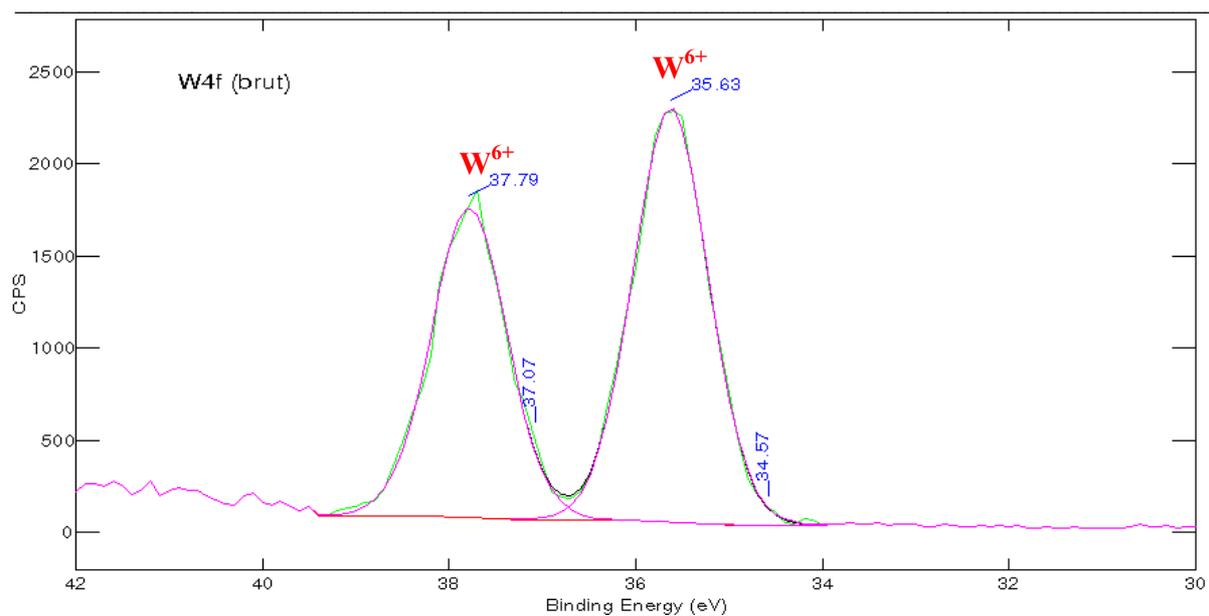


Fig. II-32 : Analyse par XPS d'un échantillon de WO_3 après dépôt.
Pics attribués aux niveaux énergétiques $4f_{5/2}$ du tungstène.

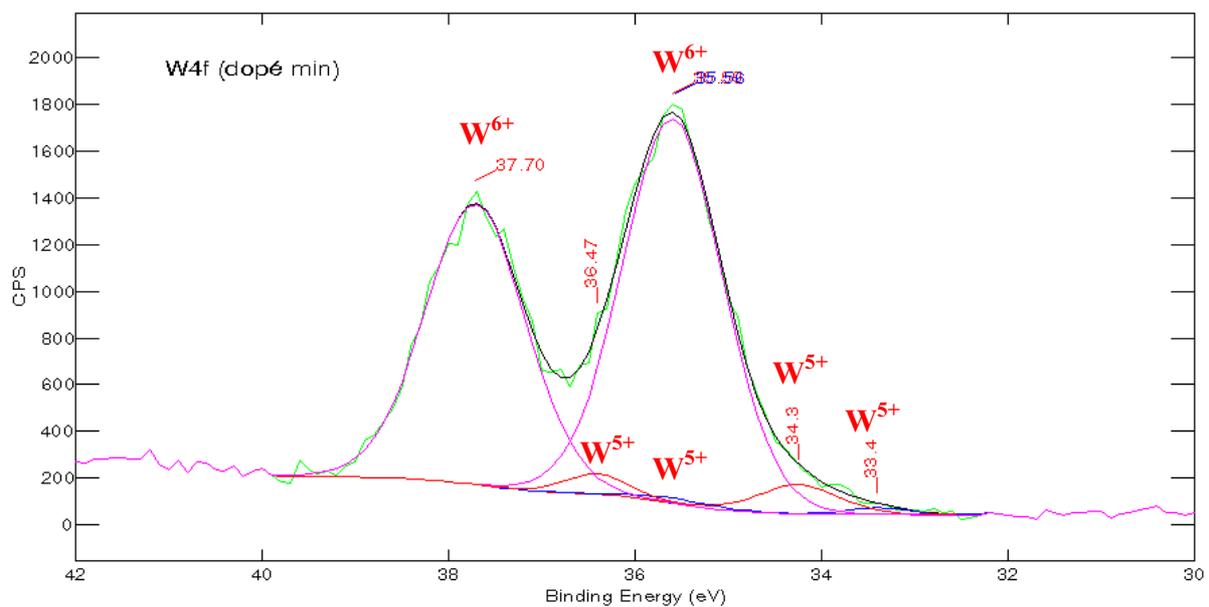


Fig. II-33: Analyse par XPS d'un échantillon de WO_3 dopé en ions lithium «dopé min.».
Pics attribués aux niveaux énergétiques $4f_{5/2}$ du tungstène.

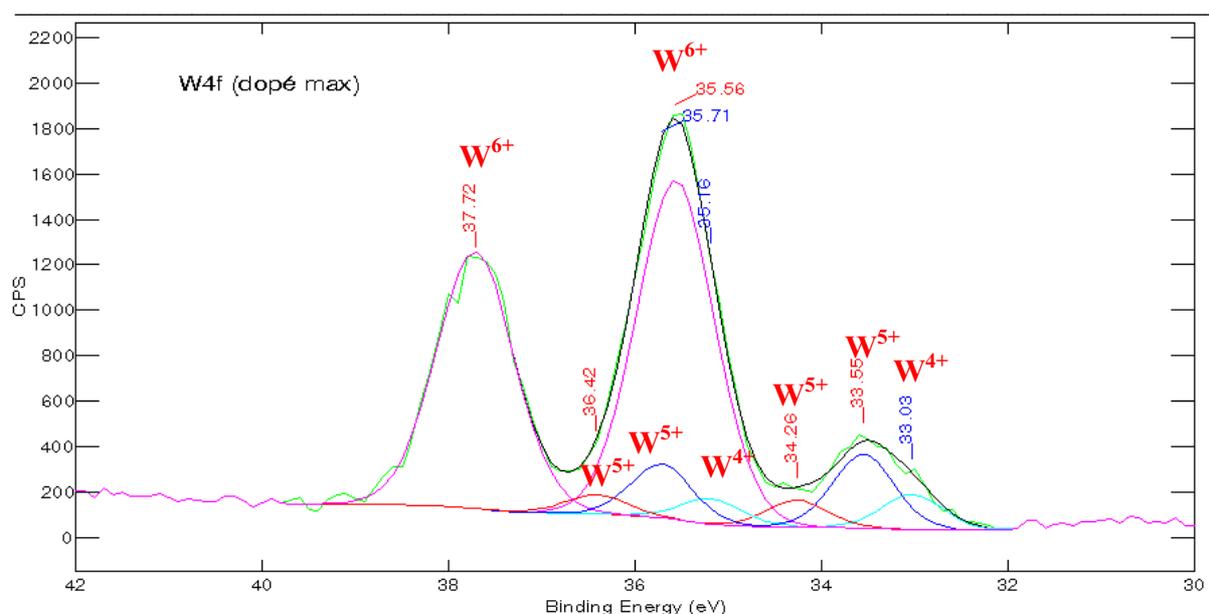


Fig. II-34 : Analyse par XPS d'un échantillon de WO_3 dopé en ions lithium «dopé max.». Pics attribués aux niveaux énergétiques $4f_{5/2}$ du tungstène.

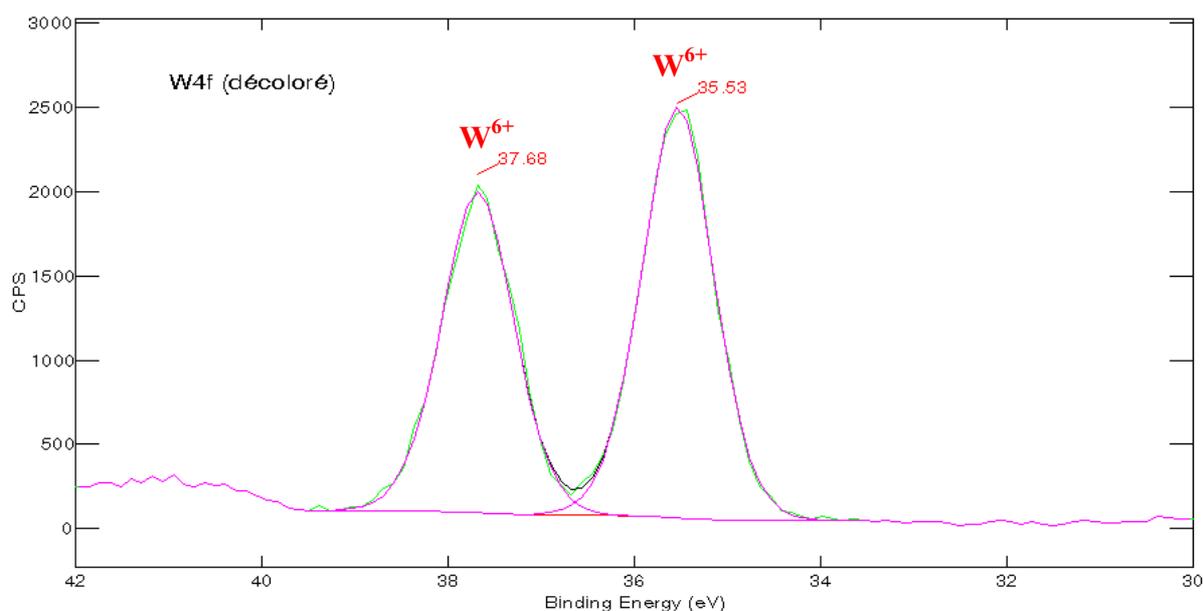


Fig. II-35 : Analyse par XPS d'un échantillon de WO_3 dans l'état «décoloré». Pics attribués aux niveaux énergétiques $4f_{5/2}$ du tungstène.

II.8. Conclusion

Ces résultats montrent que nos films pulvérisés à forte pression totale, c'est-à-dire comprise entre 3 et 3.5×10^{-2} mbar, présentent une structure colonnaire entourée par un réseau de vides intercolonnaires. Ils sont optiquement réversibles et présentent les plus fortes efficacités optiques, les plus courts temps de coloration et de décoloration ainsi que le plus faible indice optique. Contrairement à cela, les films déposés à faible pression, c'est-à-dire

inférieure à 3×10^{-2} mbar, présentent un fort indice de réfraction en accord avec la structure dense révélée par les photos MET. Ces résultats morphologiques sont en accord avec la référence [49] qui étudiait la corrélation entre les propriétés électrochimiques et la structure de films de WO₃ déposés par pulvérisation RF dans une atmosphère réactive.

Bien qu'optiquement réversible, on observe aussi que la première insertion n'est pas électrochimiquement réversible à cause du piégeage irréversible des ions lithium par les ions oxygène interstitiels inhérents à notre technique de dépôt. Lors des cyclages électrochimiques suivants, l'échange de charges devient réversible. L'analyse par XPS aurait permis de différencier pour la première fois les sites d'insertion de surface (greffage) des sites d'intercalation.

L'obtention de couches avec de bonnes propriétés électrochromes reste un compromis entre le réglage de la vitesse de dépôt, du pourcentage d'oxygène et de la pression totale. Afin d'élaborer des dispositifs électrochromes, l'étude de matériaux de contre-électrode, LiNiO₂ et V₂O₅, a été effectuée et est présentée dans les deux chapitres suivants.

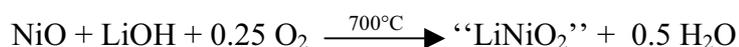
Chapitre III : Etude de couches minces de LiNiO₂

III.1. Rappels bibliographiques

Les oxydes de nickel lithiés microcristallins sont connus et étudiés depuis longtemps pour leur application comme matériaux de cathode dans les batteries au lithium, car ils présentent une grande stabilité électrochimique sur une plage de potentiel supérieure à de 2 V. Par ailleurs, ces oxydes possèdent à l'état de films minces nanocristallins des propriétés optiques intéressantes puisqu'ils peuvent moduler leur transmission entre l'état transparent et l'état coloré marron foncé, ce qui rend possible leur utilisation dans des applications électrochromes. Semi-conducteurs de type p, ils sont à coloration anodique, c'est à dire qu'ils deviennent transparents lors de l'insertion des ions lithium et se colorent lors de leur désinsertion [66, 67]. Les modèles d'insertion obéissent au modèle électrochimique proposé en annexe 1 [68].

Goodenough et al [69] ont été les premiers à étudier les phases Li_xNi_{1-y}O. Lorsque y<0.3, on obtient une solution solide substituée avec une structure cubique de type NiO [70]. Pour y>0.3, [71, 72] le composé est lamellaire, constitué de couches alternées de lithium et de nickel se partageant les sites octaédriques d'un réseau d'oxyde de type cubique [73-75]. Les oxydes de nickel lithiés utilisés habituellement dans les batteries au lithium possèdent une telle structure lamellaire. Cette forme hexagonale est parfois notée Li_xNi_{2-2y}O₂ ou Li_xNiO₂ (0<x<1). Le composé LiNiO₂ présente un changement de phase irréversible de la phase hexagonale à la phase cubique à 720°C lorsqu'on effectue un traitement thermique à l'air [73].

La synthèse du composé stoechiométrique LiNiO₂ s'avère délicate et ne peut s'effectuer par le simple traitement thermique d'un mélange de Li₂CO₃ et Ni₂CO₃, comme pour l'élaboration d'oxydes de cobalt lithiés. Un brevet déposé par SAFT [76, 77] décrit un traitement thermique sec d'un mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium suivant la réaction :



En fait, cette dernière synthèse, comme d'autres, fournit un composé non stoechiométrique déficitaire en lithium, de formule Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂, où le nickel en excès se

substituée au lithium. Une méthode de synthèse permettant de minimiser ce problème est de mélanger des poudres de NiO et de Li₂O en les portant à 800°C [78]. Le composé ainsi obtenu, Li_xNiO₂, présente un faible mélange des cations, un faible déficit en lithium (i.e. $x \cong 1$) et une structure rhomboédrique.

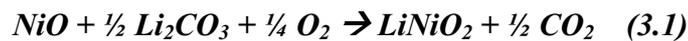
Les oxydes doubles de nickel et de lithium ont été déposés en couches minces en utilisant diverses techniques. Parmi celles-ci on peut citer la pulvérisation réactive magnétron RF [79, 80] [81] ou des techniques sol-gel [75]. C'est ainsi, par exemple, qu'en partant d'un composé lamellaire Li_xNiO₂ de structure rhomboédrique, on obtient par ablation laser ou pulvérisation cathodique, des films nanocristallins Li_xNi_{1-x}O ($0 < x < 1$) de structure cubique ; pour $x=0.5$, les propriétés électrochromes des films s'avèrent être très intéressantes [81].

Une autre méthode pour produire des films d'oxyde de nickel lithié consiste à utiliser des films de NiO, produits par pulvérisation, et à leur faire subir un formatage électrochimique [82].

III.2. Optimisation des paramètres de dépôt

III.2.1. Elaboration de la cible

La cible utilisée pour déposer les couches minces de "LiNiO₂" a été élaborée au CEA/Le Ripault par Mr Bruno PINTAULT, au laboratoire R2C/LCCA, à partir d'un mélange de poudre de carbonate de lithium (Li₂CO₃, Alfa Aesar 99.999%) et d'oxyde de nickel (NiO, Cerac 99.995%). Les poudres de départ sont mélangées dans des proportions adaptées pour respecter la stoechiométrie selon l'équation :



Afin d'obtenir au final 1000 g de LiNiO₂, 378.41 g de Li₂CO₃ et 765.04 g de NiO sont mélangés avec 2 % en masse d'une solution à 10 % d'alcool polyvinylique (APV). Cette dernière permet d'augmenter la tenue mécanique de la pièce. La barbotine est mélangée une nuit avant d'être séchée 24 heures à 70° puis criblée au travers d'un tamis de maille 400 µm.

Le mélange est conditionné sous vide dans une enveloppe en latex de diamètre 120 mm avant de subir une compression isostatique à froid à 100 MPa. Cette pression permet de conserver une porosité suffisamment importante pour faciliter la décarbonatation. Les pièces ont été élaborées par une technique de frittage réactif, c'est à dire que le traitement thermique est effectué après la mise en forme par compression. La pièce est ensuite placée dans un four sur un lit de billes d'alumine de diamètre 5 mm. Le traitement thermique est effectué sous oxygène à 850°C pendant 12 heures dans une première étape et à 900°C pendant 6 heures

dans une deuxième étape. La pièce massive après frittage a un diamètre proche de 90 mm et une épaisseur 30 mm. En sortie, la perte de masse de la pièce est estimée à 11.5% de la masse avant frittage. Cette perte de masse est proche des 12.5 % qui est la valeur théorique que nous pouvons déduire de l'équation (3.1). La masse volumique de la pièce est de l'ordre de 3.8 g.cm⁻³, soit 79.5 % de la masse volumique théorique (4.78 g.cm⁻³) de LiNiO₂ (fiche JCPDS n°74-0919 de LiNiO₂). Cette pièce a été usinée afin d'obtenir deux cibles de 75 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur.

Une analyse aux rayons X détecte la présence de la phase Li_{0.4}Ni_{1.6}O₂ et la trace de carbonate de lithium (Li₂CO₃). Une analyse élémentaire de cette même cible par ICP-AES et FAAS fournit la composition suivante : Li_{0.63}NiO_{2.04}. On observe donc un net déficit en lithium et un excès d'oxygène par rapport à la phase souhaitée initialement. Cette cible a néanmoins été utilisée pour réaliser les dépôts et nous continuerons, par commodité d'écriture, à désigner la composition de la cible par l'expression "LiNiO₂".

III.2.2. Optimisation des paramètres de dépôt

Les couches minces de "LiNiO₂" ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé (Annexe 2), dans un plasma d'argon et d'oxygène. Certains paramètres, explicités dans le tableau III-1, sont restés constants, sauf le pourcentage d'oxygène qui a varié de 0 à 100 %. La puissance variait entre 240 et 280 W.

Pression totale	0.03 mbar
Courant du magnétron	1 A
Distance cible-substrat	90 mm
Fréquence du pulse	20 kHz
Temps d'inversion du pulse	5 μs
Pourcentage de tension inversée	10 %

Tableau III-1 : Paramètres de dépôt constants lors de l'étude.

En se basant sur l'optimisation des paramètres de dépôt établi lors de l'étude de WO₃, la même pression totale optimale, 0.03 mbar, a été conservée, afin d'obtenir une couche poreuse facilitant l'insertion et la désinsertion des ions lithium.

La figure III-1 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. On observe une diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Cette même évolution avait été constatée lors de l'étude des couches minces de WO₃ et s'explique par une modification structurale de la cible qui diminue le rendement de pulvérisation.

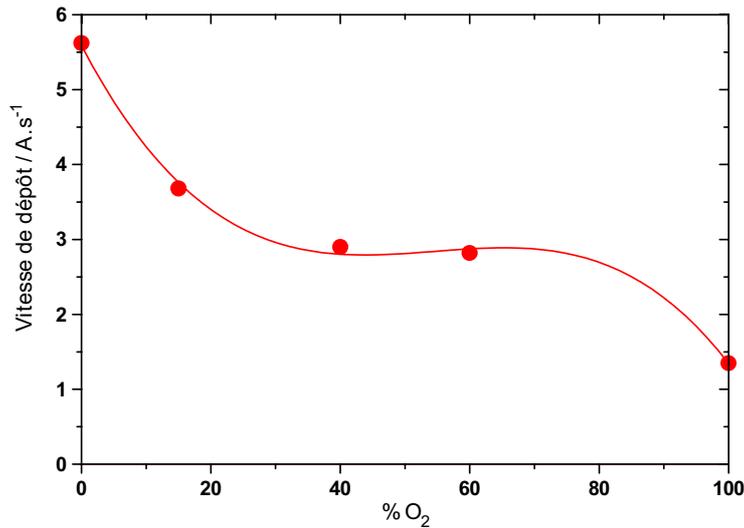


Fig. III-1 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

III.3. Morphologie et composition

III.3.1. Morphologie et structure

La fig. III-2 présente une image en champ clair en microscopie électronique en transmission d'une couche de LiNiO_2 , déposée sur ITO/PET, prise de profil. Ce film, d'environ 100 nm d'épaisseur, a été déposé à $3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 1 A de courant magnétron et 40 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. La croissance de cette couche s'est produite de manière colonnaire. Nous mesurons un angle de $110\text{-}120^\circ$, plus ou moins régulier, entre le substrat et les axes des colonnes. Une porosité intercolonnaire inférieure au nanomètre est présente dans la couche, plus fine que celle obtenue dans les couches de WO_3 .

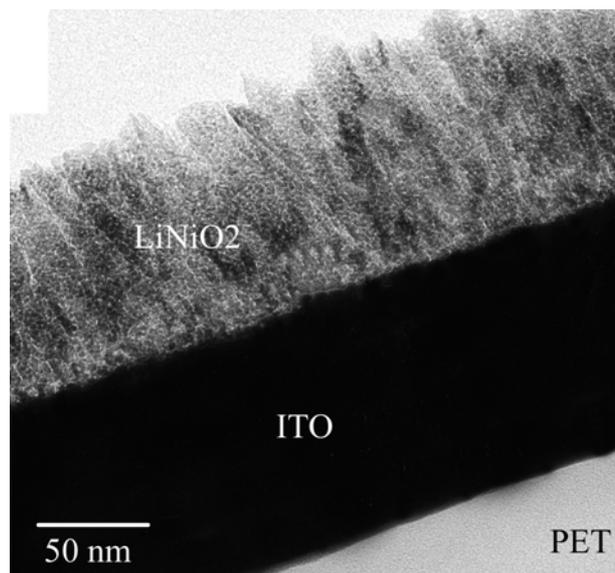


Fig. III-2 : Image en fond clair au MET d'une couche de LiNiO_2 sur ITO et PET.

Une analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) nous a permis d'observer la répartition du nickel et de l'oxygène (Fig. III-3). Il s'avère que ces deux éléments sont répartis de manière homogène sur la couche et qu'aucune diffusion de ces éléments dans la couche d'ITO n'est constatée. Le lithium ne peut pas être détecté par cette technique d'analyse car ses raies caractéristiques sont de trop faibles énergies. La composition exacte de la couche ne peut donc être déterminée dans ce cas.

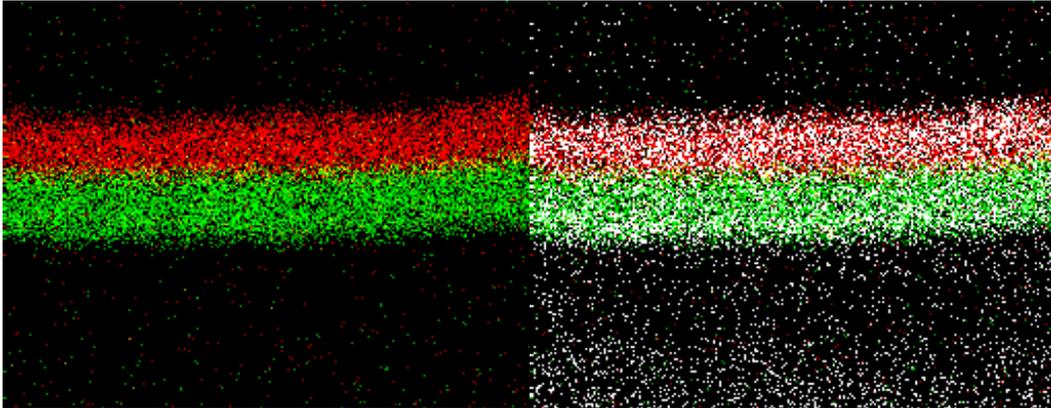
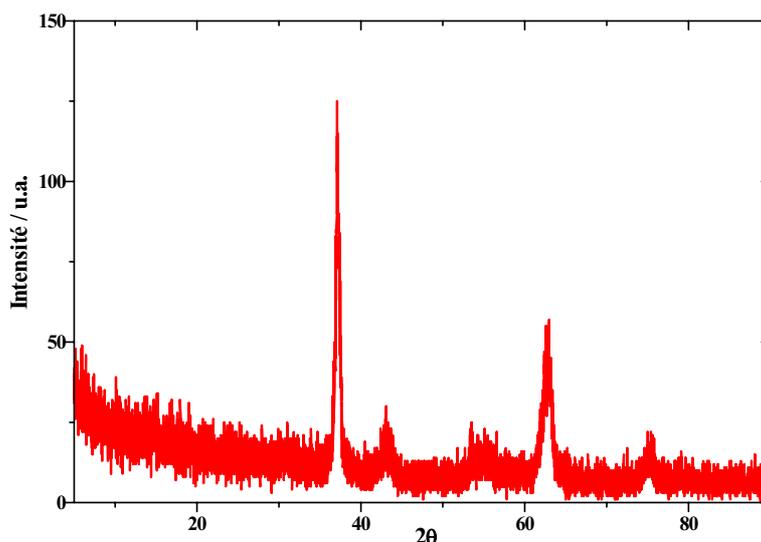


Fig. III-3 : Cartographie EDS d'une couche de LiNiO_2 déposée sur ITO et PET. En rouge, le nickel ; en vert, l'indium et en blanc l'oxygène.

Une couche de " LiNiO_2 " est déposée sur un substrat de silicium monocristallin, d'orientation (111) avec 40 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation, 0.03 mbar de pression totale et 1 A de courant magnétron. Un diagramme, obtenu par diffraction des rayons X sur cette couche, est représenté sur la figure III-4. Il peut être indexé par la fiche calculée PDF n°73-1523 relative à une structure de type NiO cubique. La composition d'oxyde mixte lithium nickel de symétrie cubique, qui peut indexer au mieux le diagramme est celle de la fiche n°81-0095 correspondant à une stoechiométrie $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$. Même si la stoechiométrie réelle ne correspond pas nécessairement à celle de la fiche précédente comme nous le verrons ci-dessous, la composition est déficitaire en lithium, étant donné qu'il n'existe pas de fiche de stoechiométrie LiNiO_2 pour cette structure cubique. Le tableau III-2 reporte les caractéristiques cristallographiques des 4 pics les plus intenses des composés précités dans ce paragraphe.

Fig. III-4 : Diagramme de diffraction correspondant à un dépôt de 'LiNiO₂'.

Système	Li _{0.4} Ni _{1.6} O ₂ (81-0095)		NiO(73-1523)		LiNiO ₂ (74-0919)	
	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)
	Cubique		Cubique		Rhomboédrique	
Intensités décroissantes ↓	2.0700	43.69	2.09	43.25	4.73	18.74
	2.3902	37.60	2.41	37.23	2.04	44.38
	1.4637	63.51	1.48	62.83	2.45	36.57
	1.2482	76.21	1.26	75.35	1.44	64.73

Tableau III-2 : Résumé des fiches JCPDS de Li_{0.4}Ni_{1.6}O₂, NiO et LiNiO₂.

La taille des cristallites a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic d'intensité maximale en utilisant la formule de Scherrer. Elle est de l'ordre de 10 nm.

III.3.2. Composition et densité

La composition de différents échantillons a été déterminée : par RBS pour le dosage du Ni et de l'oxygène et par analyse nucléaire pour le dosage du lithium. Toutes ces analyses ont été réalisées à Jussieu, par Yann Vickridge. Les compositions déterminées sont reportées dans le tableau III-3.

Référence	% O ₂	Composition
LiNiO ₂ -a	0	Li _{0.46} Ni O _{1.88}
LiNiO ₂ -b	40	Li _{0.67} Ni O _{2.25}
LiNiO ₂ -c	100	Li _{0.52} Ni O _{2.09}

Tableau III-3 : Composition des couches minces en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

On observe comme dans la cible un déficit en lithium. De plus, pour deux compositions, la proportion d'oxygène est supérieure à celle attendue. Cet oxygène en excès peut réagir avec le lithium inséré électrochimiquement et former de manière irréversible du Li₂O ou du LiOH [50, 51]. La formation de ces composés peut expliquer la présence des charges irréversibles observées lors du premier cycle électrochimique, comme nous le verrons plus loin (§ III-4).

Des analyses en réflectométrie rasante des rayons RX ont été effectuées par François Guillet, ingénieur au CEA / Le Ripault. Les densités des couches minces sont reportées dans le tableau III-4 et sont associées à une incertitude maximale de l'ordre de plus ou moins 0.1 g/cm⁻³. Les épaisseurs sont estimées à 5 nm près.

Référence	% O ₂	Epaisseur mesurée par profilométrie (nm)	Epaisseur déterminée par réflectométrie (nm)	Densité (g.cm ⁻³)
LiNiO ₂ -a	0	260	280	5.1
LiNiO ₂ -d	15	120	130	4.2
LiNiO ₂ -b	40	130	130	4.4
LiNiO ₂ -e	60	150	135	4.4
LiNiO ₂ -c	100	88	100	4.4

Tableau III.4: Densité des couches minces de LiNiO₂ et comparaison des épaisseurs obtenues par réflectométrie rasante et profilométrie.

Les valeurs de densité obtenues (à plus ou moins 0.1 g.cm⁻³ près) varient entre 4.2 et 5.1 g.cm⁻³. On constate que l'ajout d'oxygène, de 0 à 15 %, dans le gaz de pulvérisation diminue la densité de la couche et la rend donc plus poreuse. Les densités de NiO (6.79 g.cm⁻³) et de l'oxyde de nickel lithié Li_{0.4}Ni_{1.6}O₂ (6.02 g.cm⁻³) [11] comparées aux densités plus faibles obtenues ici démontreraient une certaine porosité dans nos couches. Rappelons en effet que les couches présentent une morphologie colonnaire, mais avec des vides intercolonnaires de plus petite taille que ceux obtenus dans les couches de WO₃ (Fig. III-2).

III.3.3. Etude par XPS : Profil de concentration et degré d'oxydation moyen du nickel.

Des analyses par XPS ont été réalisées sur des films de LiNiO₂ déposés avec 40 % d'oxygène, par Christine LABRUGERE, à l'Institut de Chimie de la Matière de Bordeaux. Un profil de concentration en profondeur a été réalisé (Fig. III-5). Mise à part une couche de pollution de carbone en surface, les trois éléments (Li, Ni, O) se répartissent d'une manière relativement homogène dans la couche, en accord avec les analyses EDS

précédemment citées. Un comportement analogue est observé pour des films déposés avec d'autres pourcentages d'oxygène.

Le rapport des concentrations atomiques, O/Ni ou O/Li est supérieur à 2, ce qui est sensiblement en accord avec la composition reportée dans le Tableau III-3.

Par ailleurs le degré d'oxydation moyen du nickel, déterminé par XPS (Fig. III-6) est légèrement inférieur à 3. Ces deux derniers point confirment la présence d'oxygène en excès précédemment mentionnée (un degré d'oxydation théorique supérieur à 3.3 pour le nickel serait en effet calculé à partir des compositions reportées dans le tableau III-3, en considérant que tous les oxygènes seraient des oxygènes de structure au degré d'oxydation O^{2-}).

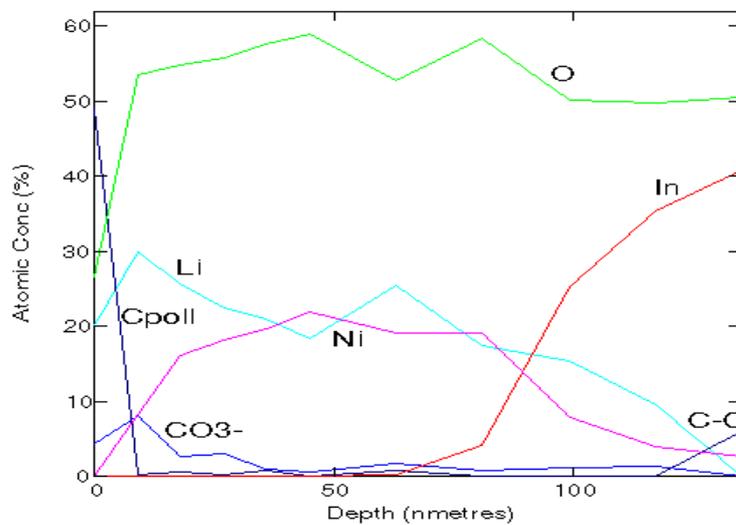


Fig. III.5 : Profil de concentration en profondeur d'une couche de LiNiO_2 , de 100 nm d'épaisseur, déposée avec 40 % d' O_2 .

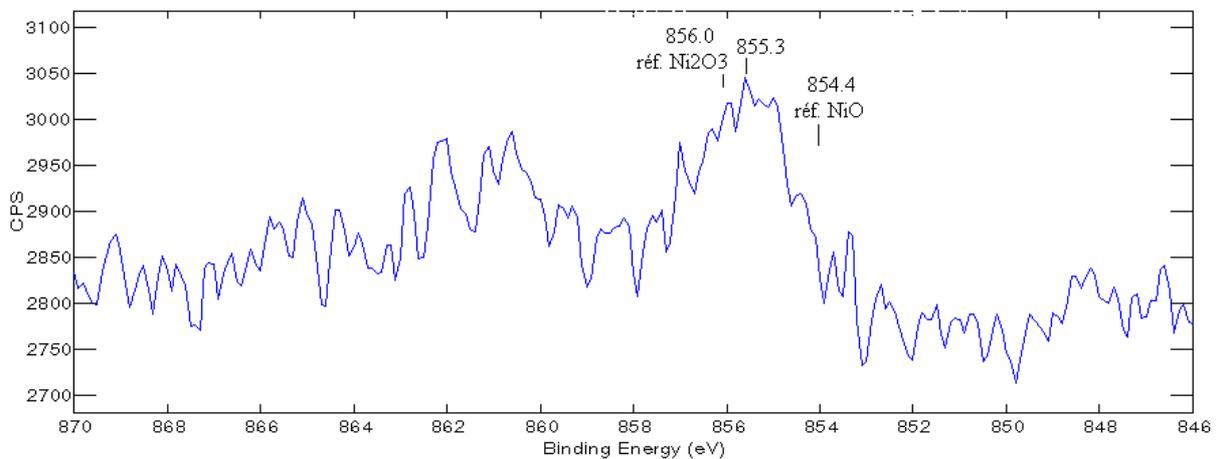


Fig. III.6 : Analyse par XPS d'une couche de LiNiO_2 déposée avec 40 % d' O_2 . Pics attribués aux niveaux énergétiques du nickel

III.4. Electrochimie

Les expériences ont été réalisées en atmosphère inerte, sous argon, soit directement dans une boîte à gants ($\text{H}_2\text{O} < 5$ ppm) pour les mesures qui ne nécessitaient pas de couplage avec les mesures optiques ou dans une cellule hermétique remplie en boîte à gants et installée dans un spectrophotomètre. Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant une feuille de lithium comme contre-électrode et référence. La plage de potentiel utilisée est comprise entre 1.5 V et 4 V vs Li afin d'éviter la décomposition de l'électrolyte, constitué d'une solution molaire de LiClO_4 dans du carbonate de propylène. Sauf indication contraire, les couches minces de LiNiO_2 sont déposées sur des films de PET (175 μm d'épaisseur) recouverts d'ITO (60 Ω/\square).

III.4.1. Voltampérométrie cyclique : Cyclabilité et contraste optique

La figure III-7 représente l'évolution du potentiel d'équilibre des films après dépôt en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. L'ajout d'oxygène augmente le potentiel d'équilibre de la couche mince car elle est plus oxydée, puis ce potentiel se stabilise au-delà de 15 % d'oxygène autour de 3.5 V. Les valeurs de potentiel d'équilibre reportées dans la littérature sont de 3.5 V pour des couches massives élaborées à partir de poudre de LiNiO_2 pour des batteries au lithium [83] ou 3.4 V pour des couches minces électrochromes [41].

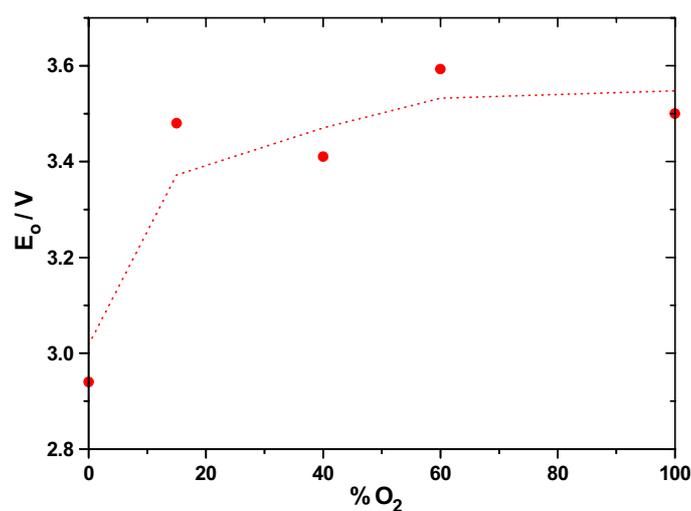


Fig. III.7 : Potentiel d'équilibre de films de LiNiO_2 après dépôt.

La figure III.8 représente les voltampérogrammes des cycles n°1; 2; 3 et 30 d'un film de LiNiO_2 déposé avec 60 % de O_2 dans le gaz de pulvérisation. Le 30^{ème} cycle correspond à la stabilisation de la capacité électrochimique.

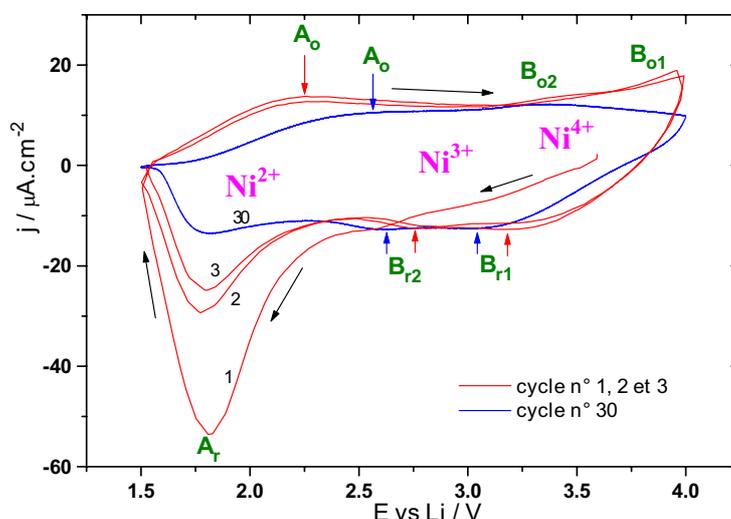
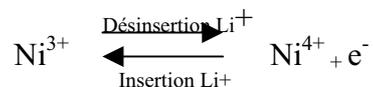


Fig. III-8 : Voltampérogrammes n°1 ; 2 ; 3 et 30 d'un film de LiNiO_2 déposé avec 60 % O_2 . Cyclage à 2 mV/s dans un électrolyte molaire de LiClO_4 dans PC entre 1.5 V et 4 V vs Li/Li^+ .

Lors du premier cycle, on observe un fort pic de réduction situé à 1.8 V, noté A_r . Ce dernier s'atténue au cours des cycles suivants pour se stabiliser vers le 10^{ème} cycle. Le pic d'oxydation correspondant, noté A_o , n'est pas aussi bien défini ; de plus, son intensité ne diminue que légèrement lors du cyclage. Cette absence de similitude de comportement entre la réduction (A_r) et l'oxydation (A_o) s'expliquerait par le piégeage de charges irréversibles lors des premiers cycles correspondant au formatage de la couche mince. En outre, on observe un décalage du maximum du pic d'oxydation A_o , de 2.2 V à 2.6 V par rapport au lithium, ce qui impliquerait une plus grande difficulté à désinsérer les ions Li^+ après formatage de la couche mince. Ce jeu de pics, A_r et A_o , correspondrait à la réaction d'oxydo-réduction du couple rédox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. En effet lors de l'insertion d'ions lithium à des potentiels inférieurs à 3.5 V, l'apport des charges positives (Li^+) entraîne la réduction des ions nickel trivalents en Ni^{2+} .

Lors du premier cycle, aucun pic de réduction n'est présent avant 1.8 V. Néanmoins, lors des cycles suivants, deux nouveaux pics de réduction, B_r , apparaissent à environ 2.7 V et 3.2 V vs Li/Li^+ . Les pics d'oxydation respectifs, B_o , sont situés à environ 3.3 V et 3.9 V. Les ions Ni^{2+} formés lors de la première réduction (1^{er} cycle) se ré-oxydent lors de la désinsertion des ions lithium ; toutefois, comme le potentiel appliqué augmente au-delà du potentiel

d'équilibre après dépôt, il y aurait donc une désinsertion d'ions lithium présents initialement, entraînant, une oxydation plus complète des nicks trivalents, suivant la réaction :



Au cours des cyclages les pics B₀ se déplacent vers des potentiels plus faibles, ce qui indique une modification des sites d'insertion, correspondant à une plus grande facilité à désinsérer les ions lithium sur ces sites, après formatage de la couche. Une discussion plus approfondie sur la nature de ces sites est proposée plus loin.

La figure III-9 reporte les voltampérogrammes cycliques de films de LiNiO₂ déposés avec différents pourcentages d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Ces cycles réversibles, effectués entre 1.5 V et 4 V par rapport au lithium à 2 mV/s, sont représentés du n°25 au n°30, c'est à dire lorsqu'il n'y a plus de charges irréversibles. Le point commun de ces voltampérogrammes est d'avoir une allure quelque peu rectangulaire (voir remarque page 75), plus particulièrement entre 2.25 V et 3.25 V. Sur cette forme générale, on observe des épaulements pouvant correspondre à des pics larges non résolus. Ces épaulements sont indiqués par des astérisques.

Le pic de réduction situé à 1.75 V est beaucoup mieux défini que les autres pour les films déposés avec 15 % et 40 % d'oxygène. En fait, jusqu'à 40 % d'O₂, 3 épaulements en réduction sont nettement visibles, ainsi que deux épaulements en oxydation. Au-delà de ce pourcentage, les épaulements sont moins bien définis ; en outre, la quantité de charges réversiblement insérées est beaucoup plus faible ; on pourrait alors penser que l'excès d'oxygène (au-delà de 40 %) annihilerait certains sites d'insertion réversible à la surface des nanograins.

Une couche mince de LiNiO₂ déposée avec 60 % d'O₂ a été cyclée entre 1.5 et 4 V à différentes vitesses de balayages. L'évolution des voltampérogrammes cycliques est reportée sur la figure III-10. Lorsque la vitesse de balayage diminue, l'écart en potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction d'un couple rédox diminue, ce qui implique que l'insertion électrochimique se fait plus rapidement. L'évolution du maximum de densité de courant des pics de réduction et d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est linéaire pour les faibles vitesses (Fig III-11a), ce qui traduit alors un comportement faradique de nos couches nanocristallines. D'autre part l'évolution de la densité de courant en fonction de la vitesse de balayage (Fig III-11b) est linéaire pour de fortes vitesses de balayage, ce qui indique alors un comportement capacitif de ces couches. Un comportement analogue a été observé pour les autres films, ceux déposés avec 40 % d'O₂ par exemple.

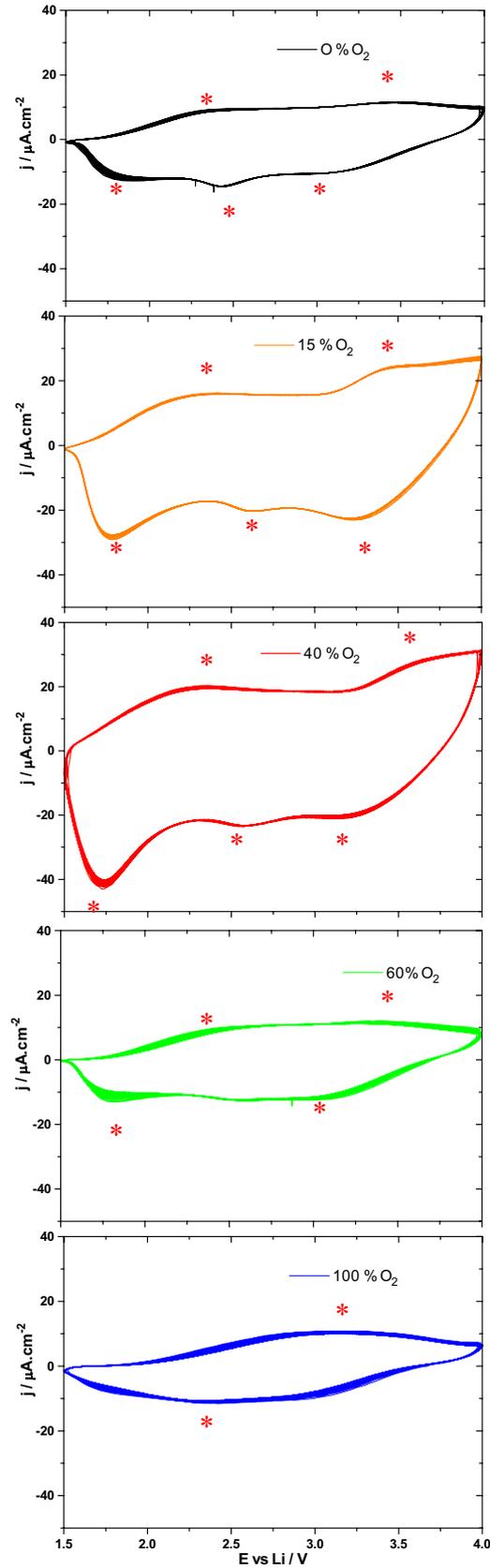


Fig. III-9 : Voltampérogrammes cycliques à 2 mV/s de films de LiNiO_2 déposés avec différents pourcentage d'oxygène.

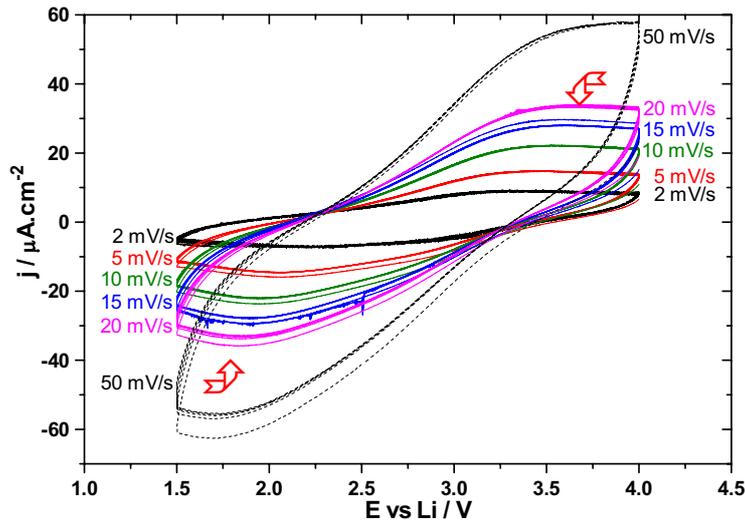


Fig. III-10 : Cycles 25 à 30 de voltampérommes cycliques à différentes vitesses de balayage (2 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 50 mV/s). Ces données ont trait à une couche mince de LiNiO_2 déposée avec 60 % d' O_2 .

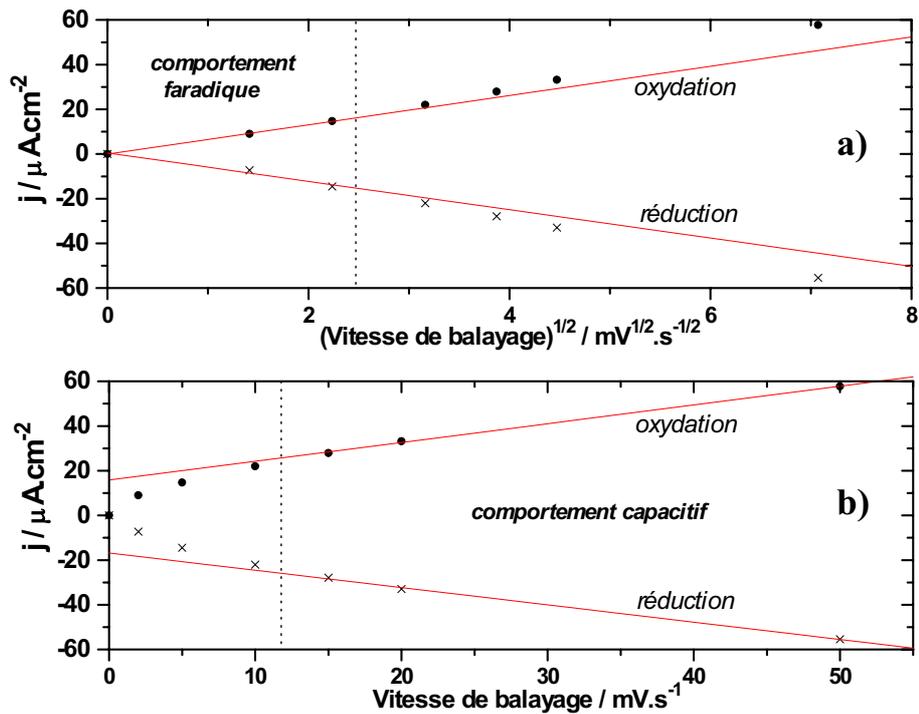


Fig. III-11 : Evolution du maximum de la densité de courant d'oxydation et de réduction en fonction de : a) la racine carrée de la vitesse de balayage, b) la vitesse de balayage. Les pics considérés sont indiqués sur la fig.III.10.

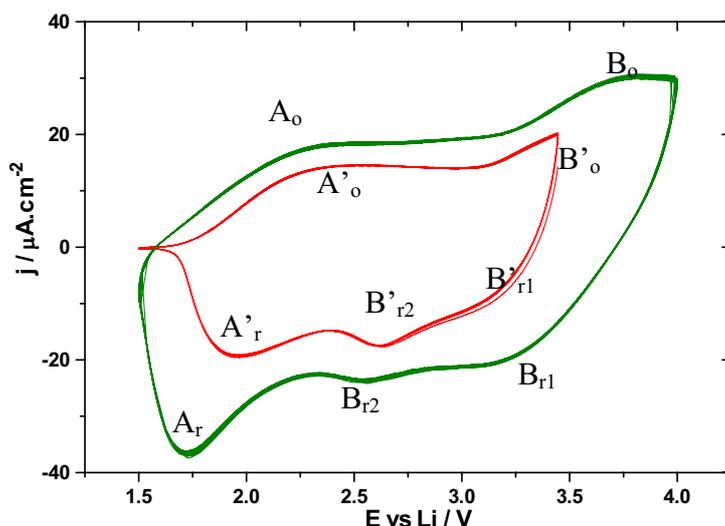


Fig. III-12 : Voltampérométries cycliques de deux couches minces de LiNiO_2 déposées avec 40 % d' O_2 et cyclées à 2 mV/s entre 1.5 V et 3.44 V, et 1.5 V et 4 V respectivement.

Deux films identiques de LiNiO_2 déposés avec 40 % d' O_2 ont été soumis à un cyclage voltampérométrique (2 mV/s). Ces films avaient un potentiel initial de 3.44 V compris entre les bornes de potentiel choisies pour le cyclage ; entre 1.5 et 3.44 V pour un film et entre 1.5 et 4 V pour l'autre film (Fig. III-12). Les films subissent d'abord une réduction. Le film cyclé jusqu'à 3.44 V échange réversiblement 11 mC.cm^{-2} , tandis que le film cyclé jusqu'à 4 V échange réversiblement 25 mC.cm^{-2} (le voltampérométrie correspondant est à rapprocher de ceux reportés sur la figure III-8 pour un film déposé avec 60 % d'oxygène).

Ces deux courbes voltampérométriques présentent deux épaulements distincts en oxydation. Pour le film qui cycle jusqu'à 4 V, le pic centré autour de 2.2 V sera caractérisé par la lettre A_0 et le pic centré autour 3.7 V sera caractérisé par la lettre B_0 . Pour le film cyclant jusqu'à 3.44 V, le pic centré autour de 2.5 V sera noté A'_0 et le début du pic à 3.44 V sera noté B'_0 . Ces épaulements seraient la signature de la désinsertion des ions lithium de deux sites de nature différente, comme nous le verrons plus loin.

Ayant considéré deux sites de désinsertion du lithium, on s'attend à retrouver deux sites d'insertion. En fait on détermine, comme précédemment (Fig. III-8), trois pics de réduction, auxquels on attribuera les lettres suivantes : pour le film cyclé jusqu'à 4 V, A_r pour le pic centré à 1.7 V, B_r pour les pics centrés autour de 2.5 V et 3.2 V ; pour le film cyclé jusqu'à 3.44 V, A'_r pour le pic centré à 1.9 V, B'_r pour les pics centrés autour de 2.65 V et 3.2 V. Le pic B_{r1} n'est que faiblement défini, ce qui indique que l'on n'avait pas atteint le potentiel du maximum du pic d'oxydation correspondant. Le pic B_0 serait associé au pic de réduction B_{r2} . Le pic d'oxydation B_0 devrait alors, au vu de ces résultats, contenir deux pics d'oxydation larges et quasiment confondus (remarquons que ces deux pics d'oxydation

pouvaient être observés sur la figure III-8 pour des films déposés avec 60 % d'O₂). On observe que l'écart entre le pic d'oxydation et celui de réduction relatif au site A est plus faible que ceux relatifs aux sites B, ce qui indique une réaction réversible plus facile et réversible sur le site A.

Le courant de réduction du film cyclé jusqu'à 3.5 V s'annule pratiquement dès 1.7 V, alors que le film cyclé jusqu'à 4 V présente un courant de réduction qui ne s'annule pas même à 1.5 V. Ce dernier film peut donc encore insérer du lithium, puisque toute sa capacité n'a pas été utilisée. Pour optimiser la quantité de charges à échanger réversiblement, il conviendrait donc de bien oxyder les sites B₀ en augmentant la borne de potentiel supérieure, même si cette dernière est alors située au-dessus du potentiel d'équilibre du film après dépôt. Le film cyclé jusqu'à 4 V met ainsi en évidence la possibilité d'extraire une charge plus importante de lithium que celle préalablement insérée, voire même de créer des sites d'insertion (Ni³⁺ → Ni²⁺) supplémentaires,

L'analyse de la morphologie et de la structure, présentée dans le paragraphe précédent, a démontré la présence d'une texture nanocristalline. Les différents sites d'insertion peuvent donc être localisés au sein des cristallites ou à la surface des nanograins, où se situent les défauts structuraux propices au greffage électrochimique (annexe 1), où dans la zone amorphe constituée par les joints de grains. Le site A pourrait être associé aux sites de la phase amorphe car c'est la première phase rencontrée par les ions lithium lors de leur insertion. Ceci est en accord avec les résultats présentés sur la figure III-8 où un seul pic de réduction, correspond au site A, apparaît lors de la première insertion. De plus les ions insérés dans ces sites peuvent réagir avec les défauts présents en surface des grains et ainsi créer des charges irréversibles, ce qui est confirmé dans la figure III-8. En effet le pic dont l'intensité diminue de cycle en cycle sans que le pic d'oxydation varie est le pic A_r; l'essentiel des charges irréversibles y est donc lié. Les sites B correspondent par déduction à l'insertion des ions lithium dans les nanocristaux. Ces derniers ayant une texture moins propice au passage des ions, la réaction est moins facile et l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction est plus grand. Une désinsertion plus difficile des ions d'un des deux sites B pourrait expliquer que les deux pics d'oxydation B soient confondus.

Considérons maintenant les capacités de ces couches en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. La figure III-13 représente l'évolution des charges échangées, au cours du 1^o, du 2^{ème} et du 30^{ème} cycle, en fonction du pourcentage d'oxygène.

On observe que le dépôt effectué avec 40 % d'oxygène échange plus de charges que les autres dépôts et cela du premier cycle au 30^{ème} cycle où le système est stabilisé.

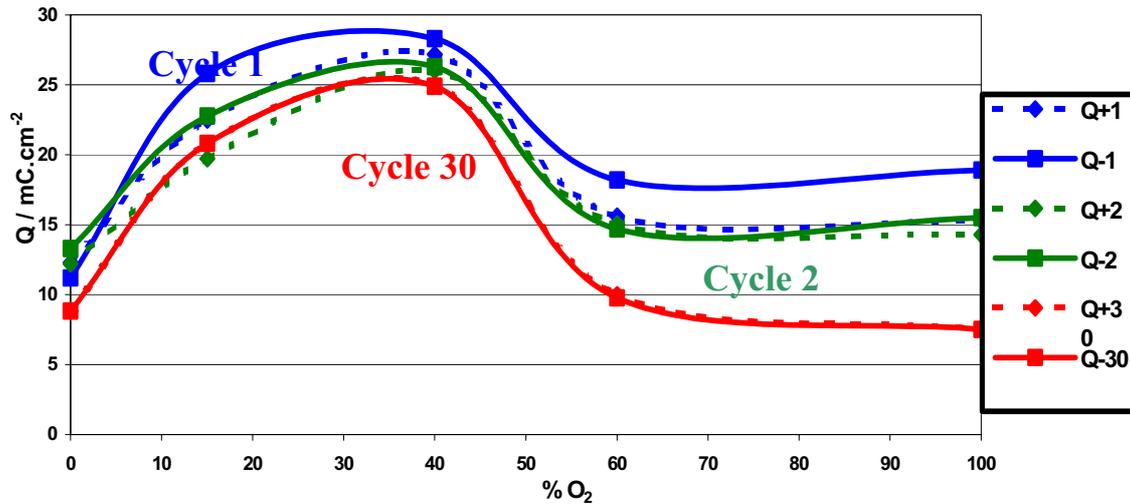


Fig. III-13 : Charges échangées lors de la réduction $Q-$ et de l'oxydation $Q+$ au cours du premier cycle, du 2^o cycle et du 30^o cycle en fonction du pourcentage d' O_2 .

La figure III-14 représente l'évolution de la charge insérée ($Q-$) et désinsérée ($Q+$) au cours des 30 premiers cycles. Pour chaque échantillon, la charge a, cette fois, été normalisée par rapport à l'épaisseur de film : Q est ainsi une densité de charges par unité d'épaisseur, encore appelée capacité électrochimique. Une perte de capacité au cours du cyclage est observée pour tous les films. Les films déposés avec 40 % d'oxygène présentent la meilleure capacité ($200 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$), la meilleure rétention de charges ainsi que le minimum de charges irréversibles, ces dernières étant définies comme la différence entre le nombre de charges insérées et désinsérées.

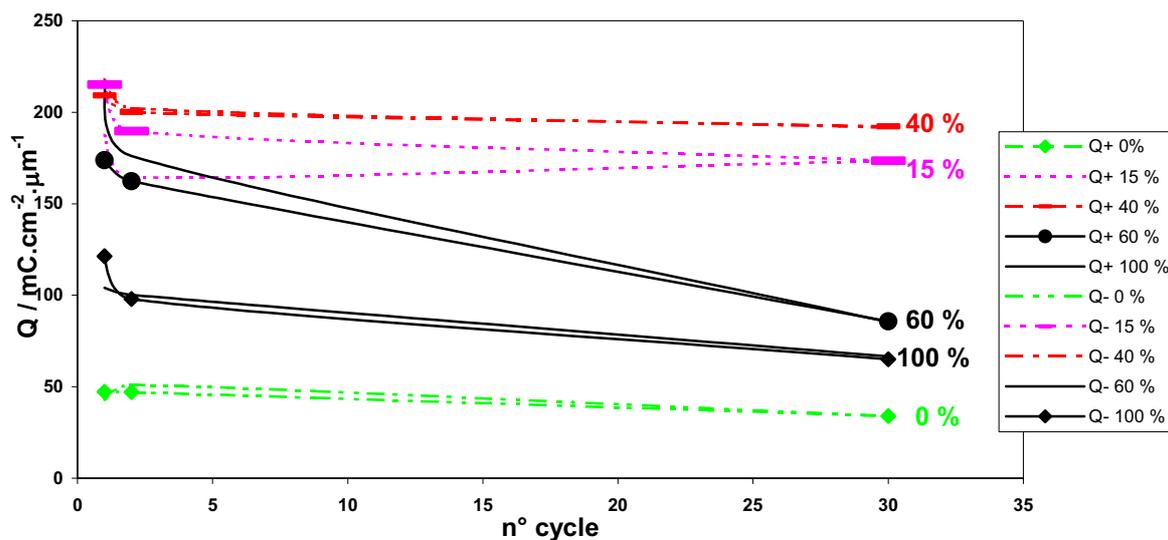


Fig. III-14 : Evolution de la charge insérée ($Q-$) et désinsérée ($Q+$) au cours des 30 premiers cycles pour des films déposés avec différents pourcentages d'oxygène.

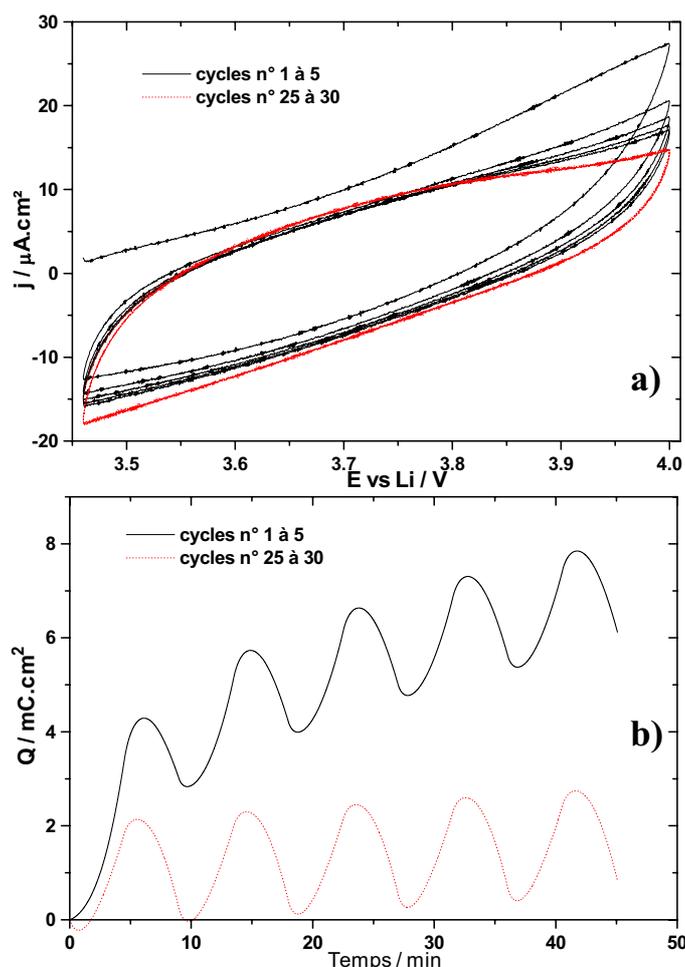


Fig. III-15 : a) Voltampérogrammes cycliques d'un film déposé avec 40 % d' O_2 et cyclé à 2 mV/s entre son potentiel d'équilibre après dépôt (3.44V) et 4 V. b) Evolution de la charge échangée au cours du temps lors de ce cyclage.

La désinsertion du lithium à partir de l'état brut de dépôt a été étudiée pour un échantillon déposé avec 40 % d'O₂ dans le gaz de pulvérisation. Ce film a été cyclé à 2 mV/s entre son potentiel d'équilibre, 3.46 V, et 4 V (Fig. III-15a). Lors de ces cycles, aucun pic de réduction ou d'oxydation bien défini n'apparaît et le film reste marron. L'évolution de la charge au cours du cyclage, reportée fig. III-15b, indique qu'il est possible de désinsérer 4 mC.cm⁻² d'ions lithium de ce film après dépôt. La quantité de charges désinsérées est toujours plus importante que la quantité insérée mais la quantité de charges échangées réversiblement tend néanmoins à se stabiliser au cours du cyclage et est égale à 2 mC.cm⁻² au 30^{ème} cycle. Le décalage de la charge au cours du temps indique que la couche mince possède après dépôt une quantité de lithium désinsérable relativement importante. Les bornes de potentiel utilisées pour ce cyclage comprennent le potentiel du pic B₀ de la figure III-12. Le pic de réduction correspondant n'est pas atteint, ce qui pourrait expliquer que l'oxydation du film ne soit pas complètement réversible. Cependant, cette expérience confirme que les sites B sont des 'réservoirs potentiels d'ions lithium'[84].

Considérons maintenant les propriétés optiques des films de LiNiO₂. La figure III-16 représente le voltampérogramme cyclique entre 1.5 et 3.5 V par rapport au lithium d'un échantillon déposé avec 60 % d'oxygène, ainsi que la variation de transmission correspondante et les charges échangées réversiblement en fonction du potentiel appliqué, soit 13 mC.cm⁻². Le contraste optique, défini comme le rapport entre la transmission dans l'état décoloré (réduit) et la transmission dans l'état coloré (oxydé), est réversible et important puisqu'il est de l'ordre 3:1. Après dépôt, le film est marron foncé. Lorsqu'on cycle le film en partant en réduction, des ions lithium s'insèrent entraînant la réduction quasi totale du nickel en Ni²⁺, ce qui s'accompagne d'une décoloration du film qui devient brun très clair. En oxydation, la désinsertion des ions s'accompagne d'une oxydation des ions Ni²⁺, et donc d'une coloration brune du film. Ce comportement, que nous avons décrit plus haut, est typique d'une coloration anodique. Compte-tenu de la surface des pics de réduction, il semble que ce soit le pic situé à 1.8 V qui induise l'effet électrochrome le plus marqué, d'où l'importance de la texture nanocristalline des films. En effet au cours de l'étude électrochimique, nous avons établi que la transition Ni³⁺ ↔ Ni²⁺ pouvait tout d'abord correspondre à un greffage des ions Li⁺ autour des grains.

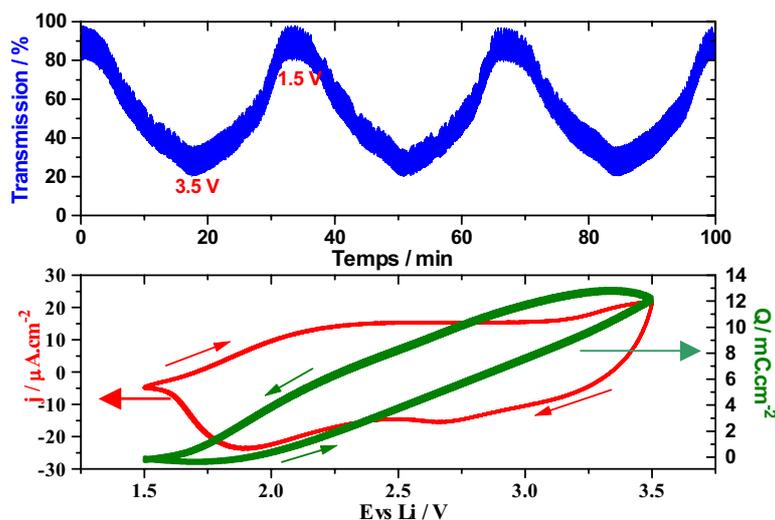


Fig. III-16 : Voltampérométrie cyclique d'un film de LiNiO_2 déposé avec 60 % d'oxygène et cyclé à 2 mV/s. Evolution simultanée de la transmittance et de la charge échangée, obtenue à l'aide d'un banc optique situé à l'intérieur de la boîte à gants.

Trois films ont été soumis à un cyclage potentiostatique (2 mV/s) entre 1.5 V et 4 V et ont subi en premier une réduction. Lors de ces cyclages, la transmission du film sur substrat (ITO/PET) a été mesurée de $\lambda = 400$ nm à 1100 nm lorsque le courant atteignait zéro pour que le système soit à l'équilibre pendant la mesure optique. Le cyclage était mis alors en pause quelques minutes le temps de la mesure, après avoir été soumis, d'une part, à 1.5 V (état décoloré) et, d'autre part, 4 V (état coloré). Les mesures optiques ont été enregistrées à partir du 30^{ème} cycle. Le "blanc" de la mesure a été effectué sur la cellule remplie d'électrolyte ($\text{LiClO}_4\text{-PC}$ anhydre). La figure III-17 reporte les résultats obtenus pour des films déposés avec 0 %, 40 % et 100 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. La transmission après dépôt de ces différents films est aussi reportée.

Celle-ci augmente lorsque le pourcentage d'oxygène diminue. Ceci est d'autant plus vrai que l'épaisseur augmente avec la diminution du pourcentage d'oxygène. L'excès d'oxygène entraîne la formation de défauts dans la couche qui détériorent la qualité de la transparence. Lors de l'insertion d'ions lithium, les films deviennent bien transparents comme en témoignent les fortes valeurs de transmission obtenues à 1.5 V, quel que soit le film considéré. Elles sont alors supérieures à 75 % au-dessus de $\lambda = 450$ nm. Après oxydation à 4 V, la transmission de chacun des films devient plus faible que la valeur initiale mesurée après dépôt. Les couches se recolorent en marron, mais de façon plus intense que leur couleur d'origine après dépôt. On observe aussi que la transmission à 4 V est plus élevée lorsque le pourcentage d'oxygène diminue. Ceci met en évidence la possibilité d'extraire une charge plus importante de lithium que celle préalablement introduite. Ceci est en accord avec les

travaux de J.F. Giron [84] qui a étudié la cyclabilité et le contraste optique de films d'oxyde de nickel lithiés dans lesquels la teneur en lithium varie. Ce sont les films les plus riches en lithium qui sont capables de se colorer en marron plus foncé que leur couleur d'origine.

Le contraste optique à 550 nm est de 4:1 pour les films déposés avec 0 % d'O₂ et 40 % d'O₂, tandis qu'il n'est que de 3:1 pour le film déposé avec 100 % d'oxygène. Le contraste optique aurait donc tendance à diminuer avec l'augmentation d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

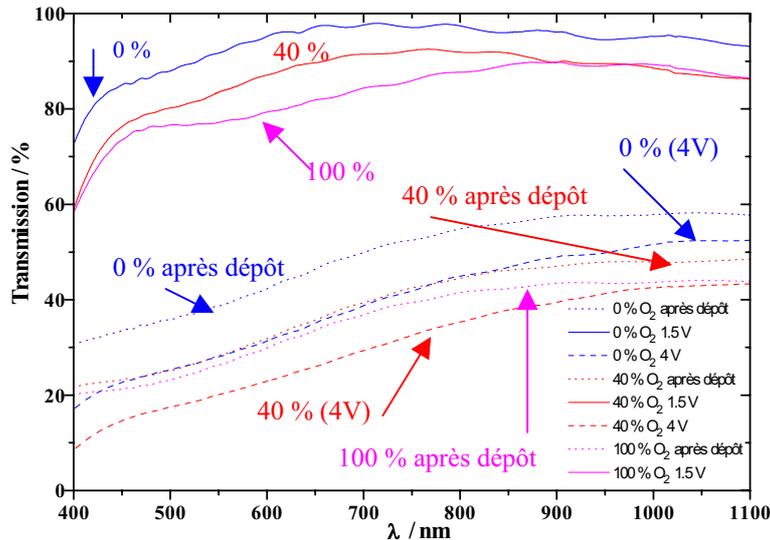


Fig II-17 : Mesure du contraste optique, de films de LiNiO₂ lors de leur cyclage électrochimique à 2 mV/s entre 1.5 V et 4 V versus Li/Li⁺. Les épaisseurs des films sont: 0 % O₂ : 260 nm ; 40 % O₂ : 130 nm ; 100 % O₂ : 100 nm.

Remarque :

Un voltampérogramme de forme rectangulaire est caractéristique d'un film de comportement électrochimique capacitif (Fig. III-18). En effet, un condensateur parfait est caractérisé par les relations suivantes :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad \text{et} \quad Q = C.U \quad \Rightarrow \quad I = C \frac{dU}{dt} = C.v \quad (1)$$

où *I* représente le courant traversant le condensateur, en Ampère,

Q la charge portée par ses armatures, en Coulombs,

U la tension à ses bornes, en Volts,

C sa capacité, en Farads,

Et *v* la vitesse de balayage du voltampérogramme cyclique.

Dans le cas d'une couche mince capacitive, une relation linéaire relie le courant à la vitesse de balayage et la pente de cette droite correspond à la capacité de la couche mince.

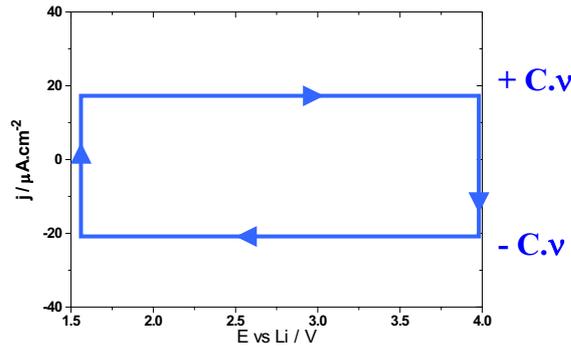


Fig. III.18 : Voltampérométrie de LiNiO_2 et réponse rectangulaire capacitive théorique.

III.4.2. Cyclages intentiostatiques : Courbes de titration

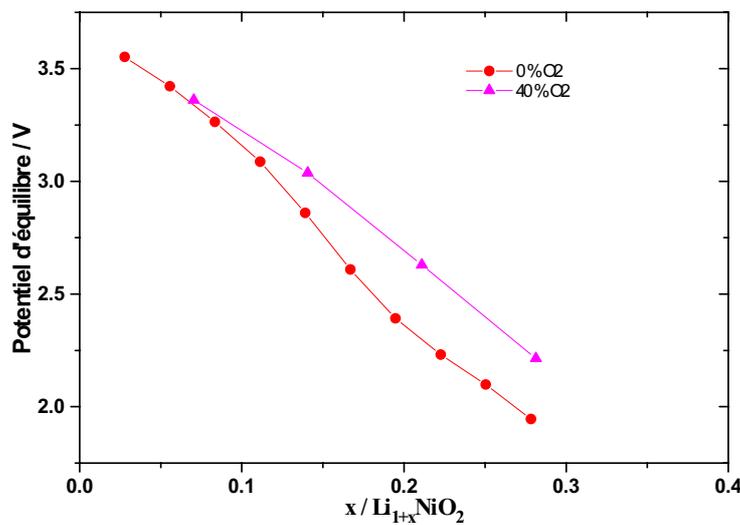


Fig. III.19 : Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du taux d'insertion x pour des films déposés à différents pourcentages d'oxygène.

Un pulse de courant a été appliqué sur deux films déposés avec 0 % et 40 % d'oxygène, après que ces derniers aient subi 30 voltampérométries cycliques à 2 mV/s entre 1.5 V et 4 V. Le pulse consistait à appliquer un faible courant ($30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) pendant 133 s, puis un courant nul pendant 2 heures afin de laisser le potentiel se relaxer. Le potentiel à l'équilibre est reporté sur la figure III-19 en fonction du taux d'insertion en lithium, x , dans $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$. Pour x compris entre 0 et 0.1 environ, les deux courbes ont sensiblement la même pente. Pour des valeurs de x supérieures, le potentiel d'équilibre diminue plus rapidement pour le film déposé avec 0 % d'oxygène. L'ajout d'oxygène dans le gaz de pulvérisation jusqu'à 40 % faciliterait l'insertion des ions dans la couche mince de LiNiO_2 . En effet, pour obtenir un même taux d'ions insérés, une différence de potentiel plus faible est nécessaire pour les films déposés avec un taux élevé en oxygène.

III.5. Propriétés optiques

III.5.1. Gap optique des films décolorés

La transmission, dans le domaine de l'ultra-violet, de films de LiNiO₂ déposés avec différents pourcentages d'oxygène dans le gaz de pulvérisation a été mesurée, ainsi que celle de son substrat constitué de l'empilement ITO/verre. La figure III-20 reporte ces valeurs de transmission pour le film déposé avec 40 % d'O₂.

La figure III-21 montre la variation de $(\alpha)^2$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$. L'augmentation du carré du coefficient d'absorption observée pour des énergies de photons incidents supérieures à 2 eV correspond au gap optique de LiNiO₂, c'est à dire aux transitions électroniques entre le haut de la bande de valence, constituée principalement par les orbitales p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction, constituée principalement par les orbitales d vacantes du nickel. La différence énergétique ou gap E_g de cette bande interdite peut être déduite de ce spectre en appliquant une relation du type :

- (1) $\alpha \propto (h\nu - E_{g(d,c)})^{1/2}$, pour des transitions, notées (d,c), c'est-à-dire directes au sein de matériaux cristallisés.
- (2) $(h\nu\alpha) \propto (h\nu - E_{g(i,a)})^2$, pour des transitions, notées (i,a), c'est-à-dire indirectes au sein de matériaux cristallisés ou se produisant dans des matériaux amorphes.

Dans le cas de la relation (1), une pente peut être définie aux hautes énergies. L'intersection de l'extrapolation de cette partie linéaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer la valeur du gap : $E_{g(d,c)} \sim 1.9$ eV. L'utilisation de cette relation (1) pour les autres films donne des résultats cohérents pour des transitions directes dans des matériaux cristallisés. Ces valeurs de gap directs sont reportées sur la figure III-22 en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. De 0 % à 40 % d'oxygène, l'énergie du gap est de l'ordre de 2 eV, puis elle chute brutalement au-delà de 40 % d'oxygène pour se stabiliser autour de 1.15 eV jusqu'à 100 % d'oxygène. L'utilisation de la relation (2), quel que soit le film, donne une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne une valeur aberrante proche de 0 eV.

Une diminution brutale du gap direct apparaît donc autour de 50 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. D'après les analyses en RBS, l'évolution du taux de lithium suit l'évolution du taux d'oxygène dans les films d'oxyde de nickel lithié et un optimum dans la

teneur de ces deux éléments est déterminé pour 40 % d'oxygène. Cette évolution du taux de lithium avec le taux d'oxygène a été aussi constatée par A. Urbano et al. [80] dans leur étude de dépôt par pulvérisation RF de couches minces de LiNiO_2 à partir d'une cible de même composition dans une atmosphère d'argon et d'oxygène. Un excès d'oxygène pourrait engendrer des états discrets au dessus de la bande de valence, ce qui diminuerait la valeur du gap.

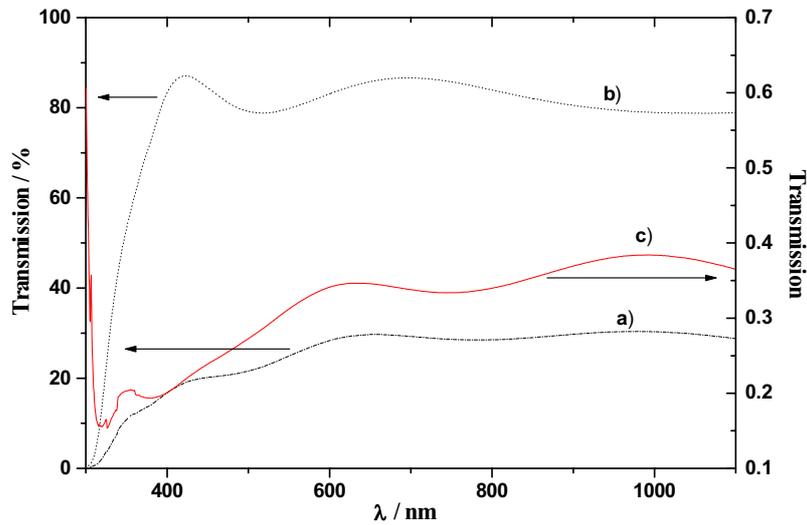


Fig. III-20 : Spectres en transmission : a) de l'empilement complet, LiNiO_2 (40 % O_2)/ITO/verre, b) du substrat seul, ITO/verre et c) de la couche de LiNiO_2 , obtenue en divisant la transmission obtenue en a) par la transmission obtenue en b) (épaisseur=130nm).

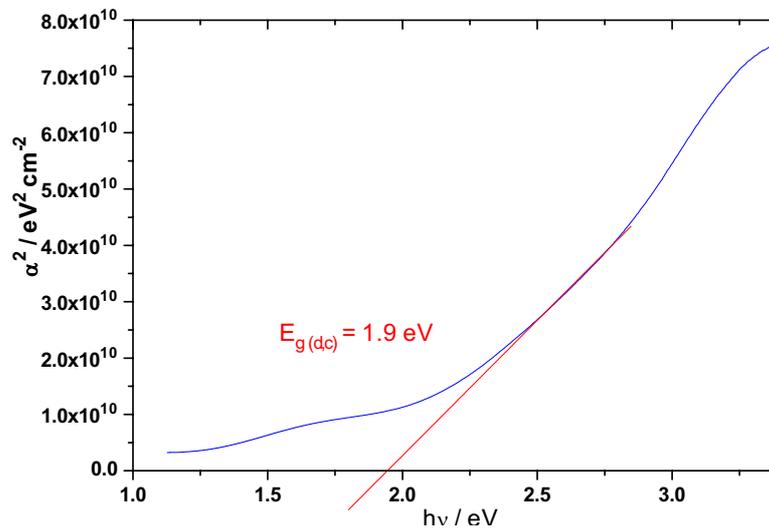


Fig. III-21 : Carré du coefficient d'absorption, α , en fonction de l'énergie des photons incidents, $h\nu$. L'intersection du prolongement de la partie linéaire avec l'axe des abscisses permet de déterminer l'énergie du gap direct pour des matériaux cristallisés.

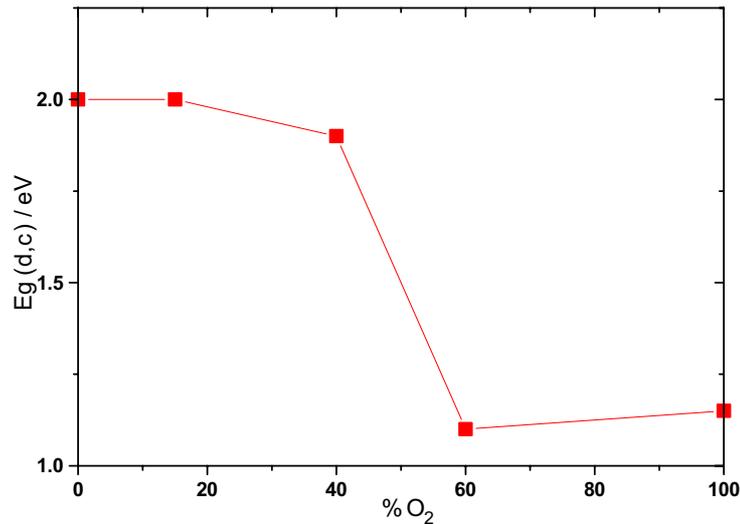


Fig. III.22 : Evolution du gap direct en fonction du pourcentage d'oxygène présent dans le gaz de pulvérisation.

III.5.2. Efficacité optique

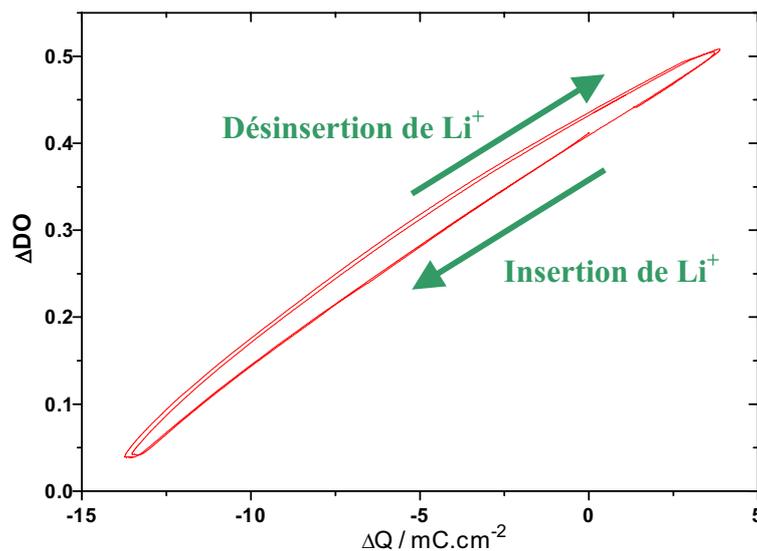


Fig. III.23 : Evolution de la variation de densité optique, ΔDO , à 550 nm en fonction de la quantité de charges insérées lors d'un voltampérogramme cyclique. Cas d'un film de LiNiO₂ déposé avec 0 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation et précédemment cyclé 30 fois dans les mêmes conditions.

Des couches minces de LiNiO₂ ont été cyclées entre 1.5 V et 4 V à 2 mV/s, dans un électrolyte liquide à base de LiClO₄ dissous dans du PC, tandis que l'évolution de leur transmission était simultanément relevée à 550 nm. Comme il a été reporté dans le chapitre sur WO₃, la variation de densité optique a été déterminée. Cette dernière est définie par :

$$\Delta DO = -\log(T) = -\log(I/I_0)$$

Où T représente la transmittance (<1),

et I représente l'intensité du faisceau de photons incidents transmis,

et I_0 représente l'intensité du faisceau de photons incidents.

La variation de densité optique en fonction de la charge insérée pour un film déposé avec 0 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation est reportée figure III-23. On observe que cette courbe est assimilable à une droite dont la pente a presque la même valeur lors de la coloration ou décoloration de la couche de LiNiO₂. De même pour les autres films, les pentes sont identiques lors de la désinsertion et de l'insertion après 30 cycles. Ceci dénoterait un mécanisme identique lors de l'insertion et de la désinsertion des ions lithium dans les couches minces de LiNiO₂. La pente de cette droite fournit l'efficacité optique, η , de ce film, qui est définie par :

$$\eta = \Delta DO / \Delta Q$$

où ΔDO est la variation de densité optique,

et ΔQ est la quantité de charges insérées pour obtenir ce même contraste optique.

L'efficacité optique dans le cas d'un matériau à coloration anodique est par convention notée négativement. L'évolution de la valeur absolue de l'efficacité optique en fonction du pourcentage d'oxygène, Fig. III-24, présente un maximum de 43 cm².C⁻¹ pour 40 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Ce pourcentage d'oxygène correspond aussi à celui du film présentant la meilleure capacité et le minimum de rétention de charges, ainsi que le minimum de charges irréversibles et le plus fort contraste optique.

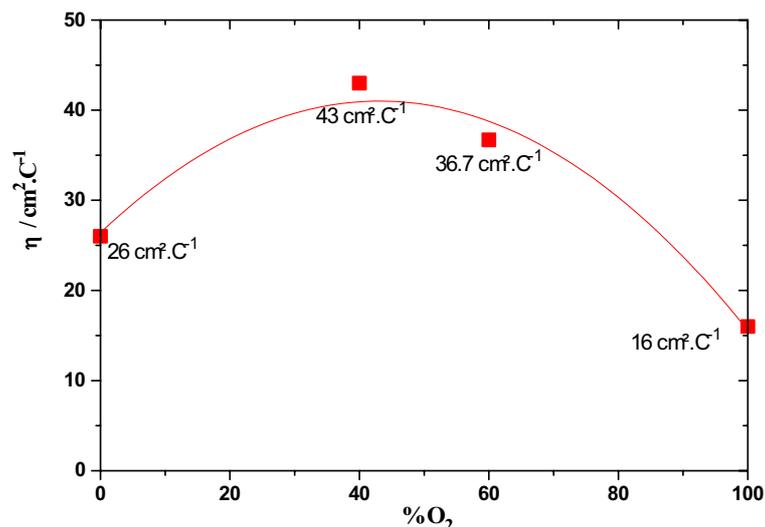


Fig. III-24 : Evolution de la valeur absolue de l'efficacité optique, η , en fonction du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

III.6. Conclusion

Des couches minces d'oxyde de nickel lithié ont été obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé dans une atmosphère réactive.

Ces couches présentent une texture poreuse et colonnaire. Leur structure nanocristalline de type NiO cubique est associée à une composition $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ où le lithium vient se substituer au nickel.

La variation du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation a permis d'obtenir un optimum pour les propriétés électro-optiques de ces couches minces. Les films déposés avec 40 % d'oxygène présentent la meilleure capacité de charges, $200 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, la meilleure rétention de charges, ainsi que la plus faible quantité de charges irréversibles. Avec ce même pourcentage d'oxygène, un contraste optique de 4:1 à 550 nm est obtenu, ce qui correspond à une variation de transmission de 60 %. L'état transparent (état inséré) présente une transmission de 80 % et l'état coloré (état désinséré) présente une transmission de 20 %. L'efficacité optique la plus importante est obtenue pour des films déposés avec 40 % d'oxygène, sa valeur est alors de $43 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$.

Lors de l'étude de la cyclabilité de ces films, plusieurs sites d'insertion sont apparus, certains sont situés dans la partie amorphe de la texture (surface des grains et joints de grains) et correspondent à des mécanismes de greffage du lithium sur des défauts structuraux en surface des cristallites ; parmi ceux-ci l'oxygène en excès est responsable de la majorité des charges irréversibles dans le film. Les autres sites correspondent à l'intercalation du lithium dans les nanograins.

Les bonnes propriétés électrochromes de ces couches minces d'oxyde de lithium lithié en font un matériau de choix comme contre-électrode dans un système électrochrome. Il est néanmoins nécessaire de citer que le principal inconvénient de ces films réside dans leur sensibilité vis à vis de l'humidité, ce qui peut être un frein en vue d'applications industrielles.

Chapitre IV : Etude de couches minces de V_2O_5

IV.1. Rappels bibliographiques

La structure cristalline du pentoxyde de vanadium a été étudiée dès 1950 par A. Byström [85]. V_2O_5 a été utilisé en premier dans les batteries rechargeables à partir des années 1970 [86]. Les propriétés électrochromes du pentoxyde de vanadium ont été mentionnées pour la première fois en 1977 par Gavriljuk et Chudnovski [87].

Le pentoxide de vanadium présente une structure composée d'octaèdres joints par les arêtes et par les sommets (Fig. IV-1). La répulsion électrostatique entre atomes de vanadium voisins engendre l'allongement dans l'octaèdre d'une distance vanadium-oxygène (2.791 Å) le long de l'axe c. Cette dernière est opposée à une distance vanadium-oxygène plus courte (1.577 Å) suivant la même direction. Les octaèdres distordus sont alors mieux représentés par des couches de pyramides à base carrée, dans lesquelles l'atome de vanadium est légèrement décalé au-dessus de cette base. La structure est orthorhombique et le groupe d'espace est P_{mnn} . Les couches successives perpendiculaires à l'axe c sont séparées de 0.27 Å et sont liées par des liaisons de Van der Waals (Fig. IV-1) [88].

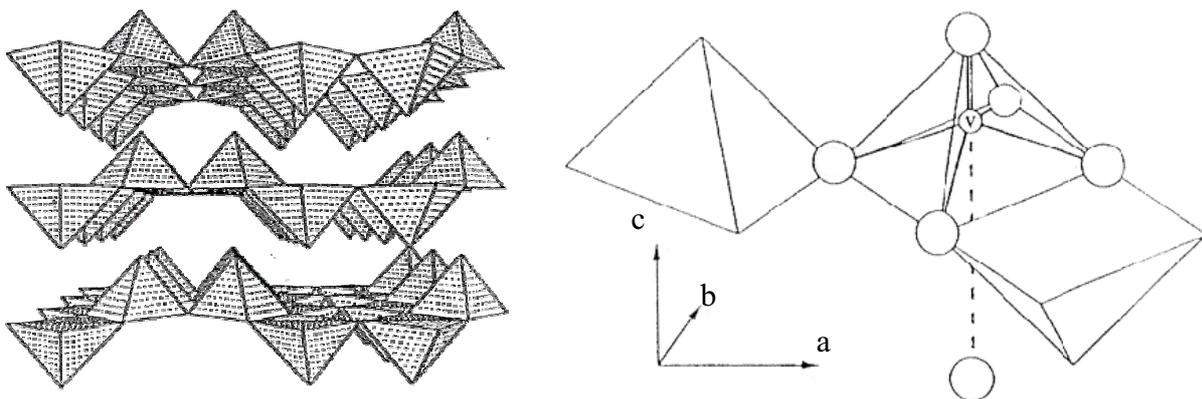


Fig. IV.1 : Structure de V_2O_5 : a) en couches ; b) coordination des atomes d'oxygène autour de l'atome.

Le système $Li_xV_2O_5$ peut adopter plusieurs phases en fonction de la température et de la concentration en lithium. La figure IV-2 reporte le diagramme de phase de ce système. La phase α - $Li_xV_2O_5$ est identique à celle de V_2O_5 pour des valeurs de $x < 0.1$. Par rapport à

l'oxyde V_2O_5 , une légère distorsion est observée dans cette phase. Elle consiste en un plissement des couches selon l'axe c proportionnellement au taux d'insertion. La phase β - $Li_xV_2O_5$, pour $0.2 < x < 0.49$, apparaît à des températures supérieures à $400^\circ C$. Les pyramides à base carrée s'agencent alors pour former des tunnels parallèles à l'axe b dans un réseau devenu tridimensionnel. La structure γ - $Li_xV_2O_5$ a été déterminée pour $0.88 < x < 1$. Elle présente des couches plissées formées de pyramides à base carrée. Deux sites cristallographiques de tailles différentes, ont été déterminés pour le vanadium. Le lithium est alors dans un environnement octaédrique. La phase δ - $Li_xV_2O_5$ consiste en des couches de type V_2O_5 , alternativement décalées de $b/2$ le long de l'axe b. Le paramètre c est alors doublé et les ions lithium se situent dans un environnement tétraédrique ou au sein d'une pyramide à base carrée.

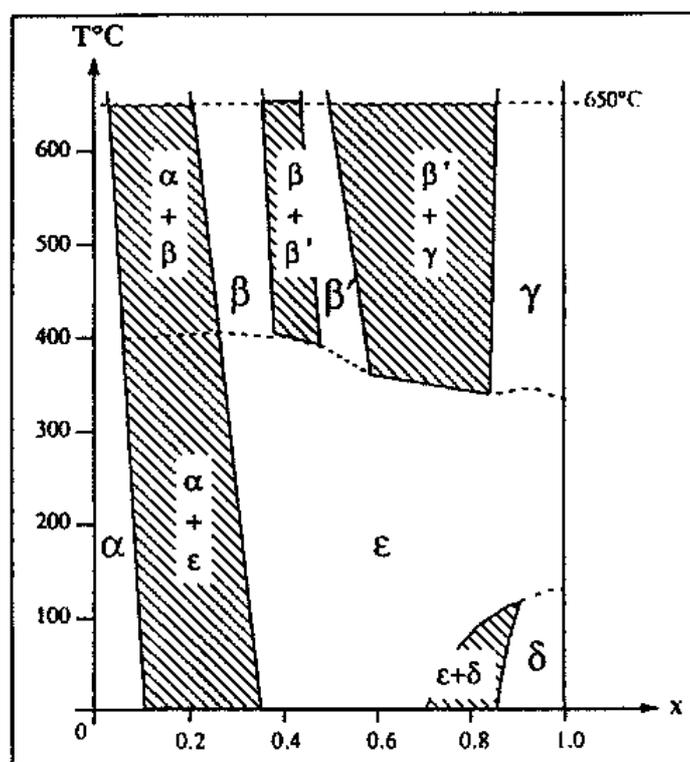


Fig. IV.2 : Diagramme de phases de $Li_xV_2O_5$.

V_2O_5 peut être préparé en couches minces par évaporation sous vide, par pulvérisation cathodique en courant continu ou en courant radio-fréquence ou par des techniques chimiques (Chemical Vapour Deposition, sol-gel) [89, 90]. La CVD nécessite de hautes températures de dépôt qui sont incompatibles avec l'utilisation de substrats plastiques. L'évaporation conduit à une surface de dépôt trop petite pour envisager une industrialisation et l'adhérence des films est en général plus faible que celle des films déposés par pulvérisation cathodique.

La voltampérométrie cyclique de films de V_2O_5 cristallin déposés sur ITO par pulvérisation cathodique et cyclés dans du $LiClO_4/PC$ met en évidence deux couples redox quasi réversibles. Deux pics anodiques situés à 3.26V et 3.45V, et les pics cathodiques correspondants, situés à 3.14V et 3.36V ont été observés, relativement au couple Li^+/Li . Ces deux paires de pics doivent correspondre, selon Dickens et Reynolds, à deux phases bien distinctes de $Li_xV_2O_5$. La cinétique d'insertion et de désinsertion est similaire à celle observée pour WO_3 . Des mesures chrono-ampérométriques indiquent que le courant d'intercalation J_i est proportionnel à l'inverse de la racine carrée du temps ($J_i \propto t^{-1/2}$), ce qui traduit un mécanisme d'insertion contrôlé par le transfert de masse à l'interface. Le courant de désinsertion est proportionnel à $t^{-3/4}$, ce qui traduit un flux d'ions limité par la charge d'espace. La force électromotrice (c'est à dire le potentiel en circuit ouvert) dépend du pourcentage d'oxygène dans le plasma de pulvérisation. Lorsqu'on utilise de l'oxygène pur, les données indiquent que l'on obtient du pentoxyde de vanadium quasi-stoechiométrique, tandis que la force électromotrice chute lorsqu'il y a moins d'oxygène dans le gaz de pulvérisation, ce qui serait lié à des lacunes anioniques dans le film, entraînant une réduction du vanadium pentavalent [91].

V_2O_5 possède une capacité électrochimique convenable mais n'offre pas une bonne transparence dans le visible. En effet, V_2O_5 est un semi-conducteur possédant des gaps optiques indirect et direct de l'ordre de 2 eV et 3.3 eV respectivement. La bande de conduction, constituée principalement par les orbitales 3d du vanadium, est en fait scindée en deux bandes, la première bande est étroite et située à 0.6 eV en dessous de la seconde bande, plus large (Fig. IV-3). Il s'ensuit que V_2O_5 est responsable d'une absorption dans le bleu, qui confère à la couche une coloration jaune gênante pour une application vitrage [11].

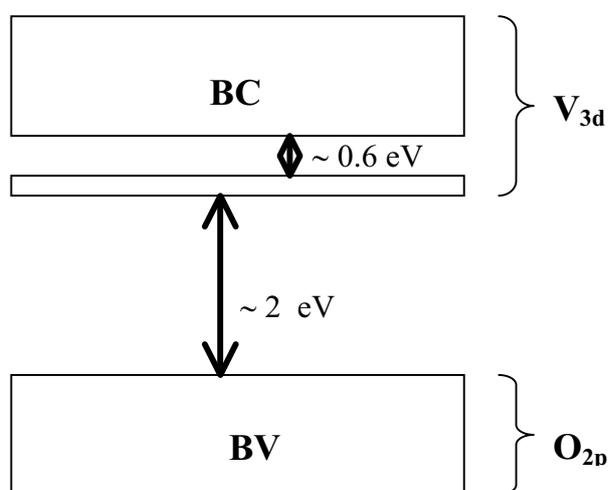


Fig. IV.3 : Schéma de bandes du pentoxyde de vanadium cristallin.

L'emploi d'additifs diminue cette absorption dans le bleu au profit d'une meilleure neutralité de coloration des couches minces. S. Cogan et al. [92, 93] ont tenté de diminuer ce contraste optique en mélangeant de l'oxyde de niobium à de l'oxyde de vanadium. L'oxyde mixte Nb_2O_5/V_2O_5 reste optiquement passif au-delà de 400 nm, mais présente toujours une forte coloration anodique en dessous de cette longueur d'onde ; de plus l'oxydation est lente préjugant d'une mauvaise stabilité au cours du cyclage.

Les oxydes de cérium et de titane ont été utilisés dans de nombreuses études comme additifs. C'est ainsi, par exemple, que E. Masetti et al. [94] ont procédé à une étude d'un mélange de V_2O_5 et de CeO_2 , déposé par pulvérisation cathodique, afin d'améliorer la transparence de la contre-électrode optiquement passive. Toutefois le comportement observé est similaire à celui de l'oxyde mixte Nb_2O_5/V_2O_5 .

TiO_2 se rencontre principalement sous sa forme rutile qui est sa phase la plus stable thermodynamiquement. Récemment Cantão et al ont décrit l'insertion électrochimique de films d'oxyde de titane élaborés par pulvérisation RF réactive (cible métallique). Celle-ci intervient à des potentiels inférieurs à 1.7 V vs Li [95]. Avec pour hypothèse une conduction électronique prépondérante devant la conduction ionique, et en s'appuyant sur une diffusion des ions Li^+ régie par les lois de Fick, les auteurs concluent que le phénomène d'intercalation est limité par la diffusion des ions Li^+ . TiO_2 étant une électrode quasi-bloquante de par sa structure, les ions Li^+ ne peuvent s'y insérer que sous l'action de surtensions importantes. Selon ces mêmes auteurs, l'insertion se produit dans une "zone de charge d'espace" définie à partir de l'interface avec l'électrolyte. Cette zone de charge est parfaitement indépendante de l'épaisseur globale du film, et a été évaluée à 11 nm avec un rapport $Li/Ti=1$. Si TiO_2 seul a un médiocre avenir comme matériau électrochrome, de par sa faible capacité, il est au contraire très prometteur dans des mélanges d'oxydes, de par sa transparence élevée dans le visible ($E_g \sim 3.2$ eV) comme nous le verrons plus loin (§ IV-6).

IV.2. Choix des paramètres de dépôt

Les couches minces de V_2O_5 ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé dans une atmosphère d'argon et d'oxygène à partir d'une cible de vanadium. Au regard des études précédentes, une pression élevée, de 0.026 mbar, a été utilisée afin d'obtenir des films poreux et le pourcentage d'oxygène a été modulé entre 5 % et 12 %. Le courant magnétron est fixé à 1.66 A, la puissance mesurée est comprise entre 790 et 800 W. La distance cible-substrat est de 100 mm. Les paramètres du "pulse" du courant magnétron sont identiques à ceux utilisés lors de l'étude de WO_3 (cf. §II-2-1-b). Les

vitesse de dépôt obtenues sont reportées dans le tableau IV-1. Les dépôts avec 12 % d' O_2 dans le gaz de pulvérisation présentent la vitesse de dépôt la plus élevée.

% d' O_2	5	8	12
$V_D / \text{Å.s}^{-1}$	0.76	0.86	0.9

Tableau IV.1 : Vitesse de dépôt, V_D , de couches de V_2O_5 déposées par pulvérisation cathodique en courant continu pulsé à partir d'une métallique.

IV.3. Structure et composition

IV.3.1. structure

Le diagramme de diffraction des rayons X d'une couche mince de V_2O_5 déposée sur un substrat de silicium présente un pic assez bien défini à $2\theta = 8^\circ$, et un autre moins intense et plus large situé à $2\theta = 25^\circ$ (Fig. IV-4). Ces caractéristiques sont similaires à celles obtenues avec des xérogels de type $V_2O_5 \cdot pH_2O$ [96] ou des couches hybrides de PEDOT/ V_2O_5 , fortement dopées en polymères [97]. On peut alors attribuer le premier pic au plan (002) et le second au plan (110). Ces composés de V_2O_5 présentent des structures de type 'bidimensionnelles hydratées'. Les séries 00l correspondent à l'empilement des couches de pyramides perpendiculairement à l'axe c, tandis que les séries hk0 correspondent à la configuration à deux dimensions de ces couches. La position du pic (002) peut varier en fonction de la quantité p de molécules d'eau réversiblement adsorbées présentes entre les feuillets. Ce dernier paramètre, p, peut varier entre 1.4 et 1.9. En l'absence des molécules d'eau réversiblement adsorbées, p est égal à 0.5 et la distance minimale entre les feuillets de V_2O_5 est de 0.88 nm [98]. Aldebert et al. ont montré que la distance entre les feuillets de V_2O_5 intercalés par les molécules d'eau augmentait par pas de 0.28 nm jusqu'à un taux d'insertion de molécules d'eau $p = 6$, indiquant la formation de 3 couches de molécules d'eau entre les feuillets [99]. Si l'on considère le pic attribué au plan (002), on détermine une distance interréticulaire de 1.16 nm, ce qui correspondrait donc à la présence d'une couche de molécules d'eau.

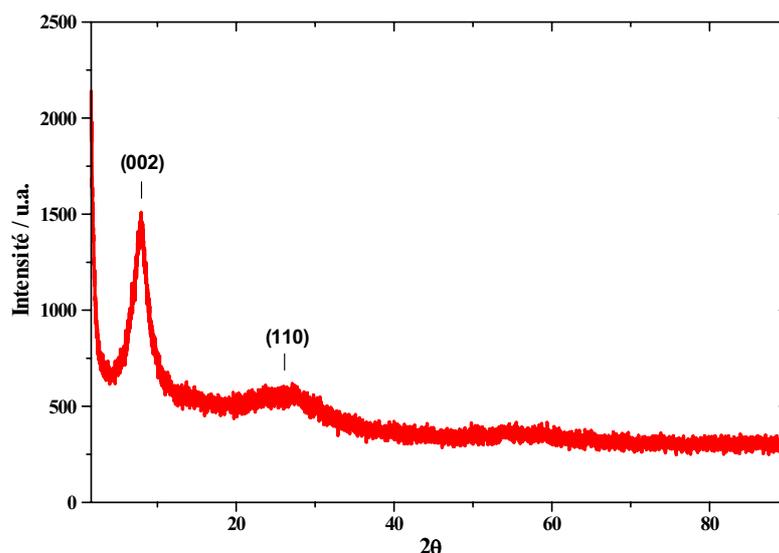


Fig. IV.4 : Spectre de diffraction d'une couche mince de V_2O_5 déposée par pulvérisation en courant continu pulsé.

La taille des cristallites évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002) est de l'ordre de 5 nm.

IV.3.2. Composition

Des analyses par Rutherford Backscattering Spectroscopy et par Nuclear Reaction Activation ont montré que les couches minces de pentoxide de vanadium étaient sur-stœchiométriques.

Des analyses, effectuées par F. Guillet au CEA/Le Ripault, par réflectométrie rasante ont permis de déterminer la densité de couches déposées avec 12 % d' O_2 et 8 % d' O_2 ; ces densités sont, respectivement, de $2.6 \pm 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et $2.8 \pm 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$. Des couches poreuses sont donc obtenues puisque la densité du V_2O_5 orthorhombique massique est de 3.36 g.cm^{-3} [11].

IV.4. Electrochimie

IV.4.1. Voltampérométrie cyclique : Comportement pseudo capacitif des films de V_2O_5

La figure IV-5 représente des voltampérogrammes cycliques d'un film de V_2O_5 déposé avec 12 % d'oxygène dans le gaz de pulvérisation et cyclé à 2 mV.s^{-1} entre 1.8 V et 3.9 V vs Li dans un électrolyte anhydre molaire de perchlorate de lithium dissous dans du carbonate de propylène. Vingt cycles sont nécessaires pour obtenir une capacité stable de $273 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$, alors qu'elle était de $305 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ au premier cycle.

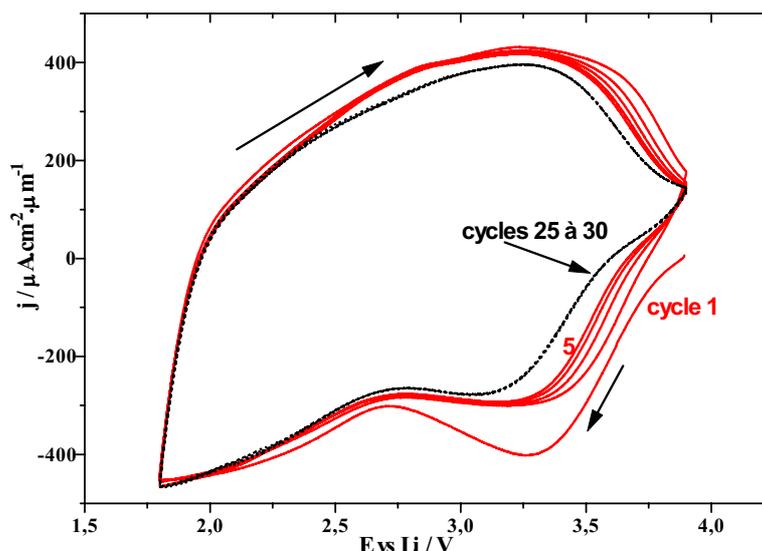


Fig. IV.5 : Voltampérométrie cyclique (2 mV/s) d'un film de V_2O_5 déposé par pulvérisation cathodique en courant continu pulsé.

Après avoir précyclé un film de V_2O_5 de 190 nm d'épaisseur pendant 30 cycles afin que sa capacité soit stabilisée, sa transmission est mesurée pour différents états d'insertion lors de cyclages effectués dans les conditions précitées (Fig. IV.6). Le voltampérométrie était mis en pause lorsque le courant atteignait zéro pour effectuer la mesure optique. Le "blanc" du spectrophotomètre était réalisé sur une cellule électrochimique remplie d'électrolyte et vide d'échantillon. Avant tout cyclage, le potentiel d'équilibre de ce film était de 3.6 V ; sa transmission après dépôt est reportée sur la figure IV.6.

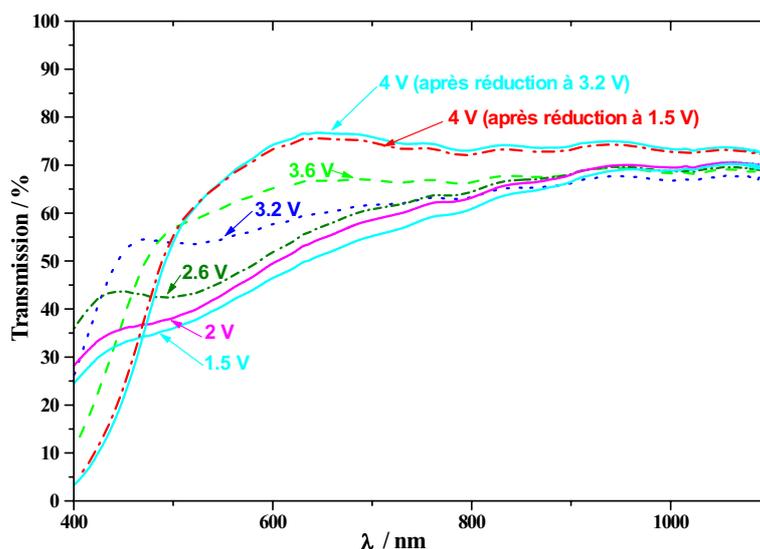


Fig. IV.6 : Evolution de la transmission d'un film de V_2O_5 (déposé avec 12% d' O_2) lors de son cyclage à 2 mV/s à différents potentiels de réduction. Le potentiel d'oxydation est égal à 4 V .

La transmission de ce film après dépôt chute avant 500 nm puis reste stable, autour de 60% , pour des longueurs d'onde plus fortes. Rappelons que cette absorption dans le bleu

explique la couleur jaune du film après dépôt et il conviendra d'améliorer la transparence, ceci sera effectué par ajout de TiO_2 (cf. plus loin, §IV-6). Lors de l'insertion électrochimique, on observe une diminution globale de la transmission, surtout dans le visible, et un déplacement du seuil d'absorption vers les énergies plus fortes. La coloration devient plus neutre lorsqu'il est réduit en milieu anhydre. L'efficacité optique à 550 nm est de $4.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Il a été constaté au cours de ce travail, que les films de V_2O_5 cyclés dans une atmosphère ambiante et un électrolyte non anhydre, présentaient une coloration bleu-gris lors de la réduction. Ceci est probablement dû à la présence des protons qui génèrent une distribution plus importante d'états localisés dans la bande interdite responsables de la coloration.

IV.4.2. Cyclages intentiostatiques : Courbes de titration et coefficient de diffusion

La technique appelée GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) a été utilisée afin de déterminer le coefficient de diffusion ainsi que la courbe de titration. Un pulse de courant de $30 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a d'abord été appliqué pendant 5 s, puis un courant nul pendant 2 heures, le potentiel à l'équilibre étant alors atteint. La figure IV-7 montre l'évolution du potentiel à l'équilibre en fonction du taux d'intercalation du lithium. Cette courbe de titration chute de manière quasi linéaire, de la même manière que celle observée sur un film de V_2O_5 déposé par pulvérisation magnétron en courant continu [100]. Ce même type d'évolution est également observé dans le cas de films obtenus par évaporation ou produits par sol-gel [101]. Dans les films nanocristallins, une distribution large de densité d'états expliquerait que la force électromotrice diminue de manière continue lors de l'insertion d'ions lithium. Rappelons que les courbes de titration de films bien cristallisés présentent des paliers correspondant aux différentes phases présentes dans le cristal en fonction du taux d'insertion [101]. La figure IV-8 reporte la courbe de décharge d'un film de V_2O_5 cristallin. On observe des plateaux à 3.4 V, 3.2 V et 2.3 V correspondant à la formation des différentes phases de $Li_xV_2O_5$ (cf. fig. IV-2). La phase cristalline ne peut insérer réversiblement qu'un lithium par mole de V_2O_5 .

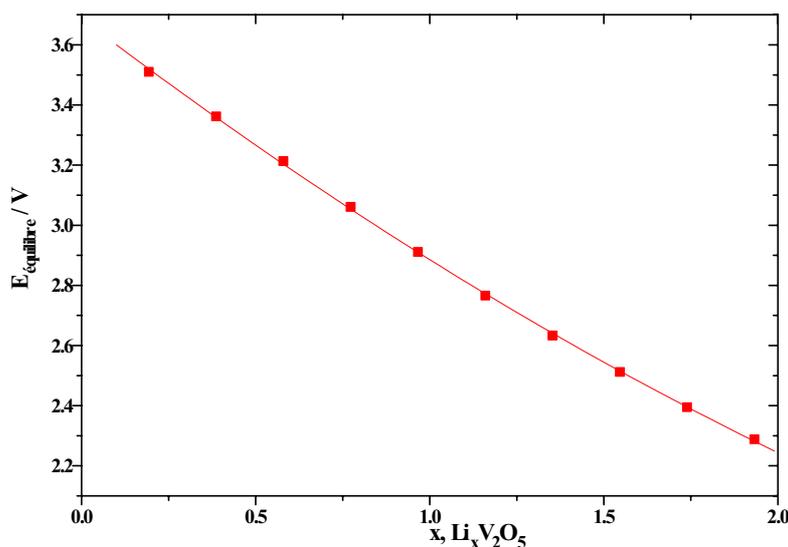


Fig. IV.7 : Courbe de titration d'un film de V_2O_5 nanocristallin déposé par pulvérisation DC.

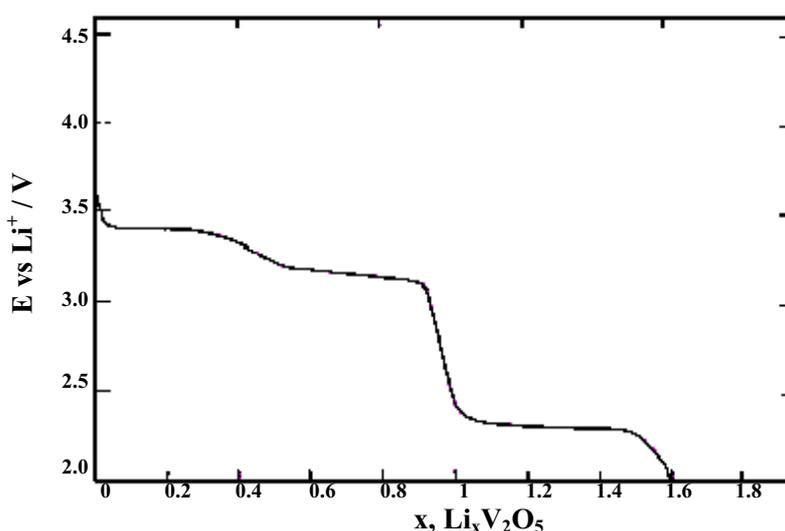


Fig. IV.8 : Courbe de décharge d'un film cristallin de V_2O_5 [101].

L'évolution du coefficient de diffusion dans des couches cristallines de V_2O_5 , déposées par évaporation puis chauffées à $400^\circ C$ pendant 1 heure, est reportée sur la figure IV-9 en fonction du potentiel appliqué [102]. Il a été déterminé par deux techniques (EIS et PITT) et varie entre 10^{-10} et $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et présente deux minima à 3.2 V et 3.4 V. Ces deux potentiels coïncident avec la position des paliers, représentés sur la figure IV-8, qui traduisent l'existence de sites d'intercalation du lithium différents, liés au changements structuraux. A ces potentiels, il existe des interactions fortes entre les électrons et les ions dans les sites d'intercalation du lithium, ce qui entraîne une diminution du coefficient de diffusion.

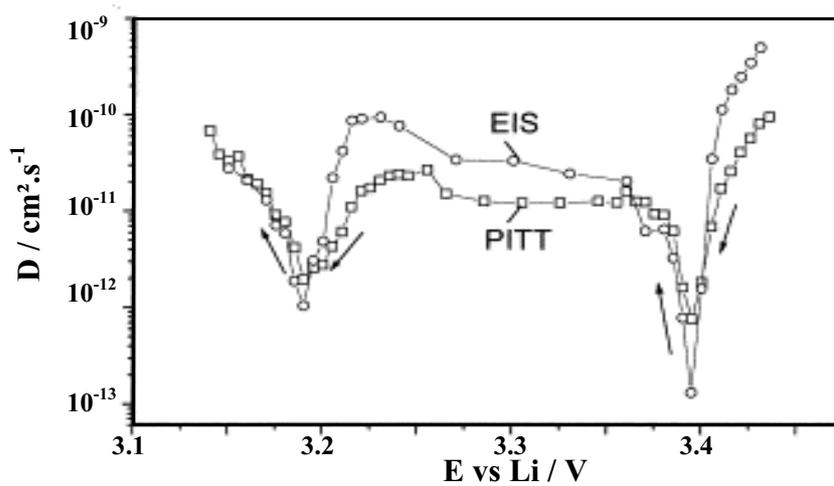


Fig. IV.9 : Coefficient de diffusion d'un film cristallin de V_2O_5 [102].

Dans nos couches, le coefficient de diffusion apparent a été déduit des mesures GITT présentées précédemment (cf. § I-4-2-a). Il est compris entre $1.5 \cdot 10^{-11}$ et $4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$. Il diminue très légèrement et de manière monotone entre $x = 0.4$ et $x = 2$ (Fig. IV-10). Une évolution quasi linéaire du coefficient de diffusion a été constatée sur des verres amorphes de V_2O_5 - P_2O_5 [103], sa valeur était comprise entre 10^{-9} et $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

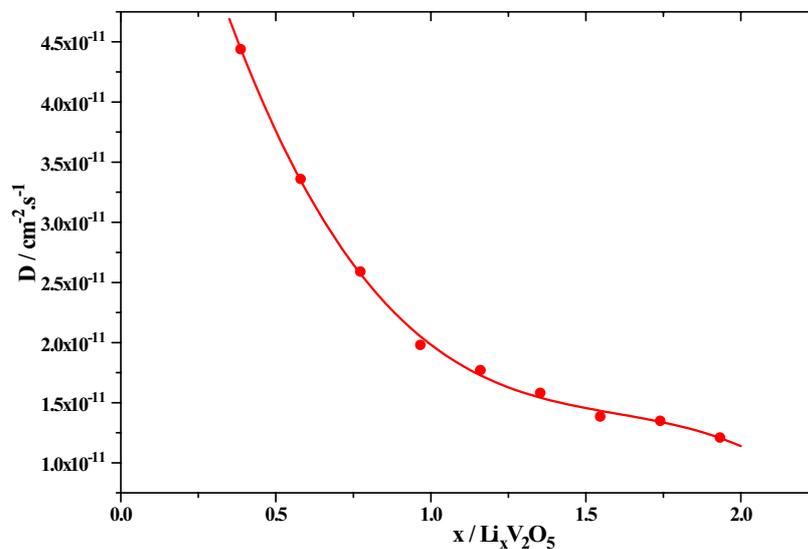


Fig. IV.10 : Coefficient de diffusion en fonction du taux d'intercalation, x , du lithium.

Dans nos films nanocristallins, comme dans les matériaux amorphes, le coefficient de diffusion ne varie donc que faiblement en fonction du taux d'intercalation, ce qui pourrait traduire un déplacement uniforme des ions lithium au sein de la couche en surface des cristallites d'une site à un autre, associés à des défauts surface (Annexe 1).

IV.5. Propriétés optiques

IV.5.1. Gap optique des films décolorés

Le spectre de transmission d'un film de V_2O_5 déposé avec 12 % d' O_2 est représenté sur la figure IV-11. E_g peut être déduit du spectre de transmission en appliquant la relation (cf. §II-5-1) $(\alpha hv) = B (hv - E_{g(i,a)})^2$, qui correspond à des transitions, indirectes au sein de matériaux cristallisés, ou se produisant dans des matériaux amorphes.

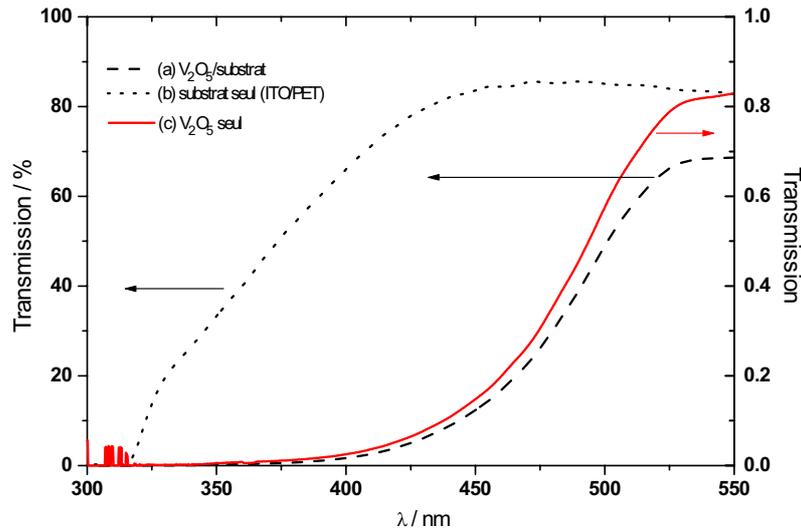


Fig. IV.11 : Spectres de transmission : a) de l'empilement complet, $V_2O_5/ITO/PET$, b) du substrat seul et c) de la couche de V_2O_5 , obtenue en divisant la transmission obtenue en a) par la transmission obtenue en b).

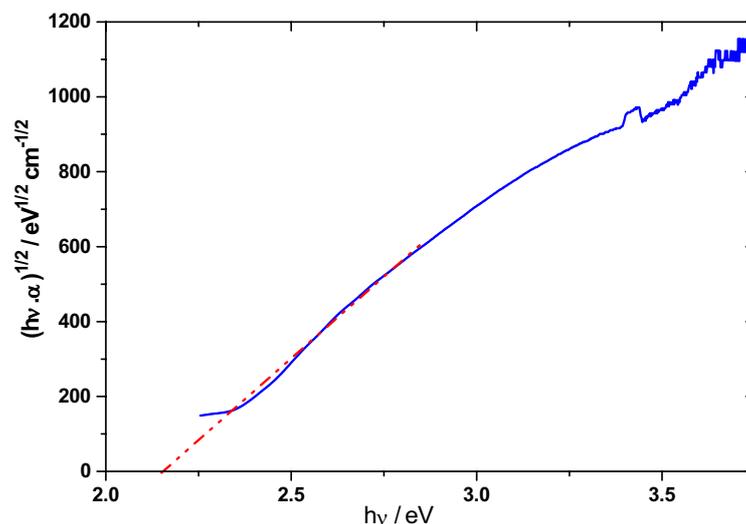


Fig. IV.12 : $(hv.\alpha)^{1/2}$ en fonction de hv relatif aux données de la figure IV-11.

La figure IV-12 représente la variation de $(hv.\alpha)^{1/2}$ en fonction de hv . L'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire avec l'axe des abscisses fournit la valeur du gap, soit $E_g = 2.2$ eV. Cette valeur est sensiblement en accord avec des données bibliographiques relatives

à des couches nanocristallines. C'est ainsi que Benmoussa et al. [89] ont déterminé le gap de V_2O_5 déposé par pulvérisation radiofréquence d'une cible de V_2O_5 . Il est de 2.37 eV pour des pourcentages d'oxygène de 10 % et 20 % et devient égal à 2.25 eV pour 5 % d' O_2 dans le gaz de pulvérisation. Un semblable comportement avait été observé lors de dépôts de V_2O_5 par pulvérisation à partir d'une cible de vanadium [104]. L'influence de la stoechiométrie et de la microstructure de films de V_2O_5 déposés par PECVD a été déterminée par M. Losurdo et al. [105]. Il s'avère que le gap optique diminue avec la perte de l'ordre structural et de la stoechiométrie.

IV.5.2. Détermination des indices optiques n et k par ellipsométrie

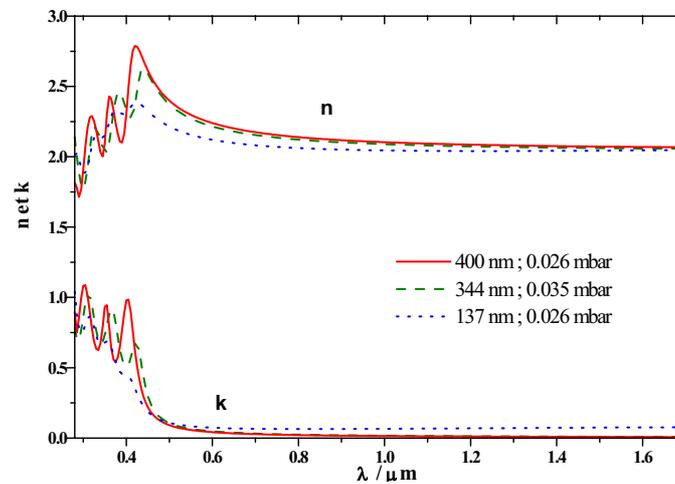


Fig. IV.13 : Indice de réfraction, n , et coefficient d'absorption, k , de couches minces de V_2O_5 .

Les mesures optiques ont été réalisées avec un ellipsomètre spectroscopique à angle variable (Woolam, USA). Des oscillateurs de Lorentz ont servi à fitter les indices optiques. La figure IV-13 reporte la variation de 280 à 1700 nm des indices optiques de trois couches de V_2O_5 après dépôt. Lors de ces trois dépôts, le courant du magnétron était de 1.66 A et le pourcentage d'oxygène égal à 12 %. L'encart sur la figure IV-13 indique l'épaisseur de la couche ainsi que la pression totale dans l'enceinte de dépôt. L'augmentation de l'indice de réfraction aux faibles longueurs d'onde est due à l'absorption fondamentale. Aux longueurs d'onde plus fortes, l'indice optique diminue légèrement de 2.5 à 2.05. L'indice de réfraction est compris entre 2.2 et 2.3 à 550 nm. Une même évolution a été observé pour des films de V_2O_5 déposés par pulvérisation RF à partir d'une cible de V_2O_5 dans une atmosphère d'argon et d'oxygène [90], mais avec des valeurs d'indices beaucoup plus élevées, de l'ordre de 2.5 à 550 nm. Un comportement similaire a été déterminée pour des films élaborés par voie sol-gel [106] et l'indice de réfraction est ici égal à 2.5 à 550 nm. Les couches obtenues dans ce travail

sont poreuses, puisque l'indice de réfraction est plus faible que celui obtenu pour les couches déposées par sol-gel, connues pour leur morphologie poreuse. Ce point est confirmé par les mesures de densité reportées précédemment (cf. §IV.3.2).

IV.6. Etude de couches minces de V_2O_5/TiO_2

Afin d'améliorer la transparence de V_2O_5 , une étude a été menée sur des couches d'oxydes mixtes V_2O_5/TiO_2 .

Les couches de V_2O_5 précédentes ont été déposées par pulvérisation cathodique en courant continu pulsé à partir d'une cible de vanadium dans une atmosphère réactive. La pulvérisation en mode courant continu donne accès à des vitesses de dépôt importantes, mais impose l'emploi de cibles métalliques onéreuses dans le cas d'alliages à base de vanadium. L'utilisation du mode radio-fréquence autorise le dépôt de mélanges d'oxydes métalliques, ce qui permet d'élaborer aisément plusieurs cibles de compositions différentes et à plus faible coût. Cette dernière technique de dépôt a été utilisée pour l'étude des couches minces de V_2O_5 dopées.

Les cibles ont été élaborées à partir d'un mélange de poudres de ces deux oxydes suivant des rapports molaires prédéfinis. Ce mélange est ensuite pressé à température ambiante afin de former une pastille de 75 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur. La cible, encore fragile, est portée à haute température (600°C) pendant 10 heures. Une prépulvérisation de 2 heures est nécessaire .

Dans une première étape une cible, constituée uniquement de poudre de V_2O_5 , a été pulvérisée en utilisant un courant magnétron radio-fréquence et une atmosphère réactive ($Ar+O_2$). Cela a permis :

- de comparer les deux modes de pulvérisation pour déposer le même matériau,
- d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir des couches minces présentant les meilleures propriétés électrochromiques en utilisant un courant radio-fréquence.

Ces conditions de dépôt serviront de base lors de l'étude des différentes compositions de cible.

IV.6.1. Etude de V_2O_5 déposé avec un courant RF

IV.6.1.a. PARAMETRES DE DEPOT

La distance cible-substrat a été fixée à 72 mm et la puissance à 100 W. Les dépôts ont été effectués au déroulé sur un film de PET recouvert d'ITO.

Le pourcentage d'oxygène et la pression totale ont été variés afin d'optimiser les propriétés électrochromes des couches minces de V_2O_5 . Un dépôt dans une atmosphère d'argon pur mène à un dépôt métallique. Les vitesses de dépôt obtenues par pulvérisation radio-fréquence sont, comme prévu, inférieures à celles obtenues par pulvérisation en courant continu pulsé. On notera la diminution logique de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène (cf. § IV.2). Les films déposés avec 5 % et 10 % d'oxygène présentent un aspect jaune opaque, ainsi qu'une très faible adhérence au substrat, provenant probablement d'une trop grande porosité. Les films déposés avec 1 % d' O_2 adhèrent bien au substrat et présentent une structure similaire à celle des films déposés par pulvérisation avec un courant DC pulsé (§IV-3-1).

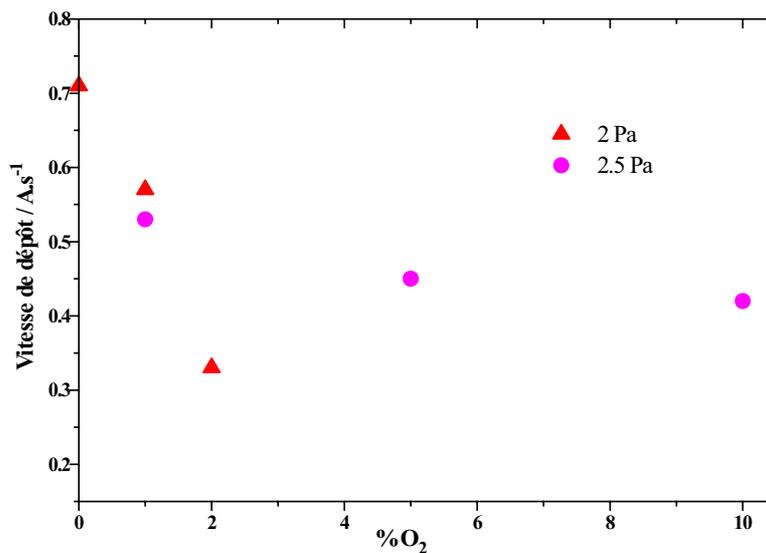


Fig. IV.14 : Vitesse de dépôt de films de V_2O_5 déposés par pulvérisation cathodique en courant radio-fréquence.

IV.6.1.b. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

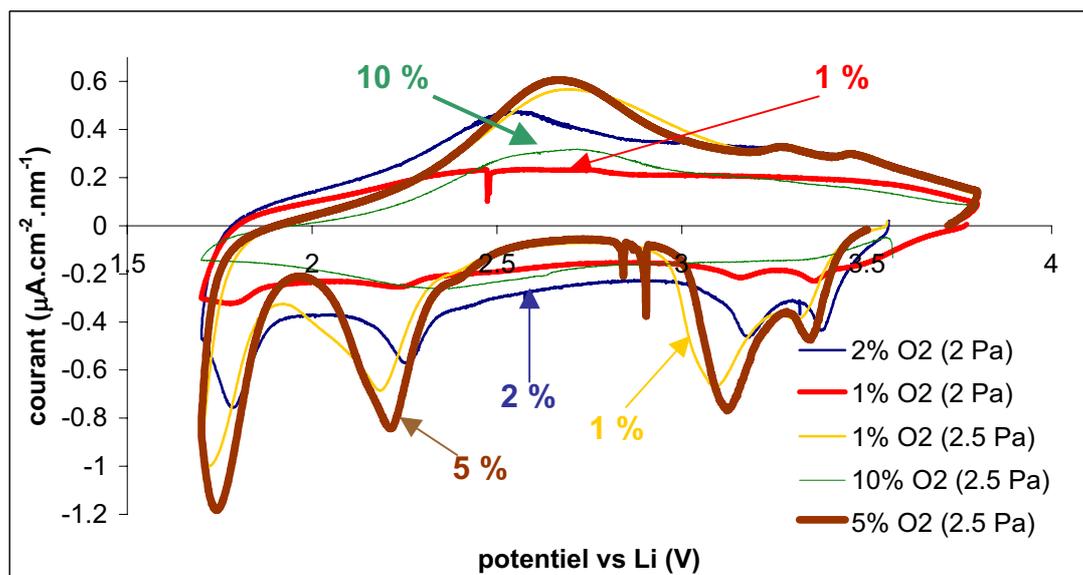


Fig. IV.15 : Voltampérogrammes cycliques à 2 mV/s de films de V_2O_5 (1^{er} cycle) élaborés par pulvérisation cathodique RF.

Les films dont la vitesse de dépôt est présentée sur la figure IV-14 ont été cyclés dans un électrolyte molaire de perchlorate de lithium dissous dans du carbonate de propylène. Une cellule à deux électrodes a été utilisée. Le film constitue l'électrode de travail et un barreau de lithium assurait le rôle de contre-électrode et de référence. Ces films ont été cyclés entre 1.7 V et 3.8 V vs Li à la vitesse de 2 mV/s. Les figures IV-15 et IV-16 représentent les voltampérogrammes (1^o et 5^{ième} cycle) pour différentes pressions d'oxygène dans le gaz de pulvérisation.

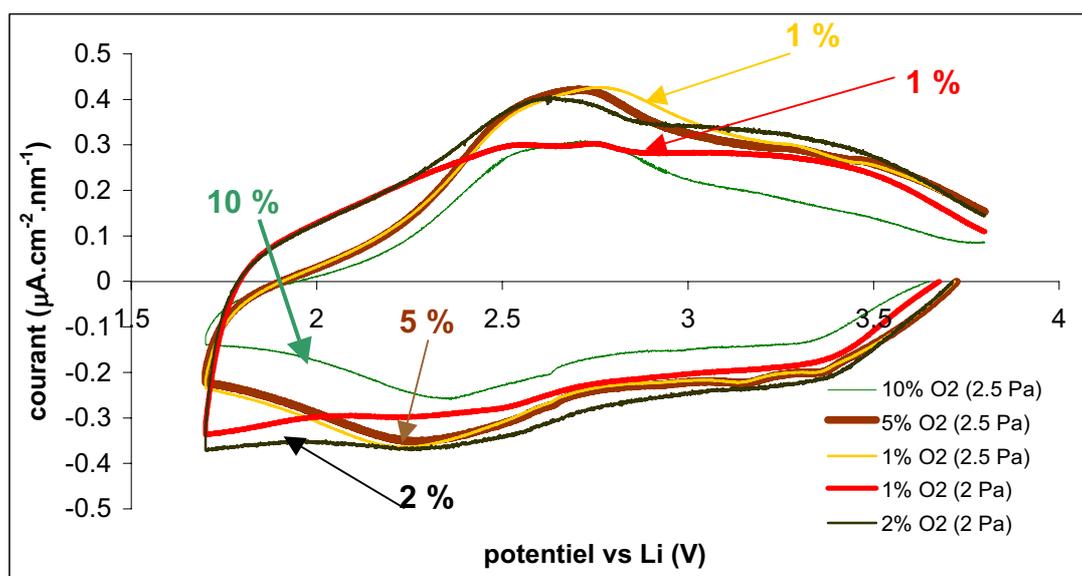


Fig. IV.16 : Voltampérogrammes cycliques à 2 mV/s de films de V_2O_5 (5^{ième} cycle) élaborés par pulvérisation cathodique RF.

On retrouve sur le voltampérogramme de la fig. IV-15 les pics prédits par la littérature [107], situés à 3.2 V et 3.4 V, pour le premier jeu de pics de réduction, et à 1.8 V et 2.2 V pour le deuxième jeu de pics. On constate, sur la fig. IV-16, qu'au 5^{ième} cycle, les pics de réduction sont moins bien définis, ce qui traduit une amorphisation des couches au cours des premiers cycles. A l'issue des premiers cycles, on remarque en fait un comportement électrochimique de type pseudo-capacitif. Au regard des charges échangées par ces films au cours des 5 premiers cycles (Tableau IV-2), deux films sont intéressants de par leur bonne capacité électrochimique et leurs faibles pertes : ceux déposés avec 2 % d'O₂ et 1 % d'O₂ à 2 Pa. Cependant le film déposé avec 1 % d'O₂ possède, contrairement au film déposé avec 2 % d'O₂, des pics faiblement définis et cela dès le premier cycle, ce qui engendre une meilleure tenue au cyclage.

	Q / mC.cm ⁻² .μm ⁻¹		
	1 ^{er} cycle	5 ^{ième} cycle	Pertes / %
10 % O ₂ (2.5 Pa)	170	165	2
5 % O ₂ (2.5 Pa)	330	250	30
1 % O ₂ (2.5 Pa)	320	250	20
1 % O₂ (2 Pa)	280	240	17
2 % O ₂ (2 Pa)	300	260	15

Tableau IV.2 : Quantité de charges échangées et perte en capacité au cours des 5 premiers cycles.

IV.6.1.c. PROPRIETES OPTIQUES

La transmission après dépôt des films présentés dans le tableau IV-2 est reportée sur la figure IV-17. Le seuil d'absorption des films déposés avec une plus forte pression totale, donc plus poreux, se situe à des énergies plus faibles que celui des matériaux plus denses. La porosité engendre des surfaces spécifiques plus importantes et donc une distribution énergétique plus étendue des états localisés dans la bande interdite, ce qui diminue le gap extrinsèque et donc le seuil d'absorption.

Des mesures optiques pour différents états d'insertion ont été réalisées sur un film, déposé avec 1 % d'O₂, de 180 nm d'épaisseur après un précyclage de 30 cycles à 2 mV/s dans un électrolyte molaire de LiClO₄ dans PC (Fig IV-18 et19).

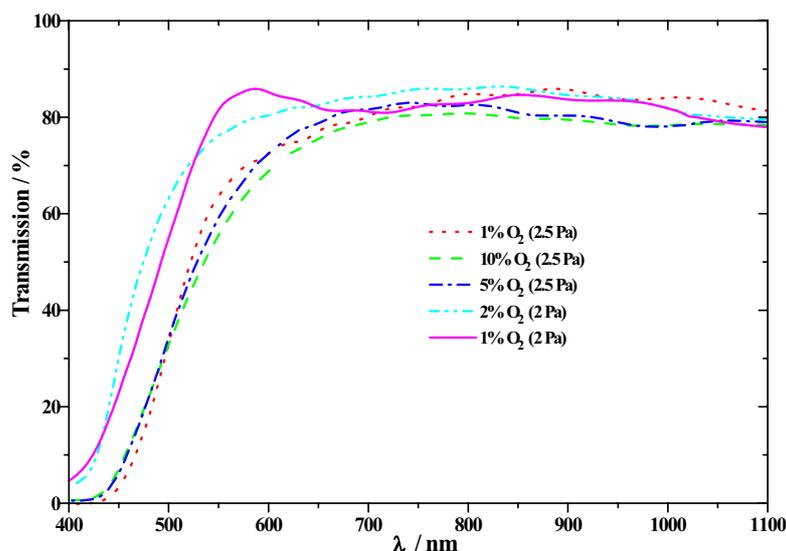


Fig. IV.17 : Transmission après dépôt de films de V_2O_5 sur substrat ITO/PET élaborés par pulvérisation cathodique RF.

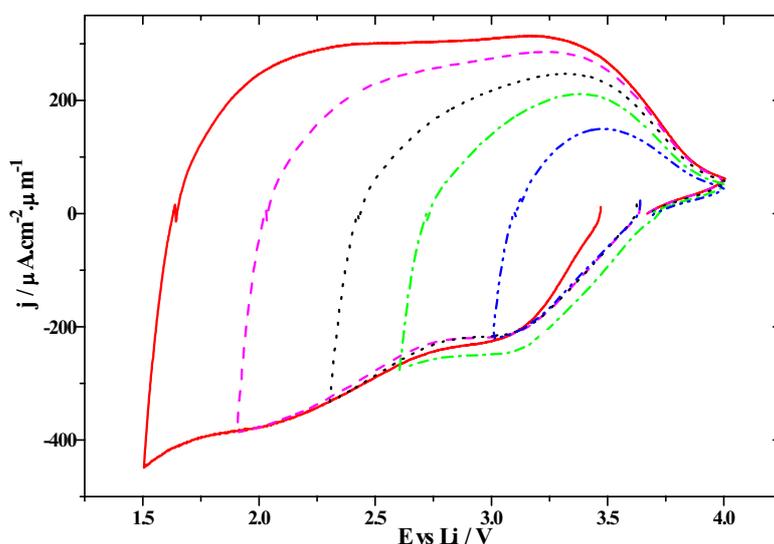


Fig. IV.18 : Voltampérommes cycliques (2 mV/s) de films de V_2O_5 pour différents potentiels de réduction et quantités de charges échangées lors de ces cycles.

On peut comparer alors les dépôts de V_2O_5 déposés par deux techniques de pulvérisation : le courant continu pulsé à partir d'une cible de vanadium et le courant radio-fréquence à partir d'une cible de V_2O_5 . La comparaison des voltampérommes cycliques (Fig. IV-5 et IV-18), de l'évolution de la transmission au cours du cyclage (Fig. IV-6 et IV-19), ainsi que des capacités, comprises autour de $280\text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$, indique que l'optimisation des paramètres de dépôt a conduit au même résultat. L'efficacité optique, η , de ce film à 550 nm est de $2.7\text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$, ce qui traduit une faible coloration cathodique caractéristique d'un comportement "optiquement passif".

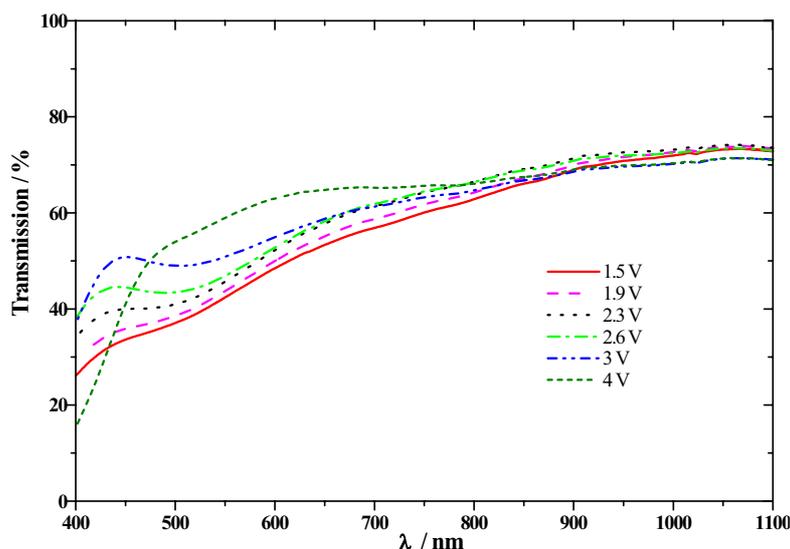


Fig. IV.19 : Evolution de la transmission de films de V_2O_5 à différents potentiels de réduction au cours des voltampérogrammes cycliques présentés sur la figure IV-18.

IV.6.2. Etude du mélange V_2O_5 / TiO_2 déposé par RF

IV.6.2.a. PARAMETRES DE DEPOT

La série de dépôt présentée dans le tableau IV-3 a été effectuée en conservant les paramètres optimisés de l'étude précédente, soit : une pression totale de 0.02 mbar, un pourcentage d'oxygène de 1 %, une puissance de 100 W et une distance cible-substrat de 72 mm. Les pourcentages molaires des deux oxydes, Ti/V, sont augmentés par pas de 25 %. On constate que l'ajout de TiO_2 dans la cible entraîne une rapide diminution de la vitesse de dépôt.

Films de V_2O_5 - TiO_2	Ti/V	$V_D / \text{Å} \cdot \text{s}^{-1}$
1	100/0	0.03
2	75/25	0.02
3	50/50	0.10
4	25/75	0.11
5	0/100	0.32

Tableau IV.3 : Vitesse de dépôt, V_D , de films d'oxydes mixtes, V_2O_5/TiO_2 , déposés par pulvérisation cathodique en courant continu pulsé à partir d'une métallique.

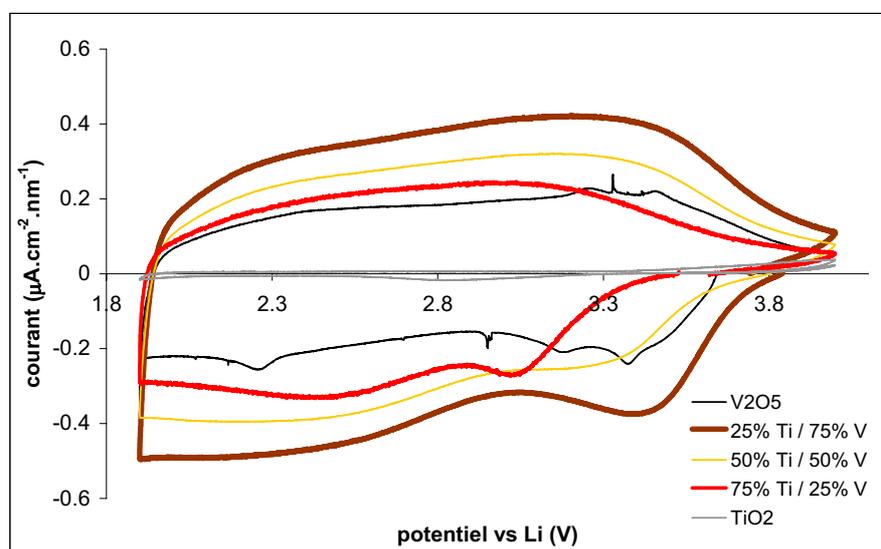
IV.6.2.b. PROPRIETES STRUCTURALES

Des spectres de diffraction ont été réalisés dernièrement sur des couches minces d'oxydes mixtes déposées sur substrat de Silicium. Nous ne reporterons dans ce manuscrit que les conclusions des premiers résultats obtenus. Il s'avère que l'ajout de TiO_2 dans la cible engendre l'apparition de pics de diffraction supplémentaires correspondant à la phase anatase de TiO_2 . L'intensité de ces derniers pics augmente avec le pourcentage de TiO_2 .

dans la cible. Le large pic attribué à la phase de V_2O_5 hydratée, situé à $2\theta \sim 8^\circ$ pour l'oxyde seul, est décalé vers des angles plus élevés et cela quel que soit le taux de TiO_2 dans la cible. Par ailleurs, l'oxyde de titane est hydrophobe ; il pourrait ainsi "chasser" les molécules d'eau situées entre les couches, ce qui expliquerait la diminution du paramètre de maille suivant l'axe c.

IV.6.2.c. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

Les films présentés tableau IV-3 ont été cyclés à 2 mV/s entre 1.9 V et 4 V dans un électrolyte molaire de $LiClO_4$ dans PC. Le même comportement amorphe est constaté. Aucun pic bien défini ne permet d'isoler le comportement



électrochimique du V_2O_5 et du TiO_2 .

Fig. IV.20 : 1^{er} cycle de voltampérogrammes cycliques de films d'oxydes mixtes V_2O_5/TiO_2 .

Le tableau IV-4 reporte les capacités de ces cycles au premier et au 5^{ème} cycle. On constate que l'ajout de 25 % de TiO_2 dans la cible n'altère pas la capacité du film, bien que cet oxyde ne participe pas au processus électrochimiques (Fig. IV-20). Au-delà de ce pourcentage, la capacité ne diminue que faiblement. TiO_2 pourrait ainsi contribuer à augmenter la densité des sites actifs sur la surface des cristallites de V_2O_5 .

Notons que Surca et al. ont mis en évidence par IR des liaisons V-O-Ti dans des matériaux nanocristallins élaborés par voie sol-gel. De telles liaisons ne sont plus observées dans le matériau chauffé à 400°C, les deux phases cristallisées TiO_2 et V_2O_5 étant alors observées séparément [107]. On pourrait alors penser que les liaisons V-O-Ti existent

essentiellement aux joints de grains, contribuant ainsi à l'augmentation de la densité des sites actifs de greffage des ions lithium à la surface des grains.

	Q / $mC.cm^{-2}.nm^{-1}$		
	1 ^{er} cycle	5 ^{ième} cycle	Pertes / %
TiO ₂	Non significatif	Non significatif	Non significatif
75 % TiO ₂ / 25 % V ₂ O ₅	190	160	15
50 % TiO ₂ / 50 % V ₂ O ₅	260	230	14
25 % TiO ₂ / 75 % V ₂ O ₅	350	310	15
V ₂ O ₅	330	280	15

Tableau IV.4 : Rétenion de capacité des films d'oxydes mixtes (V_2O_5/TiO_2).

IV.6.2.d. PROPRIETES OPTIQUES

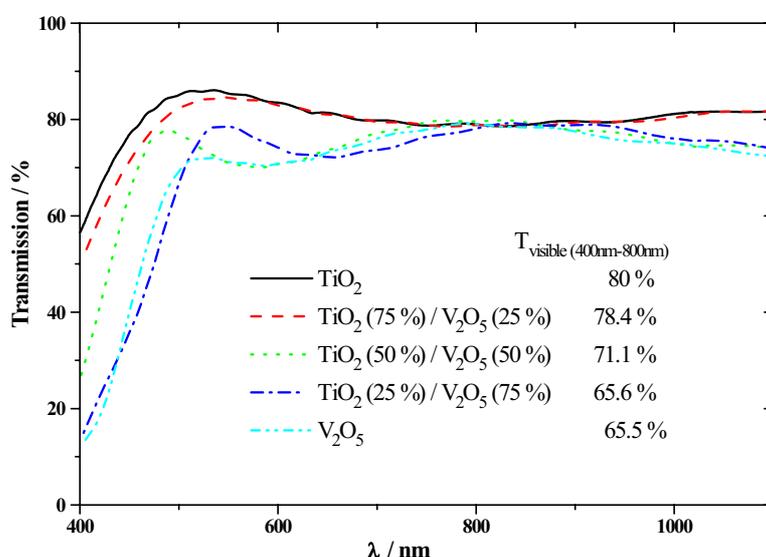


Fig. IV.21 : Transmission après dépôt de films d'oxydes mixtes. La transmission visible est indiquée en encart pour les différentes compositions étudiées.

La figure IV-21 présente les spectres de transmission des films après dépôt en fonction des différentes compositions des cibles. On constate que l'ajout de TiO₂ déplace le seuil d'absorption vers les hautes énergies, accentuant ainsi la neutralité de coloration des films. Il apparaît que les cibles TiO₂ (50%) / V₂O₅ (50%) conduisent à des films combinant une transmission élevée dans le visible après dépôt et une capacité électrochimique importante. La figure IV-22 reporte l'évolution de la transmission d'un tel film en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie cyclique).

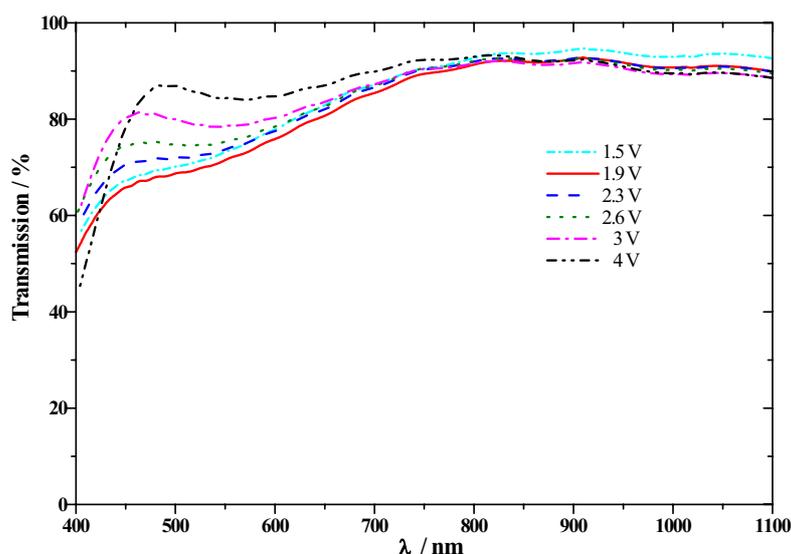


Fig. IV.22 : Evolution de la transmission d'un film d'oxydes mixtes (50% TiO_2 / 50% V_2O_5) de 100 nm d'épaisseur en fonction du potentiel de réduction appliqué lors des cyclages présentés sur la figure III-19.

IV.7. Conclusion

Des couches minces d'oxyde de vanadium ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant d'une part, un courant continu pulsé et une cible de vanadium et, d'autre part, un courant radio-fréquence et une cible de V_2O_5 . Il s'avère que l'optimisation des paramètres de dépôt a conduit dans les deux cas à des couches minces présentant des propriétés structurales, optiques et électrochimiques similaires.

Ces oxydes se composent d'une structure lamellaire dans laquelle les couches, perpendiculaires à l'axe c , sont séparées par une couche de molécules d'eau. Leur capacité électrochimique est de l'ordre de $280 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ lorsque ces films sont cyclés en milieu anhydre entre 1.8 et 3.9 V vs Li. Ces films présentent après dépôt une couleur jaune pâle engendrée par l'absorption des longueurs d'onde inférieures à 450 nm et correspondant au bleu. Ils présentent lors du cyclage en milieu anhydre un comportement dit optiquement passif, puisque l'efficacité optique, η , reste faible et inférieure à $5 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$. Ce comportement est à différencier de celui observé par d'autres auteurs, qui ont mis en évidence un effet électrochrome très marqué pour des couches nanocristallines de structure α - V_2O_5 orthorhombique [90, 108]. Ce comportement peut s'expliquer sur la base du schéma de bande reporté sur la figure IV-3, qui fait intervenir une bande étroite à 0.6 eV en dessous de la bande de conduction plus large. Lors de l'insertion électrochimique des ions lithium, cette bande serait occupée en premier et engendrerait des transitions de cette sous-bande vers la bande de conduction, responsables des différentes colorations observées par les auteurs précités [90,

108]. Dans le cas de nos couches lamellaires nanocristallines hydratées, optiquement passive, la sous-bande V_{3d} ne serait pas présente. Des états localisés seraient situés au voisinage des bandes de valence et de conduction. Les niveaux donneurs engendrés par l'insertion électrochimique pourraient être situés au voisinage immédiat de la bande de conduction, ce qui pourrait expliquer le comportement optiquement passif dans le visible.

Afin d'améliorer la neutralité de coloration de ces couches, des cibles d'oxyde mixte V_2O_5/TiO_2 ont été réalisées. L'ajout progressif de TiO_2 dans les cibles conduit à des couches minces dont la neutralité de coloration s'améliore avec le pourcentage de TiO_2 . ; le seuil d'absorption étant alors décalé vers des énergies de plus en plus fortes. La capacité électrochimique de ces couches ne diminue pas proportionnellement au rapport V_2O_5/TiO_2 dans la cible ; elle ne diminue que légèrement par rapport à la capacité de la couche de V_2O_5 seul. Compte tenu de la présence de deux phases cristallines bien distinctes lors de la cristallisation, on peut raisonnablement penser que les liaisons V-O-Ti présentes dans le matériau nanocristallin [107] se situent aux joints de grains. Le titane contribuerait ainsi à augmenter la surface spécifique des cristallites de V_2O_5 ; ce qui augmenterait leur capacité électrochimique.

Lors de l'insertion d'ions lithium, Surca et Orel [107] ont constaté que le pic attribué à la liaison V-O-Ti diminuait d'intensité. Ceci est du, selon nous, à la réduction du V^{5+} en V^{4+} ; le caractère covalent de la liaison V-O augmentant avec le degré d'oxydation du vanadium, il serait normal que cette liaison s'affaiblisse lors de l'insertion des ions lithium. Dans le mécanisme de coloration cathodique de ces oxydes mixtes, nous ne faisons pas intervenir la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} car elle n'apparaît qu'en deçà de 1.7 V versus Li.

Chapitre V : Etude de dispositifs électrochromes fonctionnant avec les ions Li^+

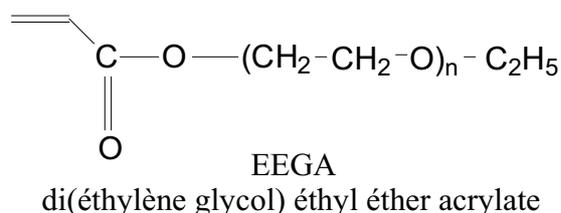
Deux types de démonstrateurs électrochromes, laminés et monolithiques, à modulation d'absorption optique dans le domaine du visible – proche-infrarouge ont été élaborés en utilisant les couches minces en trioxyde de tungstène vis à vis de contre-électrodes en oxyde de nickel lithié ou en oxyde de vanadium.

V.1. Réalisation et étude de dispositifs électrochromes laminés

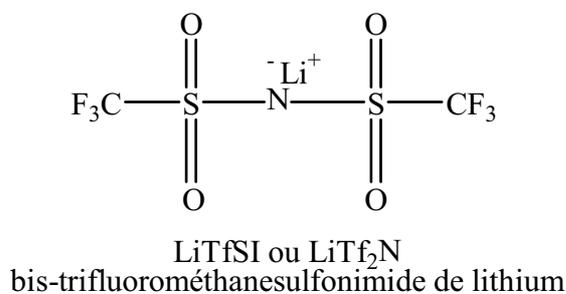
V.1.1. Réalisation d'un électrolyte polymère-gel

Cet électrolyte gélifié est constitué d'un réseau polymère à base d'acrylates photopolymérisables, qui encapsulent une phase liquide composée d'un sel de lithium solvaté.

La structure moléculaire de l'acrylate utilisé est :



La structure moléculaire du sel de lithium choisi est :



Le mélange est constitué de : 5 g d'EEGA, 1.656 g de LiTfSI, 3.2 g de carbonate de propylène (PC) et 0.015 g de Benzoïn méthyl éther (BME) afin d'initier la polymérisation.

Avec un pourcentage massique d'acrylates de 40 % nécessaire à l'assemblage et à une bonne tenue mécanique des dispositifs, l'électrolyte polymère-gel ainsi élaboré présente une conductivité, à 293 K, de $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.

V.1.2. Réalisation de dispositifs

Afin de valider le bon fonctionnement d'un dispositif électrochrome, ce dernier doit subir un ensemble de tests. Les modifications de la quantité de charges injectées par unité de surface doivent être suivies, ainsi que l'évolution des temps de commutation lors de la coloration et de la décoloration, l'effet mémoire du dispositif en circuit ouvert, l'uniformité optique de la cellule.

Différents types de cellule ont été réalisées, la différence résidant dans le choix de la contre-électrode, constituée par un film d'oxyde de nickel lithié élaboré avec 40 % d' O_2 ou un film d'oxyde de vanadium. L'influence du substrat, constitué de PET/ITO60 ou de verre/ITO a également été examinée. Les résistances par carré des électrodes conductrices transparentes sont respectivement 60Ω par carré et 20Ω par carré. Le tableau V-1 récapitule les différents éléments des dispositifs élaborés. WO_3 est tout d'abord préchargé en ions lithium avec une densité de charges de 20 mC.cm^{-2} . Les deux demi-cellules sont alors cyclées dans une solution de 0.5 M de LiTfSI dissous dans du PC, puis laissées dans l'état transparent. L'électrolyte photopolymérisable constitué du mélange de LiTfSI séché, de l'EEGA et du BME est préparé à l'air puis rentré en BAG. Le PC, ouvert en boîte en gants, y est rajouté. Le mélange est appliqué sur les deux demi-cellules, qui sont assemblées hors boîte à gants. Le dispositif est placé 5 minutes sous une lampe UV.

Dispositif "A"	verre / ITO / WO_3 (300 nm) / EP / V_2O_5 (200 nm) / ITO / verre
Dispositif "B"	PET / ITO / WO_3 (300 nm) / EP / V_2O_5 (200 nm) / ITO / PET
Dispositif "C"	PET / ITO / WO_3 (300 nm) / EP / $LiNiO_2$ (150 nm) / ITO / PET

Tableau V-1 : Composition des différents dispositifs laminés, assemblés à l'aide d'un électrolyte photopolymérisable (EP).

V.1.2.a. DEMONSTRATEURS A BASE DE WO_3 ET DE V_2O_5

1-A : DISPOSITIF "A"

Ce dispositif est scellé avec une colle époxy de type Araldite. La surface active de cette cellule est de 44 cm^2 . Il est soumis hors boîte à gants ($T=25^\circ\text{C}$) à des créneaux de potentiel fixés à -1.5 V et $+1.5 \text{ V}$ pendant 90 s chacun, afin d'optimiser le contraste optique.

• CYCLABILITE

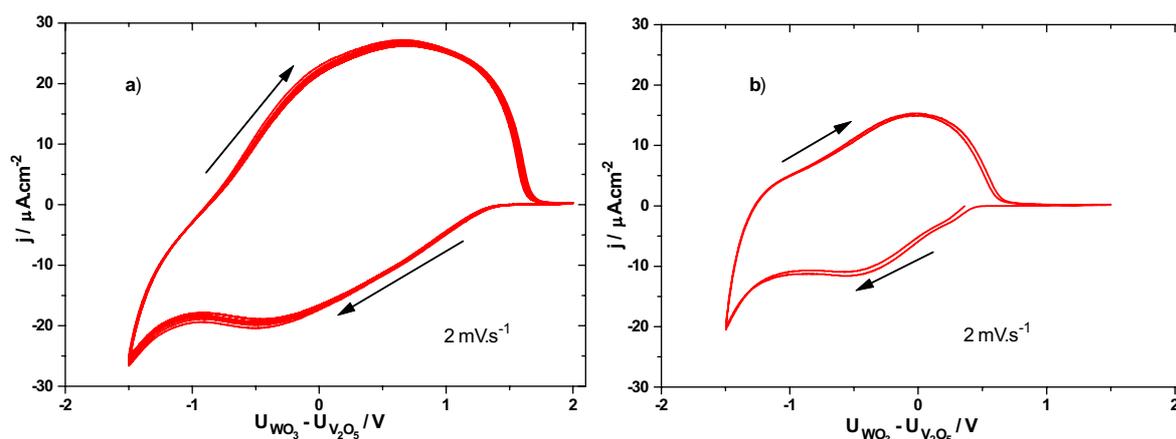


Fig. V-1 : Voltampérogrammes cycliques des deux demi-cellules de WO_3 et V_2O_5 sur substrat ITO/verre cyclées l'une face à l'autre : a) dans un électrolyte liquide de 0.5 M LiTfSI avant assemblage, b) après assemblage avec un électrolyte polymère-gel. Les flèches indiquent le sens de cyclage.

Le voltampérogramme cyclique de la figure V-1a, comporte un pic de réduction centré autour de -0.5 V qui correspond à la coloration du WO_3 et à la désinsertion du lithium de V_2O_5 . La diminution du courant pour des potentiels inférieurs à -1 V , peut être attribuée à la réduction de l'eau résiduelle combinée à celle de la désinsertion de V_2O_5 . En oxydation, le large pic centré autour de $+0.7 \text{ V}$ correspond à la désinsertion des ions lithium (la décoloration) de WO_3 et à l'insertion simultanée des ions dans V_2O_5 . Le fait que le courant d'oxydation revienne égal à zéro montre que la contre-électrode de V_2O_5 n'est pas limitante au niveau de sa capacité électrochimique. Le voltampérogramme cyclique de la figure V-1b, présente les mêmes caractéristiques que celui de la figure V-1a en réduction. En oxydation, il apparaît un épaulement à -1.25 V et un pic large centré autour de 0 V , c'est à dire à un potentiel plus faible que celui du graphe a. Dans un système assemblé, la conductivité ionique de l'électrolyte polymère-gel, environ 10 fois plus faible que celle de l'électrolyte liquide correspondant, introduit une polarisation supplémentaire. En effet, l'apparition de deux pics en oxydation pourrait traduire un retard entre la désinsertion des ions lithium dans WO_3 et

l'insertion des ions dans V_2O_5 . Toutefois la vitesse de balayage est assez lente (2 mV/s) pour permettre un échange réversible de toutes les charges entraînant une décoloration complète de WO_3 . On peut également remarquer que la charge échangée est plus faible lorsque la cellule est assemblée ; des traces d'eau vraisemblablement présentes dans le dispositif lors de l'assemblage final peuvent être la cause de la chute de capacité.

• COURBES DE TRANSMISSION OPTIQUE

La figure V-2 montre l'évolution de la transmission de la cellule en fonction du nombre de cycles pour des longueurs d'onde allant de 400 nm à 1100 nm. On observe que, sur ce domaine de longueurs d'onde, la modulation de transmission par absorption est effective et maximale autour de 650 nm. Jusqu'au 80^{ième} cycle, on observe une transmission en coloration de l'ordre de 65 % autour de 650 nm. A partir des cycles suivants jusqu'au 700^{ième}, on obtient une légère amélioration de l'état transparent jusqu'à une transmission stabilisée de 68 % à 650 nm. Lors de la coloration (fig. V-3), on observe une diminution continue de la transmission aux 80 premiers cycles, puis elle se stabilise à une transmission de 10 % à 650 nm. La transmission dans le domaine spectral du visible, définie entre 400 nm et 800 nm, dans l'état transparent au 704^{ième} cycle est de 62 %. Celle dans l'état coloré au 704^{ième} cycle est de 17 %. On obtient à 550 nm un contraste optique de 3:1.

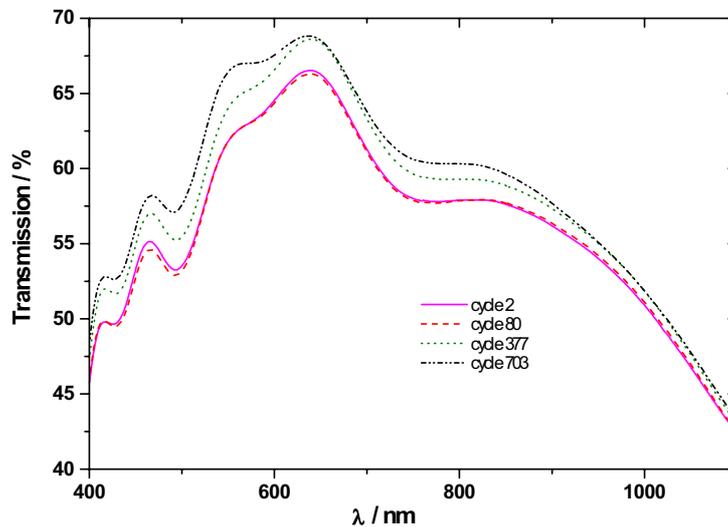


Fig.V-2 : Evolution de la transmission à l'état décoloré du dispositif "A" en fonction du nombre de cycles.

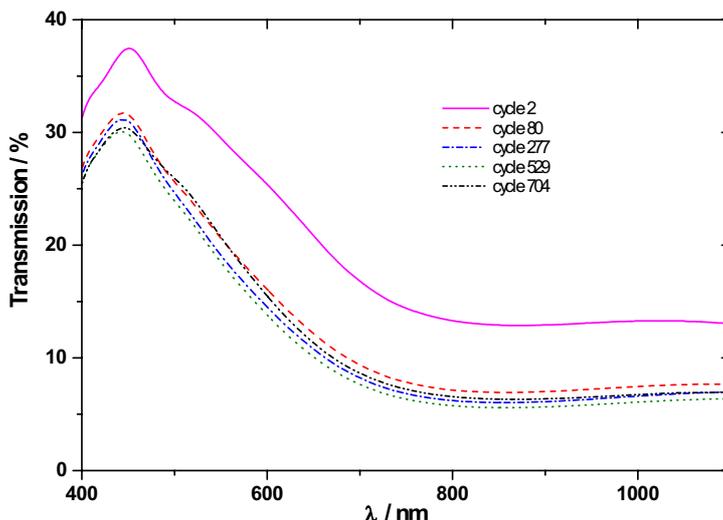


Fig.V-3 : Evolution de la transmission à l'état coloré du dispositif "A" en fonction du nombre de cycles.

A partir du 700^{ième} cycle, le système se dégrade sur les bords. De plus la transparence de la cellule augmente à l'état décoloré. Ces constatations se recourent avec ce que l'on peut observer sur la figure V-4, qui représente l'évolution de transmission de la cellule en fonction du nombre de cycles du 700^{ième} au 1000^{ième}. Lorsqu'on se rapproche du 1000^{ième} cycle, la transmission dans l'état décoloré augmente pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm et diminue pour des longueurs d'onde supérieures. Cette augmentation de la transmission avant 550 nm peut s'expliquer par le fait que la couche de V_2O_5 est attaquée par l'eau, entraînant un accroissement de la transparence. La transmission dans l'état coloré augmente d'environ 7 % sur tout le domaine de longueurs d'onde. Cette atténuation de la coloration correspond à une baisse de la capacité d'insertion de la couche de WO_3 .

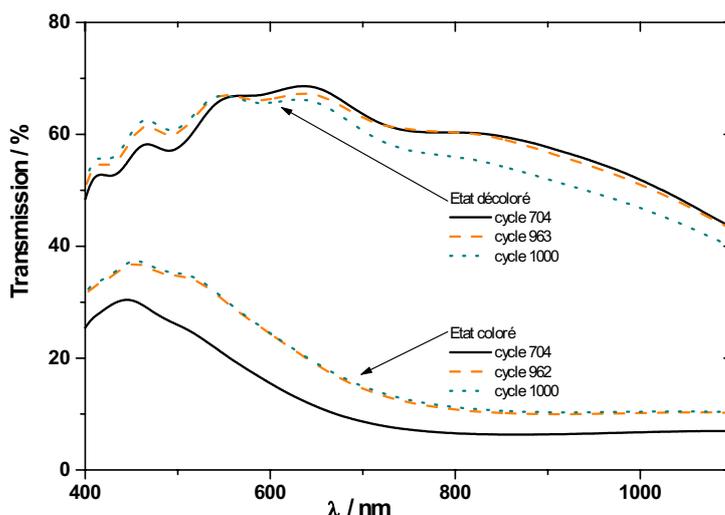


Fig.V-4 : Vieillessement du système. Evolution de la transmission du dispositif "A" en fonction du nombre de cycles.

• QUANTITE DE CHARGES ECHANGEES

La figure V-5 montre l'évolution de la densité de charges échangées réversiblement en fonction du nombre de cycles. La charge échangée reste stable du 40^{ième} au 650^{ième} cycle et garde une charge élevée de 13 mC.cm^{-2} . Cette diminution des charges provient de l'hydratation du dispositif entraînant la dégradation des couches. La qualité du scellage reste un facteur incontournable pour une bonne durabilité des systèmes, à moins de trouver "un électrolyte hydrophobe au lithium" (voir conclusion).

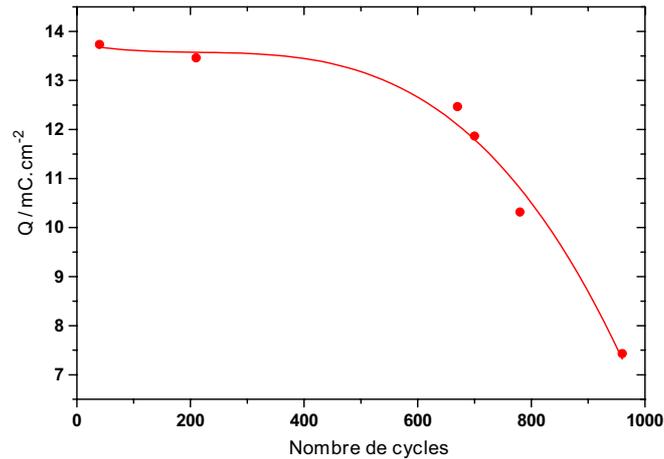


Fig.V-5 : Evolution de la densité de charges échangées en fonction du nombre de cycles.

Au 700^{ième} cycle, l'efficacité optique du film à 550 nm est de $43 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ et de $69 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$ à 650 nm.

• TEMPS DE REPONSE ET EFFET MEMOIRE

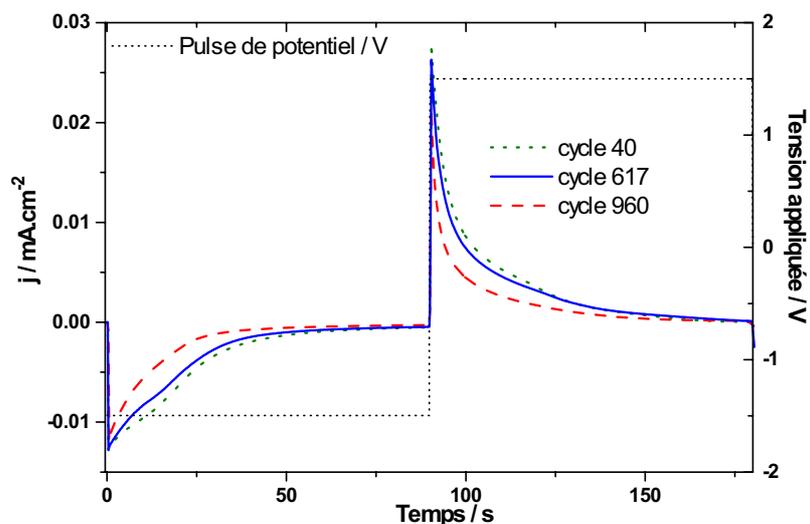


Fig. V-6 : Réponse de la densité de courant à l'impulsion de potentiel appliquée au dispositif "A" en fonction du nombre de cycles.

Des créneaux de potentiel de + ou - 1.5 V ont été appliqués pendant 90 s. Le dispositif "A" se colore en 50 s et se décolore en 60 s. Le dispositif laissé dans l'état coloré après 700 cycles présente une augmentation de 10 % de sa transmission au bout de 3 jours. Lorsque le dispositif est laissé dans l'état décoloré, une diminution de 2.5 % de la transparence est observée (Fig. V-7).

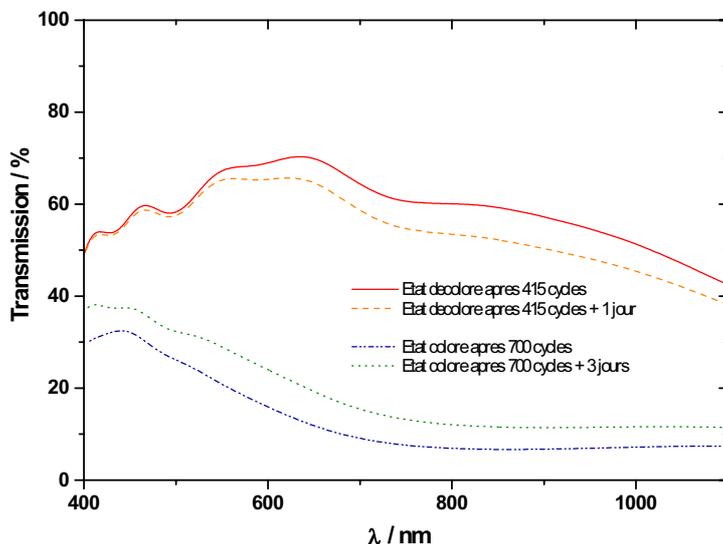


Fig.V-7 : Effet mémoire du dispositif "A".

1-B : DISPOSITIF "B"

Ce dispositif de 44 cm² est scellé avec une colle pour plastique de type "Aravnyl".

• CYCLABILITE

Lors de la réduction, un pic centré autour de -1 V correspondant à la réduction (coloration) du WO_3 et à l'oxydation de V_2O_5 est présent dans les figures V-8a et V-8b. La chute du courant de réduction pour des potentiels inférieurs à -1 V sur la figure V-8b correspond à la réduction de l'eau résiduelle introduite lors de l'assemblage. Les caractéristiques en oxydation avec deux épaulements centrés autour de -0.8 V et +0.25 V sont identiques dans les deux cas, ce qui démontre que les résistances d'interfaces entre l'électrolyte photopolymérisable et les couches électrochromes sont de même nature qu'avec l'électrolyte liquide. On observe cependant une plus grande polarisation lors de la phase d'oxydation qu'avec un système sur verre, ce qui montre que la cinétique de transfert de charges est plus lente sur substrat ITO-PET que sur ITO-verre.

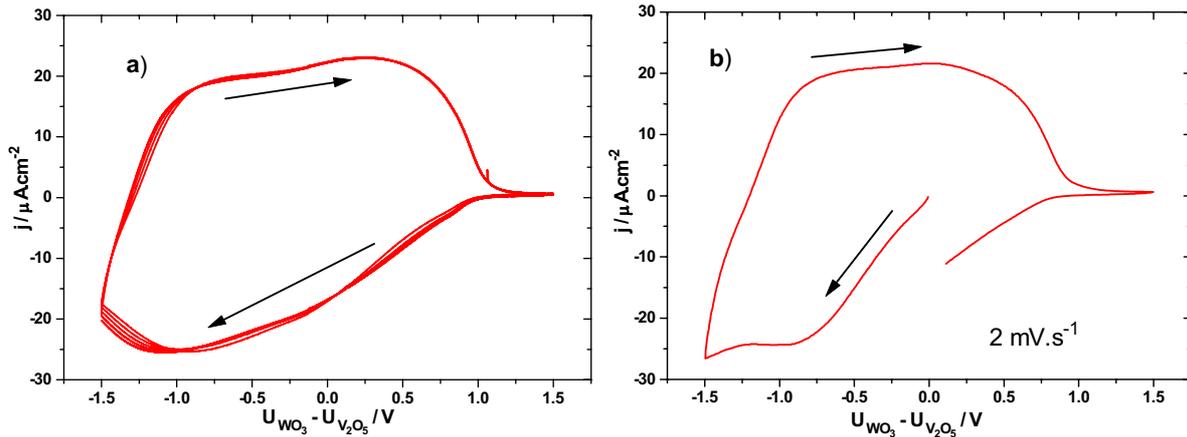


Fig. V-8: Voltampérogrammes cycliques des deux demi-cellules de WO_3 et de V_2O_5 sur substrat ITO/PET cyclées l'une face à l'autre : a) dans un électrolyte liquide de 0.5 M LiTfSI avant assemblage, b) après assemblage avec un électrolyte polymère-gel. Les flèches indiquent le sens de cyclage.

• TEMPS DE REPOSE

Le dispositif "B" est soumis hors boîte à gants ($T=25^\circ C$) à des créneaux de potentiel fixés à $-1.7 V$ et $+1.7 V$ pendant 160 s chacun (Fig. V-9) afin de retrouver aux premiers cycles un contraste de 3:1 à 550 nm identique à celui du dispositif "A" sur verre. La décoloration prend 50 s alors que la coloration complète, plus longue, dure 100 s. Ces temps de réponse plus longs sur un démonstrateur plastique sont essentiellement dus à une résistance par carré plus élevée de la couche conductrice transparente en ITO.

• COURBES DE TRANSMISSION OPTIQUE

La transmission de ce système est représentée dans l'état coloré après 48 cycles et dans l'état décoloré après 50 cycles. Un contraste optique de 2.5:1 est relevé à 550 nm. Les figures V-11a, b, et c représentent le dispositif "B" lors de l'application d'un potentiel de, respectivement, $+1.7 V$, $-1 V$ et $-1.7 V$.

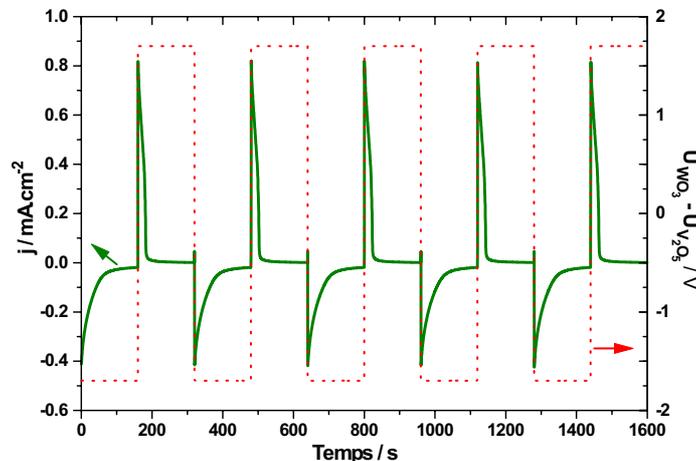


Fig. V-9 : Réponse de la densité de courant à une impulsion de potentiel ($\pm 1.7V$) pendant 160 s.

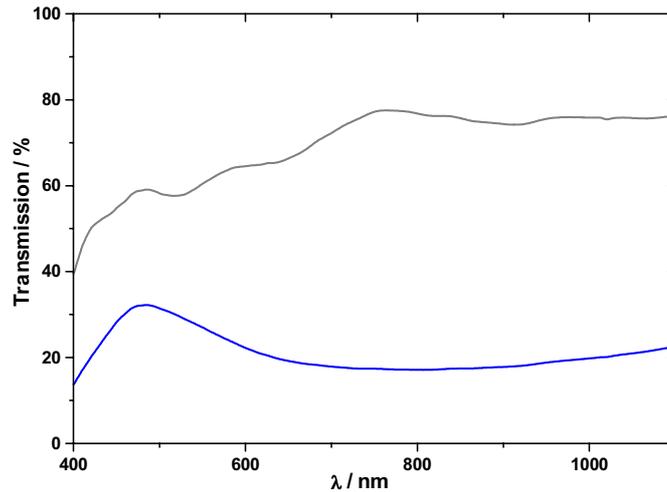


Fig. V-10 : Courbes de transmission dans l'état coloré après 48 créneaux de potentiel à ± 1.7 V et dans l'état décoloré après 50 créneaux de potentiel.



Fig. V-11 : Dispositif "B" à : a) $+1.7$ V, b) -1 V, c) -1.7 V.

V.1.2.b. DEMONSTRATEURS A BASE DE WO_3 ET DE LiNiO_2

Ce dispositif élaboré sur substrat ITO/PET, de 44 cm^2 de surface active, est scellé avec de la résine époxy photopolymérisable.

• CYCLABILITE

Lors de la réduction, deux épaulements apparaissent, un à 0 V correspondant à l'oxydation de LiNiO_2 , et l'autre à -1 V qui correspond à la réduction de WO_3 . Lors de la décoloration du dispositif complet, les pics relatifs sont situés, respectivement, à $+0.8 \text{ V}$ (réduction de LiNiO_2) et à -0.2 V (oxydation de WO_3). Considérons le voltampérogramme cyclique du système après assemblage (Fig. V-12b), les pics relatifs à WO_3 sont situés aux mêmes positions et ont les mêmes intensités, ceux de la couche de LiNiO_2 n'apparaissent plus. On constate qu'en augmentant le potentiel au delà de 1 V , on oxyde l'électrolyte. Ceci est dû à la faible épaisseur de la couche de LiNiO_2 , donc à sa

trop faible capacité. La chute du courant de réduction pour des potentiels inférieurs à -1 V sur la figure V-8b correspond à la réduction de l'eau résiduelle.

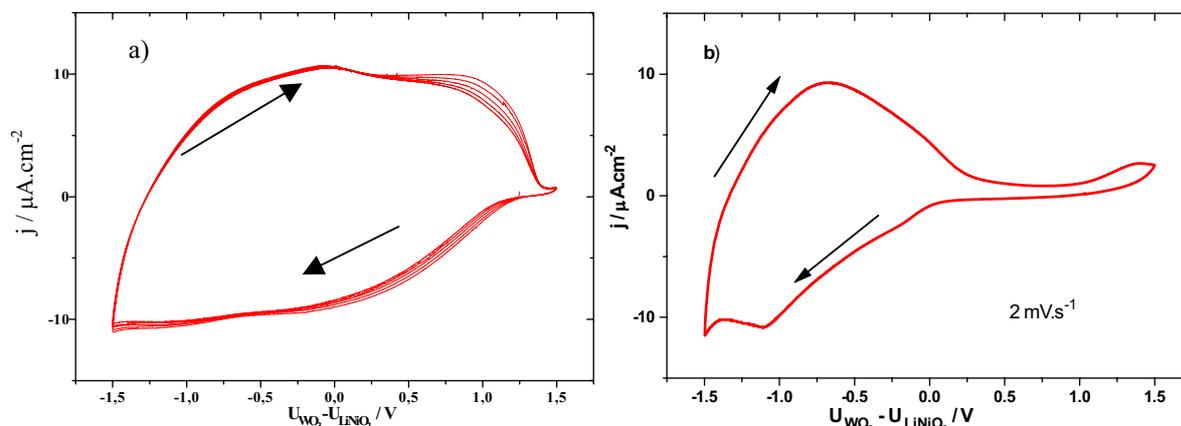


Fig. V-12: Voltampérogrammes cycliques de deux demi-cellules de WO_3 et $LiNiO_2$ sur substrat ITO/PET cyclées l'une face à l'autre : a) dans un électrolyte liquide de 0.5 M LiTfSI avant assemblage, b) après assemblage avec un électrolyte polymère-gel. Les flèches indiquent le sens de cyclage.

• TEMPS DE REPOSE

Le dispositif "C" (cf. Tableau V-1) fut soumis hors boîte à gants ($T=25^\circ C$) à des créneaux de potentiel fixés à -2 V et $+2$ V pendant 180 s chacun (Fig. V-13) afin d'obtenir un contraste optique optimum. Les temps de coloration et de décoloration sont, respectivement, de 120 s et 50 s.

• COURBES DE TRANSMISSION OPTIQUE

La transmission de ce système est représentée dans l'état décoloré après 6 cycles et dans l'état coloré après 12 cycles (Fig. V-14). Un contraste optique de 4:1 est obtenu à 550 nm. Ce contraste est supérieur à celui obtenu avec les démonstrateurs précédents ; cela est dû à la contre-électrode en $LiNiO_2$ qui a une coloration complémentaire à celle de WO_3 . Dans l'état transparent, la transmission est de 80 % et de 20 % dans l'état coloré. Les transmissions globales dans l'état coloré (20 %) et dans l'état décoloré (80 %) présentent une valeur constante pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm, la variation de transmission reste donc importante et constante. Le dispositif dans l'état coloré est presque noir, ce qui présente un intérêt certain d'un point de vue commercial. En effet dans le cadre d'une application bâtiment, un dispositif présentant, dans l'état coloré une coloration neutre proche de celle d'un verre fumé, aurait la préférence des consommateurs. L'état transparent, déjà correct, pourrait néanmoins être amélioré par l'adjonction d'oxyde de chrome dans la contre-électrode en oxyde de nickel lithié. La figure V-15 présente le dispositif dans l'état

transparent à 2 V et dans l'état coloré à - 2 V. Ce système présente un moins bon comportement au cyclage à cause de la mauvaise qualité de scellage de la silicone utilisée, ce qui génère des tâches dans le dispositif. De nouveaux démonstrateurs sont en cours d'élaboration afin de modifier le type de scellage et l'épaisseur de la contre-électrode, dont la dégradation est manifeste en cours de cyclage.

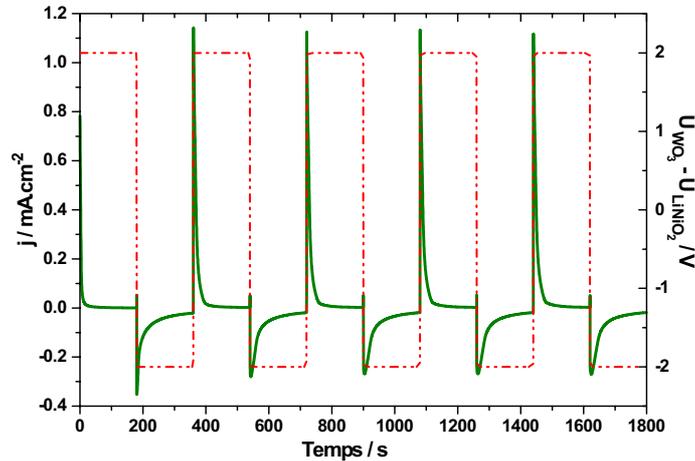


Fig. V-13 : Réponse de la densité de courant à l'application d'une impulsion de potentiel (+/- 2 V) pendant 180 s.

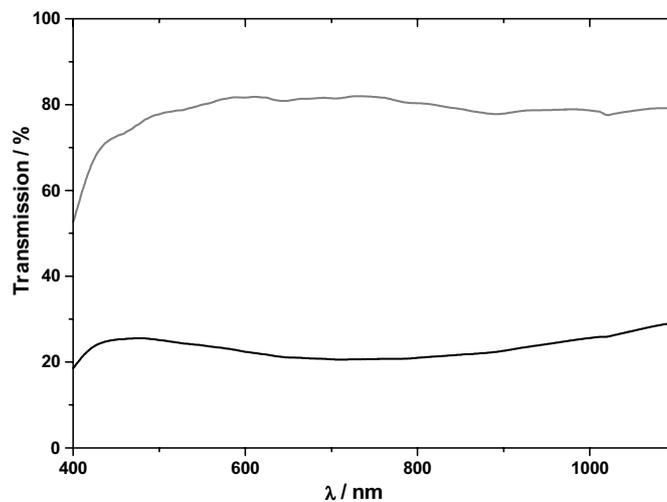


Fig. V-14 : Courbes de transmission dans l'état décoloré après 6 créneaux de potentiel et dans l'état coloré après 12 créneaux de potentiel.

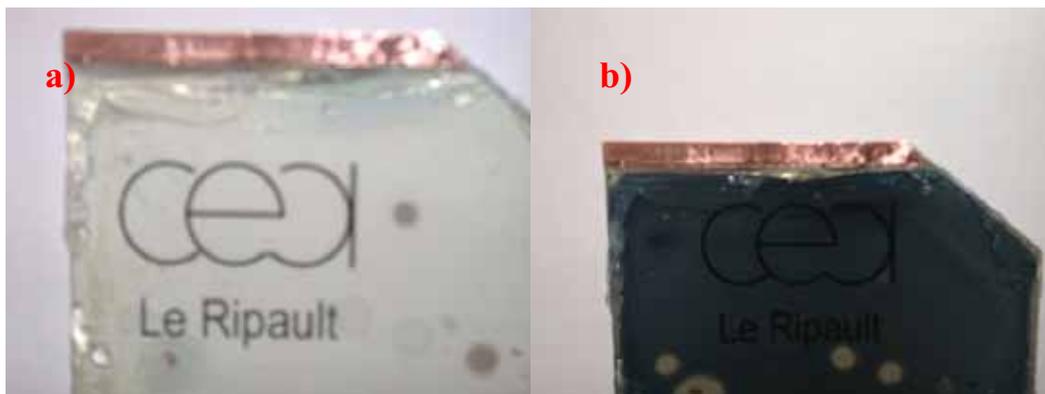


Fig. V-15 : Dispositif "C" à : a) + 2 V, b) -2 V.

V.1.3. Conclusion

Les dispositifs à base de V_2O_5 présentent un bon vieillissement sur verre, des tests sont en cours pour confirmer un tel comportement sur plastique. Un contraste de 3:1 à 550 nm a pu être obtenu sur verre à +/- 1.5 V et sur plastique à +/- 1.7 V. Les temps de réponse sont logiquement plus longs sur plastique que sur verre en raison de la conductivité électronique de l'ITO plus élevée sur verre que sur plastique. Celle-ci apparaît donc comme un facteur cinétique limitant par rapport à la conductivité ionique de l'électrolyte polymère-gel. Sur substrat plastique, le temps de coloration est deux fois plus élevé que le temps de décoloration, ce qui signifie que les interfaces matériau/ITO sont modifiées lors d'un changement de substrat. La réduction de WO_3 et l'oxydation de V_2O_5 en sont rendues plus difficiles.

Un meilleur contraste de 4:1 à 550 nm est dû à la complémentarité de coloration de la contre-électrode en $LiNiO_2$. L'efficacité optique est plus importante, mais la quantité de charges échangées est supérieure à cause de la tension appliquée plus importante de +/- 2 V. Le vieillissement reste à tester sur ce type de dispositif. La qualité du scellage reste néanmoins le point crucial à améliorer.

Un électrolyte hydrophobe élaboré par G. CAMPET permettrait d'améliorer le vieillissement de dispositifs de par sa plus faible sensibilité à la vapeur d'eau ambiante. Les premiers résultats de cet étude sont reportés en annexe 3.

V.2. Etude d'un dispositif électrochrome monolithique

V.2.1. Etude de l'empilement LIPON/ WO_3

L'optimisation des paramètres de dépôt du conducteur ionique, ainsi que les caractérisations optiques et les mesures de conductivité ionique ont été effectuées par Yohann Hamon dans le cadre de sa thèse sur les verres conducteurs ioniques en couche mince. On cherchait à obtenir une couche :

- suffisamment transparente pour convenir dans une application vitrage, c'est à dire ayant une transmission supérieure à 80 %,
- possédant une bonne conductivité ionique pour un conducteur ionique solide. Les valeurs relevées dans la littérature sont de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹.

V.2.1.a. CONDITIONS DE DEPOT

La cible utilisée, composée de phosphate de lithium, Li_3PO_4 , a été élaborée par Fortor et a un diamètre de 3 pouces. Des couches minces de LiPON ont été déposées par pulvérisation cathodique radio-fréquence dans une atmosphère d'azote. L'optimisation des paramètres de dépôt a permis de sélectionner une pression totale de $1.67 * 10^{-2}$ mbar, une puissance de 160 W et une distance cible-substrat de 7.5 cm, pour obtenir les plus fortes conductivités. Ces paramètres ont été repris lors de trois dépôts où seul variait le temps de dépôt, c'est à dire l'épaisseur de la couche déposée. Ces dépôts ont été effectués sur ITO/PET pour les mesures optiques et électrochimiques, sur silicium pour les mesures d'épaisseur et sur chrome/verre pour les mesures de conductivité.

V.2.1.b. PROPRIETES OPTIQUES

Le tableau V-2 récapitule le temps des dépôts et la variation de la transmission visible (transmission intégrée entre 400 et 800 nm). Les courbes de transmission avant et après dépôt des couches de lipon-a et -b sont reportées sur la figure V-16 . La transmission baisse d'environ 15 % pour une épaisseur de LiPON de 800 nm et reste égale à environ 70 % quelle que soit la longueur d'onde au-dessus de 500 nm.

L'indice optique de la couche, n , est égal à 1.5. Il a été déterminé par ellipsométrie en utilisant un modèle de Cauchy pour modéliser les données optiques.

Référence dépôt	Temps de dépôt (Heures)	Epaisseur (nm)	$T_{\text{visible}}\%$ avant dépôt	$T_{\text{visible}}\%$ après dépôt	Variation de $T_{\text{visible}}\%$
Lipon-a	3	500	78.8	71.5	7
Lipon-b	4	700	78.8	66.4	12.4
Lipon-c	2	300	*	-	-

Tableau V-2 : Caractéristiques des dépôts de LiPON sur l'empilement $WO_3/ITO/PET$, *: film du même ordre de transparence après dépôt que les autres mais présence d'irisations dénotant une inhomogénéité dans le dépôt : la transmission n'a pas été mesurée.

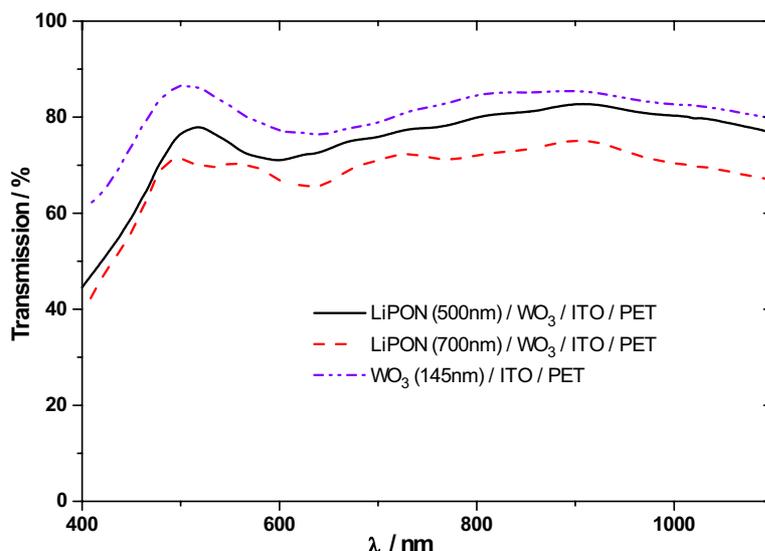


Fig. V-16 : Courbes de transmission des différents empilements LiPON/ WO_3 /ITO/PET.

V.2.1.c. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

Ces films ont été cyclés électrochimiquement dans un électrolyte liquide molaire de perchlorate de lithium, $LiClO_4$, dans du PC. La cellule est constituée de deux électrodes, l'une en lithium jouant à la fois le rôle d'électrode de référence et d'auxiliaire et l'autre constituée par l'empilement précité. Tous les voltampérogrammes cycliques ont été effectués à 2 mV/s entre 1.5 V et 4 V par rapport au lithium. La couche mince de WO_3 , seule, cycle réversiblement 10.5 mC.cm^{-2} . Lorsqu'une couche de LiPON de 400 nm d'épaisseur est déposée sur le film de WO_3 , celui-ci n'échange réversiblement que 3.3 mC.cm^{-2} à la même vitesse de balayage. Les voltampérogrammes cycliques de ces deux échantillons sont représentés sur la figure V-17. La couche de LiPON modifie fortement la forme du voltampérogramme, le courant de réduction commence à diminuer pour un potentiel plus faible que celui de WO_3 , ce qui traduit une résistance à l'insertion à l'interface LiPON/ WO_3 . En oxydation, la position du maximum est déplacée vers des potentiels plus

faibles et le courant d'oxydation n'arrive pas à revenir à zéro bien que le potentiel soit poussé jusqu'à 4 V, ce qui traduit une difficulté à désinsérer les ions lithium.

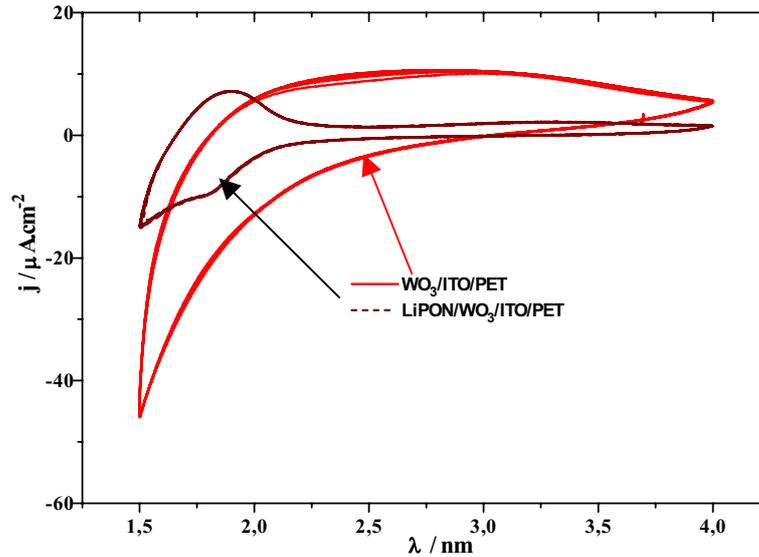


Fig. V-17 : Voltampérogrammes cycliques du substrat initial ($WO_3/ITO/PET$)(courbe rouge) et de l'empilement $LiPON-c/substrat$ initial(courbe marron).

Ces mêmes dépôts de LiPON ont été réalisés sur des substrats de chrome/verre, puis ont été recouverts d'une couche de chrome, afin de réaliser des mesures d'impédancemétrie. La détermination de la résistance de l'électrolyte, R , permet de remonter à sa conductivité par la relation :

$$\sigma = \frac{e}{R * S}$$

où e est l'épaisseur de l'électrolyte,
et S est la surface des électrodes.

Les valeurs de conductivité ionique obtenues sont reportées dans le tableau V-3 . La conductivité électronique est de l'ordre de $10^{-12} S.cm^{-1}$.

Référence dépôt	Temps de dépôt (Heures)	Epaisseur (nm)	Conductivité S/cm^{-1}
Lipon-a	3	500	$2.5 * 10^{-6}$
Lipon-b	4	700	$2.9 * 10^{-6}$
Lipon-c	2	300	$3.9 * 10^{-6}$

Tableau V-3 : Conductivité des couches de LiPON.

Le choix de l'épaisseur reste un compromis entre une épaisseur convenable pour, d'une part, éviter les court-circuits et d'autre part, avoir une bonne transmission dans le visible.

V.2.2. Lithiation sèche de WO_3

Un dispositif électrochrome fonctionne par insertion d'une quantité d'ions lithium, tantôt dans la couche électrochrome à coloration cathodique, tantôt dans la contre-électrode. La problématique qui se pose lors de l'élaboration d'un système électrochrome, est d'insérer ces ions lithium mobiles dans le système. Cette insertion se fait classiquement par voie électrochimique en milieu liquide. Cependant dans l'optique d'une fabrication industrielle, nous avons étudié une voie par lithiation sèche, au cours de laquelle la couche électrochrome en WO_3 , sera chargée par évaporation de lithium. Le choix d'une lithiation sèche s'appuie sur le travail d'une équipe chinoise qui a utilisé l'évaporation de lithium métal par faisceau d'électrons [109]. La technique d'évaporation reste une technique de dépôt physique en phase vapeur qui peut s'intercaler dans un processus de dépôt par pulvérisation.

V.2.2.a. CONDITIONS DE DEPOT DU LITHIUM

Les substrats sont constitués d'un dépôt de WO_3 déposé sur ITO/PET. La pression de pulvérisation était de 3.10^{-2} mbar, l'atmosphère était composée d'argon et d'oxygène, dans un rapport 4:1, pour un courant magnétron de 1 A. Les films ont une épaisseur de 424 nm et une densité de 5.5 g.cm^{-3} . L'évaporation du lithium a été réalisée au CEA de Bruyères Le Châtel(DPTA/SP2A/LAE). Le laboratoire dispose d'un bâti d'évaporation par effet Joule, spécifiquement conçu pour le dépôt de lithium. Il est équipé d'un sas permettant le transfert des échantillons en boîte en gants après dépôt. Le dépôt de lithium s'effectue sur une surface d'environ 3.75 cm^2 de WO_3 .

Afin de déterminer les différentes masses surfaciques à déposer, il convient de calculer préalablement l'épaisseur de lithium à déposer pour avoir une composition équivalente à $Li_{0.3}WO_3$. Cette composition correspond à l'optimum d'ions lithium insérés réversiblement dans la couche. La densité du WO_3 étant de 5.5 g.cm^{-3} et l'épaisseur du dépôt de 424 nm, il convient de déposer une masse surfacique de lithium de l'ordre à $2.1 \mu\text{g.cm}^{-2}_{(Li)}$.

Les dépôts par évaporation ont été effectués selon les conditions du tableau V-4.

Référence de l'échantillon	Densité surfacique de Li déterminée par balance à quartz ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Pression de travail mbar	Vitesse de dépôt $\text{\AA}/\text{s}$
1	0	-	-
2	3.5	2.E-4	1.1
3	3	2.E-5	18
4	2.5	3.E-5	5
5	2	5.E-5	8
6	1.5	9.E-5	5
7	1	1.E-4	8

Tableau V-4 : Conditions de dépôt du lithium.

V.2.2.b. RESULTATS

Tous les échantillons, après le dépôt de lithium, présentaient une coloration bleue plus ou moins intense suivant l'épaisseur de lithium déposée. Cette coloration était homogène sur toute la surface des échantillons. Les films ainsi lithiés ont été transportés au CEA Le Ripault dans des conteneurs hermétiques remplis d'argon sec et fermés en boîte à gants.

Ces films ont été cyclés électrochimiquement dans un électrolyte liquide molaire de perchlorate de lithium dissous dans du carbonate de propylène. L'électrode de travail était constituée par un des échantillons, l'électrode de référence par un morceau de lithium et la contre-électrode par un autre morceau de plus grande surface. La densité optique des films a été mesurée simultanément à l'aide d'un banc optique réglé à $\lambda = 532 \text{ nm}$.

La densité optique des films après dépôt a été mesurée pour différents échantillons. Les résultats, reportés sur la figure V-18, montrent, comme attendu, une augmentation de la densité optique lorsque la masse de lithium déposée augmente. Afin de corrélérer l'épaisseur de lithium déposé par évaporation avec la quantité de charges insérées électrochimiquement, un substrat initial non lithié, échantillon 1, constitué de l'empilement $\text{WO}_3/\text{ITO60}/\text{PET}$ est chargé en lithium électrochimiquement en appliquant un faible courant de $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'évolution de la densité optique du film en fonction de la quantité de charges insérées est reportée en vert sur la figure V-18. On peut ainsi tracer un trait horizontal au niveau d'une valeur de densité optique donnée et déterminer les points d'intersection avec les deux courbes. On peut ainsi relier la masse de lithium à déposer pour avoir un certain taux de charges et inversement. La quantité de charges insérées électrochimiquement peut être reliée à la masse de lithium insérée correspondante par la relation suivante :

$$M_{Li/cm^2} = \left(\frac{Q}{S}\right) \times \frac{M_{Li}}{F}$$

où (Q/S) représente la quantité de charges insérées électrochimiquement dans l'échantillon 1 (cf. courbe verte fig.2),

M_{Li} représente la masse molaire du lithium,

F représente la constante de faraday.

La correspondance ainsi obtenue entre la masse de lithium insérée électrochimiquement et la masse de lithium déposée est reportée sur la figure V-19. On constate qu'il faut déposer une masse de lithium plus importante que la quantité que l'on souhaite insérer réellement. On obtient une droite de pente 0.6. Cela signifie que 40 % du lithium déposé ne participe pas au mécanisme de coloration du WO_3 , c'est à dire à la formation du composé Li_xWO_3 .

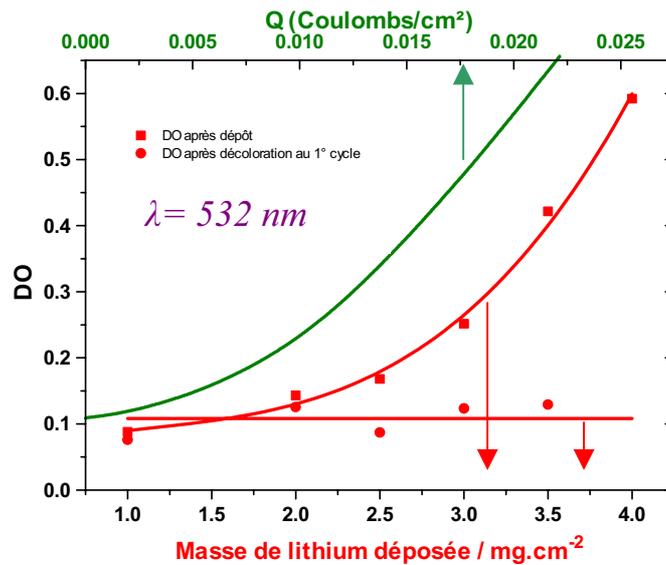


Fig. V-18 : Graphe de correspondance entre la masse de lithium déposée par évaporation et la quantité de charges insérées électrochimiquement dans WO_3 pour obtenir une même densité optique.

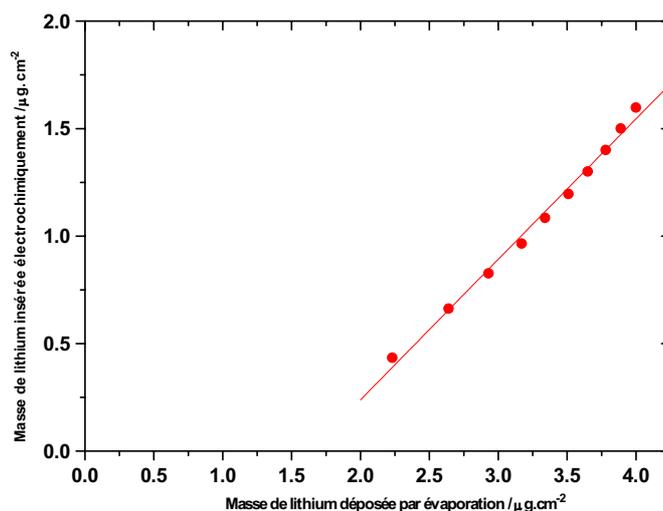


Fig. V-19 : Relation entre la masse de lithium à déposer par évaporation et la masse insérée électrochimiquement pour une même valeur de densité optique.

Les échantillons ont d'abord été oxydés en appliquant une rampe de potentiel de 20 mV/s jusqu'à un potentiel de 3.960 V vs Li. La décoloration s'avère complète pour tous les échantillons. Les densités optiques des films décolorés sont reportées sur la figure V-18 et correspondent à la ligne de base. L'état décoloré présente une valeur moyenne de densité optique de 0.11, soit une transmission moyenne de 78 %.

Ces mêmes films ont ensuite été cyclés à 20 mV/s entre 2.25 V et 4 V par rapport au lithium dans le même électrolyte. Comme le montre le voltampérogramme cyclique de l'échantillon référencé 4, reporté sur la figure V-20, le film échange réversiblement 3.6 mC/cm². Ces films restent électrochimiquement réversibles, ce qui restait l'objectif à démontrer.

La variation réversible de transmission, dans cette plage de potentiel, est de l'ordre de 20 %. Afin de vérifier que l'on obtient avec ces films les mêmes performances optiques que les films non préchargés en lithium, le film référencé 3 a été cyclé en appliquant un potentiel de réduction plus fort. Cyclé entre 1.8 V et 4 V à 2 mV/s, le film présente un contraste de transmission de 40 % comme on peut l'observer sur la figure V-21.

L'échantillon 1 (Tableau V-4) a été cyclé dans les mêmes conditions que précédemment. La variation de transmission est plus importante, de l'ordre de 70 %, par rapport à celle des films préchargés par évaporation. Ces premiers essais montrent que, lors du cyclage, on obtient, pour $m = 532$ nm, un contraste optique plus faible pour les films préchargés par évaporation. Il faut noter également que l'on a observé, notamment sur l'échantillon 4, qu'en dessous de 1.8 V vs Li le film passe d'une couleur bleue à une couleur marron, inattendue pour WO_3 à ce potentiel, liée à l'insertion irréversible des ions Li^+ dans

ITO ou à une pollution. Toutefois il est apparu que les voltampérogrammes cycliques, de films préchargés par évaporation ou non, avaient la même allure.

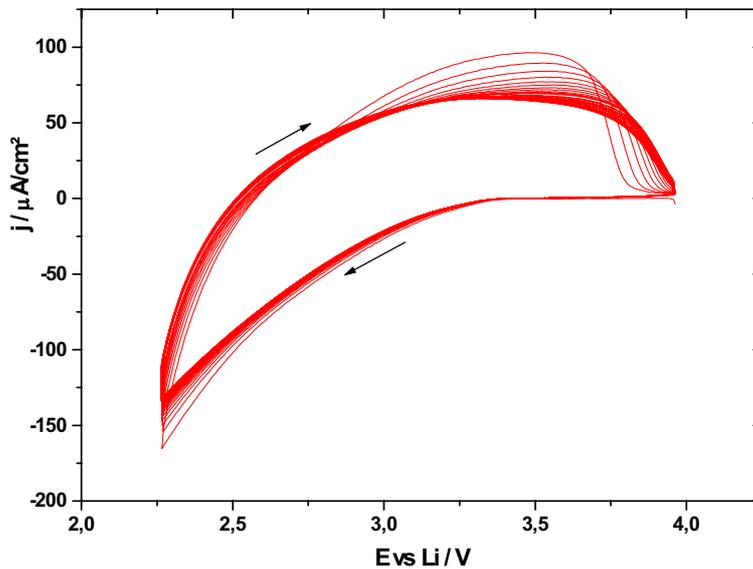


Fig. V-20 : Voltampérogramme cyclique à 20 mV/s de l'échantillon 4.

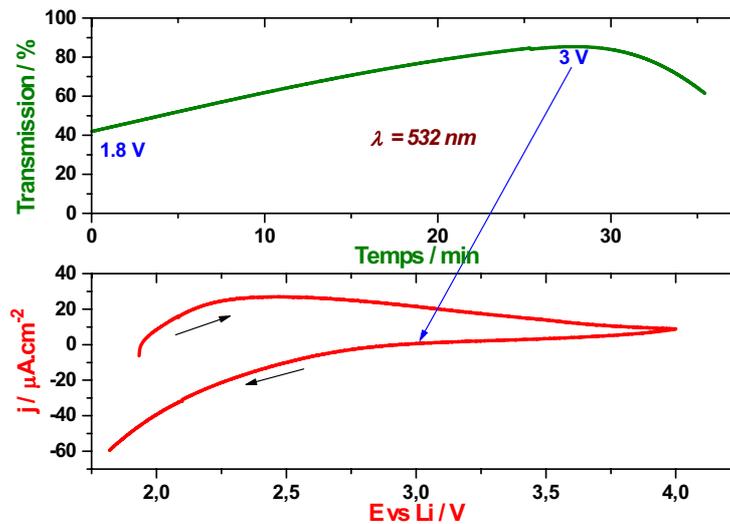


Fig. V-21 : Voltampérogramme de l'échantillon 3 cyclé à 2 mV/s et évolution simultanée de la transmission.

V.2.2.c. CONCLUSION

La faisabilité du chargement en lithium de WO_3 par évaporation a été vérifiée. Les films de WO_3 insérés par cette technique sont colorés en bleu de manière homogène et restent électrochimiquement et optiquement réversibles. Leur décoloration complète permet d'avoir une transmission proche de 80 %.

A la suite de ces résultats, le bâti qui a servi à déposer le WO_3 au CEA Le Ripault a commencé à être modifié afin d'y effectuer in situ la lithiation sèche. Un système de sas sous vide permet le transfert en boîte à gants des dépôts (cf. Annexe 2). Dans l'élaboration d'un dispositif électrochrome complet, l'évaporation du lithium sera réalisée entre le dépôt de WO_3 et celui du conducteur ionique. Ainsi l'empilement complet pourra être effectué sans que les couches successives ne soient en contact de l'air. En effet la qualité des interfaces entre, d'une part le LIPON et le WO_3 et, d'autre part le LIPON et la contre-électrode, améliore la capacité du système et sa durée de vie [110].

V.2.3. Elaboration du dispositif

Ce paragraphe reporte des résultats concernant deux dispositifs électrochromes monolithiques sur substrat flexible.

V.2.3.a. DISPOSITIF 1

Ce dispositif est constitué de l'empilement suivant :
PET/ITO/ Li_xWO_3 (150nm)/LiPON(300nm)/''LiNiO₂''(125nm)/Al(200nm)/SiO₂

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont été effectuées sur cet empilement. L'échantillon a été préparé par ultramicrotomie. Cette technique, décrite dans le chapitre I, nécessite l'utilisation d'eau afin de récupérer les fines lamelles d'échantillon à sa surface. Il s'avère que certaines couches, dont le LiPON et LiNiO₂ dans une moindre mesure, ne tolèrent pas l'eau, ce qui ne permet pas de conserver l'intégralité de l'empilement lors de la découpe de l'échantillon. La figure V-22a reporte l'image en fond clair d'une zone contenant les différents éléments de l'empilement complet. Ces images ont permis d'estimer les épaisseurs des différentes couches reportées ci-dessus. Les plages les plus sombres sont attribuées à WO_3 . L'autre couche colonnaire, mais moins sombre, est attribuée à LiNiO₂. Une structure colonnaire inclinée par rapport à l'axe de la couche, similaire à celle trouvée lors de l'étude de la couche seule, est observée. La couche du bas, constituée de petits grains, d'environ 50 nm, plus ou moins contrastés en fonction de leur orientation par rapport au faisceau d'électrons incident, constitue l'électrode en aluminium. Les parties rectangulaires, au contraste uniforme et assez clair, correspondent à l'électrolyte en LiPON. Cette dernière couche présente une apparence dense et homogène. Son adhérence avec la couche de WO_3 est faible puisque nous n'observons qu'une fine couche irrégulière de WO_3 au sommet de la couche de LiPON. A l'interface entre le LiPON et le LiNiO₂ (Fig. V-22b), on observe des

pores circulaires de diamètre 10-15 nm. Ces pores s'expliquent par le fait que lors du dépôt de la couche de $LiNiO_2$ sur la couche de $LiPON$, 40 % d'oxygène est utilisé dans le gaz de pulvérisation. Or la couche de $LiPON$ est sensible à l'oxygène, ce qui engendre une dégradation de la surface du $LiPON$, au contact de l'atmosphère du gaz de pulvérisation, avant que le dépôt de $LiNiO_2$ n'ait lieu. Il s'ensuit que le dispositif correspondant (12 cm^2) n'a pu être étudié électrochimiquement car il présente un court-circuit.

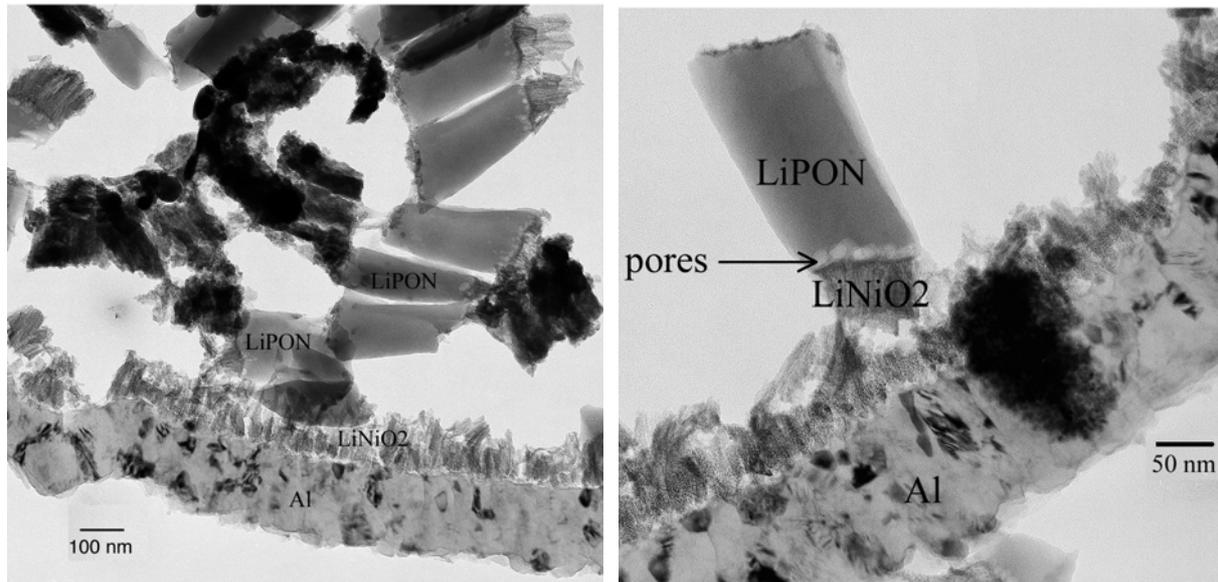


Fig. V-22 : Image en champ clair au MET a) d'une zone contenant l'empilement complet, b) d'un ensemble de couches $Al / LiNiO_2 / LiPON$.

V.2.3.b. DISPOSITIF 2

Ce dispositif est constitué de l'empilement suivant :

PET/ITO/ $Li_xWO_3(300\text{nm})/LiPON(1000\text{nm})/V_2O_5(350\text{nm})/Al(400\text{nm})/SiO_2$

Les épaisseurs des différentes couches ci-dessus sont des estimations, aucune analyse en microscopie électronique en transmission n'a été effectuée pour l'instant sur cet empilement.

La figure V-23 reporte le voltampérogramme cyclique d'une couche de WO_3 recouvert de $LiPON$. Il s'avère que le courant d'oxydation ne revient pas à zéro ce qui traduit une résistance à la désinsertion. Par ailleurs lorsqu'on cycle l'empilement complet (Fig. V-b), on observe que la quantité de charges échangées est beaucoup plus faible. Cela pourrait être lié à la qualité des interfaces bloquantes.

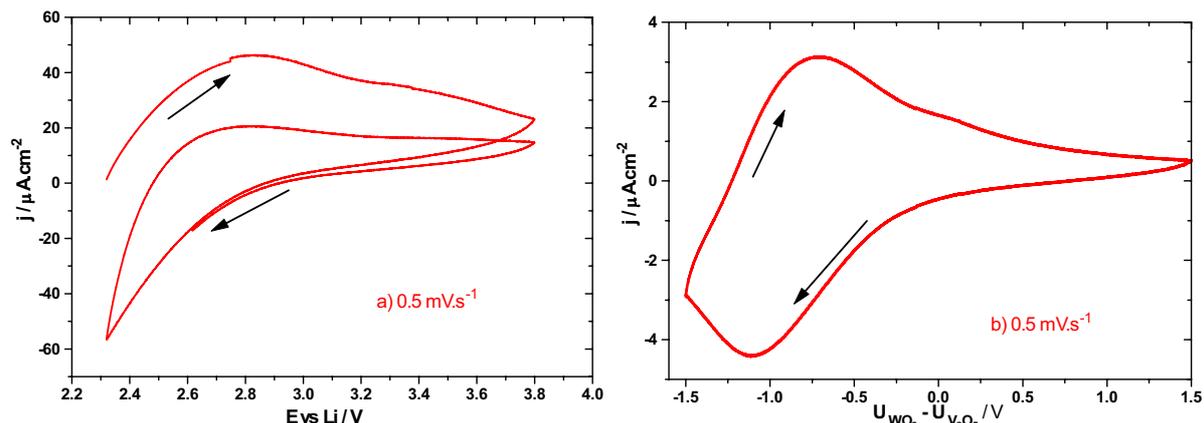


Fig. V-23: Voltampérogrammes cycliques de : a) l'empilement $LiPON/WO_3/ITO/PET$ dans un électrolyte liquide de $0.5 M LiTfSI$ avant dépôt de la contre-électrode, b) l'empilement complet. Les flèches indiquent le sens de cyclage.

La couche conductrice supérieure ayant été réalisée à base d'aluminium, le dispositif est réflecteur. Celui-ci a été cyclé à $0.2 mV/s$, une mesure de la réflectance a été effectuée lorsque le potentiel du dispositif atteignait $+ 1.5 V$, $- 1.5 V$ et $+ 1.5 V$, c'est à dire lorsqu'il était, respectivement, dans l'état décoloré, coloré et redécoloré (Fig. V-24). On note une bonne similitude des courbes de réflectance dans les deux états décolorés. Un contraste d'environ 0.05% est obtenu dans le domaine du visible et d'environ 0.1% dans le domaine du proche infra-rouge. Compte tenu du faible contraste dans le visible, qui est relatif à la faible quantité de charges échangées dans ce dispositif, il n'est pas aisé d'observer un franc contraste au regard des photos présentées sur la figure V-25. Néanmoins si on observe le contour de l'électrode conductrice en aluminium, on peut mieux observer le contraste au niveau du liseré, qui passe de l'état bleu foncé à l'état bleu très clair.

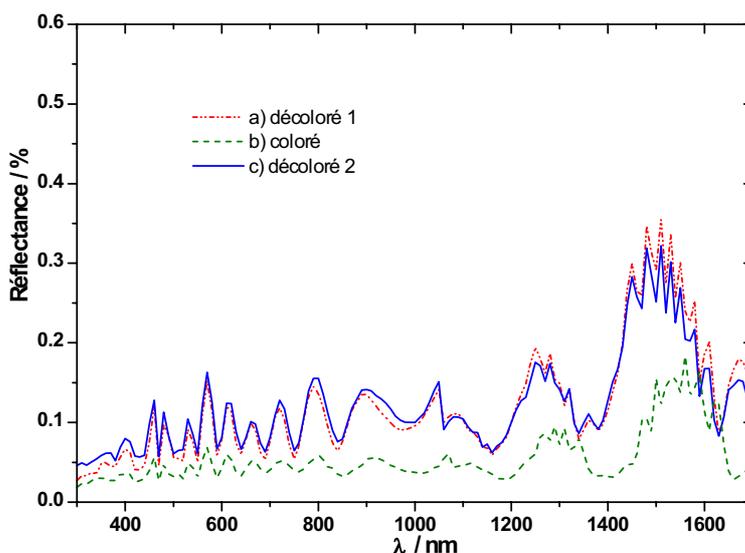


Fig. V-24 : Mesure de la réflectance du dispositif dans différents états : a) WO_3 est décoloré, b) WO_3 est coloré puis c) WO_3 est à nouveau décoloré.

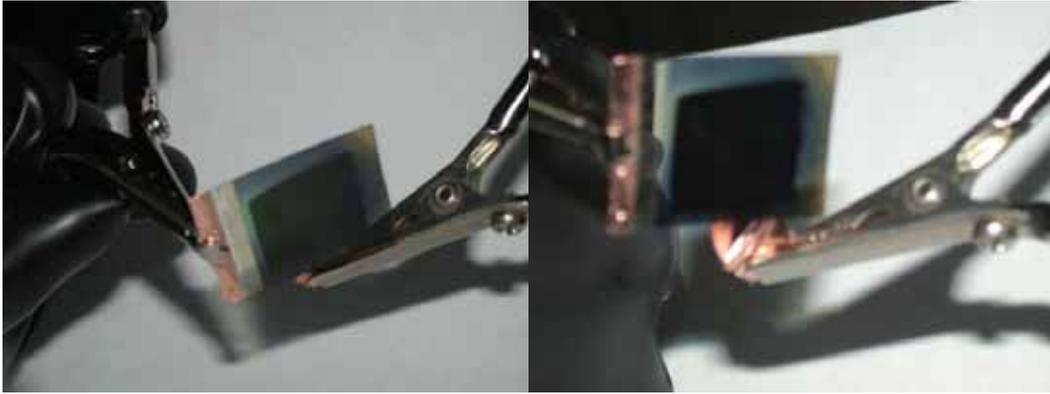


Fig. V-25 : Photos de l'empilement monolithique.

V.2.4. Conclusion

Ces premiers résultats démontrent la faisabilité d'un dispositif électrochrome monolithique. L'amélioration d'un tel dispositif réside dans une meilleure connaissance des interfaces entre le LiPON et les couches électrochromes. Des études complémentaires restent certainement à faire, plus particulièrement, en impédancemétrie et en microscopie électronique en transmission pour étudier ces interfaces et permettre ainsi d'optimiser l'empilement général.

Par ailleurs, si on veut obtenir un démonstrateur monolithique en transmission, la littérature reporte que des dépôts d'ITO peuvent être effectués par pulvérisation cathodique à basse température sur des substrats plastiques en polarisant le substrat négativement [60, 111-114]. Une autre solution pour élaborer des couches conductrices transparentes à basse température consiste à déposer des couches minces métalliques. Des études préliminaires dans cette deuxième voie ont été effectuées par Frédéric Sabary au CEA/Le Ripault. Le dépôt par évaporation de couches granulaires métalliques permet d'obtenir des films minces présentant une transmission de 65 % à 70 % et des résistances par carré comprises entre 10 Ω par carré et 20 Ω par carré.

Conclusion générale

Des couches minces de matériaux électrochromes (WO_3 , LiNiO_2 , V_2O_5 et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) et d'un conducteur ionique ont été déposées sur substrat flexible par pulvérisation cathodique magnétron au déroulé.

Les couches minces de WO_3 ont été déposées à partir d'une cible de tungstène dans une atmosphère d'argon et d'oxygène et avec un courant magnétron continu pulsé. Les films pulvérisés à forte pression totale, c'est-à-dire comprise entre 3 et 3.5×10^{-2} mbar, présentent une structure nanocristalline et colonnaire entourée par un réseau de vides intercolonnaires. Ces films sont optiquement réversibles et présentent les plus fortes efficacités optiques, les plus courts temps de coloration et de décoloration ainsi que le plus faible indice optique. Contrairement à cela, les films déposés à faible pression, c'est-à-dire inférieure à 3×10^{-2} mbar, présentent un fort indice de réfraction en accord avec la structure dense révélée par les photos MET. Bien qu'optiquement réversible, on observe aussi que la première insertion n'est pas électrochimiquement réversible à cause du piégeage irréversible des ions lithium par les ions oxygène interstitiels inhérents à notre technique de dépôt. Lors des cyclages électrochimiques suivants, l'échange de charges devient réversible. L'analyse par XPS aurait permis de différencier pour la première fois les sites d'insertion de surface (greffage) des sites d'intercalation.

Des couches minces d'oxyde de nickel lithié ont été obtenues à partir d'une cible de composition $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ dans une atmosphère réactive et avec un courant magnétron continu pulsé. Ces couches présentent une texture poreuse et colonnaire. Leur structure nanocristalline de type NiO cubique est associée à une composition $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ où le lithium vient se substituer au nickel. La variation du pourcentage d'oxygène dans le gaz de pulvérisation a permis d'obtenir un optimum pour les propriétés électro-optiques de ces couches minces. Les films déposés avec 40 % d'oxygène présentent la meilleure capacité de charges, $200 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, la meilleure rétention de charges, la plus faible quantité de charges irréversibles, ainsi que la meilleure efficacité optique, η , de $43 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$. Avec ce même pourcentage d'oxygène, un contraste optique de 4:1 à 550 nm est obtenu, ce qui correspond à une variation de transmission de 60 %. L'état transparent (état inséré) présente une transmission de 80 % et

l'état coloré (état désinséré) présente une transmission de 20 %. Lors de l'étude de la cyclabilité de ces films, plusieurs sites d'insertion sont apparus, certains sont situés dans la partie amorphe de la texture (surface des grains et joints de grains) et correspondent à des mécanismes de greffage du lithium sur des défauts structuraux en surface des cristallites ; parmi ceux-ci l'oxygène en excès est responsable de la majorité des charges irréversibles dans le film. Les autres sites correspondent à l'intercalation du lithium dans les nanograins. Ces couches minces d'oxyde de lithium lithié présentent comme inconvénient d'être sensibles vis à vis de l'humidité, ce qui peut être un frein en vue d'applications industrielles.

Des couches minces d'oxyde de vanadium ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant d'une part, un courant magnétron continu pulsé et une cible de vanadium et, d'autre part, un courant magnétron radio-fréquence et une cible de V_2O_5 . Il s'avère que l'optimisation des paramètres de dépôt a conduit dans les deux cas à des couches minces présentant des propriétés structurales, optiques et électrochimiques similaires. Ces oxydes se composent d'une structure lamellaire dans laquelle les couches, perpendiculaires à l'axe \vec{c} , sont séparées par une couche de molécules d'eau. Leur capacité électrochimique est de l'ordre de $280 \text{ mC.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ lorsque ces films sont cyclés en milieu anhydre entre 1.8 et 3.9 V vs Li. Ces films présentent après dépôt une couleur jaune pâle engendrée par l'absorption des longueurs d'onde inférieures à 450 nm et correspondant au bleu. Ils présentent lors du cyclage en milieu anhydre un comportement dit optiquement passif, puisque l'efficacité optique, η , reste faible et inférieure à $5 \text{ cm}^2.\text{C}^{-1}$. Dans le cas de nos couches lamellaires nanocristallines hydratées, optiquement passive, des états localisés seraient situés au voisinage des bandes de valence et de conduction. Les niveaux donneurs engendrés par l'insertion électrochimique pourraient être situés au voisinage immédiat de la bande de conduction, ce qui pourrait expliquer le comportement optiquement passif dans le visible.

Afin d'améliorer la neutralité de coloration de ces couches, des cibles d'oxyde mixte V_2O_5/TiO_2 ont été réalisées. Des couches minces de ces oxydes mixtes ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron en courant radio-fréquence dans une atmosphère d'argon et d'oxygène. L'ajout progressif de TiO_2 dans les cibles conduit à des couches minces dont la neutralité de coloration s'améliore avec le pourcentage de TiO_2 ; le seuil d'absorption étant alors décalé vers des énergies de plus en plus fortes. La capacité électrochimique de ces couches ne diminue pas proportionnellement au rapport V_2O_5/TiO_2 dans la cible ; elle ne diminue que légèrement par rapport à la capacité de la couche de V_2O_5 seul. Compte tenu de

la présence de deux phases cristallines bien distinctes lors de la cristallisation, on peut raisonnablement penser que les liaisons V-O-Ti présentes dans le matériau nanocristallin [107] se situent aux joints de grains. Le titane contribuerait ainsi à augmenter la surface spécifique des cristallites de V_2O_5 ; ce qui augmenterait leur capacité électrochimique. Dans le mécanisme de légère coloration cathodique de ces oxydes mixtes, nous faisons intervenir la réduction du V^{5+} en V^{4+} et pas celle du Ti^{4+} en Ti^{3+} car elle n'apparaît qu'en deçà de 1.7 V versus Li.

Il ressort des études paramétriques de ces différents oxydes que l'obtention de couches électrochromes de bonne qualité reste un compromis entre le réglage de la vitesse de dépôt, du pourcentage d'oxygène et de la pression totale. L'optimisation des différentes couches minces a donc été réalisée et la corrélation entre propriétés structurales, électrochimiques et optiques a été établie. L'élaboration de dispositifs électrochromes a pu ainsi être mis en œuvre. Deux types de démonstrateurs ont été réalisés, laminés et monolithiques.

Dans l'optique de l'application bâtiment, un système laminé a été élaboré avec un électrolyte polymère-gel au lithium facile à mettre en œuvre, par exemple par enduction laminaire, et présentant une bonne conductivité (10^{-3} S.cm⁻¹). Les dispositifs à base de V_2O_5 présentent un bon vieillissement sur verre. Un contraste de 3:1 à 550 nm a pu être obtenu sur verre à +/- 1.5 V et sur plastique à +/- 1.7 V. Les temps de réponse sont logiquement plus longs sur plastique que sur verre en raison de la conductivité électronique de l'ITO plus élevée sur verre que sur plastique. Celle-ci apparaît donc comme un facteur cinétique limitant par rapport à la conductivité ionique de l'électrolyte polymère-gel. Un meilleur contraste de 4:1 à 550 nm est dû à la complémentarité de coloration de la contre-électrode en $LiNiO_2$. L'efficacité optique est plus importante, mais la quantité de charges échangées est supérieure à cause de la tension appliquée plus importante de +/- 2 V. Le vieillissement reste à tester sur ce type de dispositif. La qualité du scellage reste néanmoins le point crucial à améliorer. L'utilisation d'un électrolyte hydrophobe pourrait permettre d'améliorer le vieillissement des dispositifs de par sa plus faible sensibilité à la vapeur d'eau ambiante ; des études complémentaires sont néanmoins nécessaires afin d'affirmer la bonne compatibilité de l'électrolyte hydrophobe gélifiée avec les matériaux électrochromes étudiés au cours de cette thèse.

En vue d'une application dans les lunettes et les rétroviseurs, un système monolithique flexible a été mis en œuvre avec un électrolyte inorganique appelé LIPON.

L'étude préliminaire de ce conducteur ionique a permis d'obtenir une couche de $3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et 70 % de transmission pour 700 nm d'épaisseur. Un démonstrateur en réflexion est ainsi obtenu avec une contre-électrode en V_2O_5 . L'emploi de cette contre-électrode par rapport à LiNiO_2 s'est avérée préférable, car elle nécessite l'utilisation de moins d'oxygène dans le gaz de pulvérisation. Ce dernier étant néfaste à la couche de LiPON sur laquelle on dépose.

Annexes

Annexe 1 : Rappels sur la structure électronique des semiconducteurs nanocristallins, et sur les modèles de Mott-CFO et des petits polarons. Modèle d'insertion électrochimique dans les matériaux d'électrodes nanocristallins.

I- Le modèle de Mott-CFO

Mott, Cohen, Fitzche et Ooshinsky ont élaboré un modèle de base, appelé modèle Mott-CFO, qui présente le schéma de bandes des matériaux nanocristallins ou amorphes aux rayons X. Dans ce modèle, les bandes de valence et de conduction, constituées d'états délocalisés ou étendus, sont toujours présentes, comme dans le modèle cristallin. Dans une structure nanocristalline, la structure désordonnée entraîne la formation de défauts structuraux. Ce désordre influence essentiellement les états se trouvant en queue de bandes et y génère des états localisés pouvant conduire à une conduction de type polaronique. Il existe deux énergies caractéristiques E_v et E_c , dites seuil de mobilité, qui séparent les états étendus de ces états localisés (Fig. A1-1), au niveau, respectivement, de la bande de valence et de la bande de conduction. Si le désordre est trop prononcé (cas du silicium amorphe par exemple), les niveaux énergétiques E_c et E_v n'existent plus et seuls subsistent les états localisés. Il s'ensuit que seules des mobilités très faibles sont observées pour les porteurs.

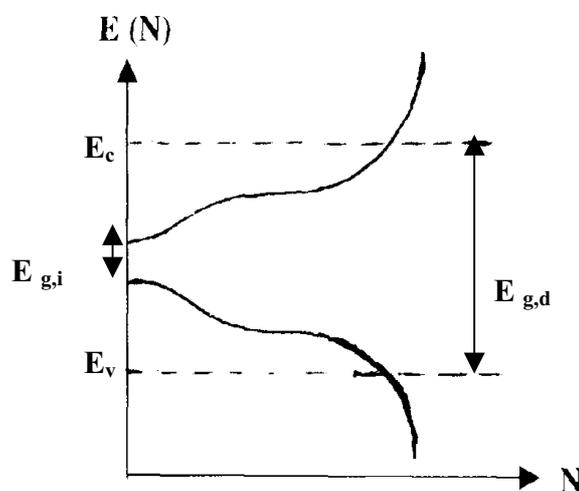


Fig. A1- 1 : Modèle Mott-CFO pour un semi-conducteur nanocristallin. L'aire hachurée correspond aux états délocalisés.

II- La formation des polarons

Considérons un électron (porteur) dans un réseau cristallin, qui interagit, par l'intermédiaire de sa charge électrique, avec les ions ou atomes du réseau en les déplaçant de leurs positions d'équilibre. Si le porteur "stationne" sur un site un temps suffisant, il peut engendrer la polarisation du réseau l'entourant, ce qui crée un puits de potentiel. Si ce dernier est suffisamment profond, il peut piéger l'électron. Le porteur occupera alors un état lié dans ce puits. On dit qu'il est auto-piégré et il ne peut alors se déplacer sans déplacer les atomes qui l'entourent. Le terme polaron est relatif à la semi-particule comprenant le porteur auto-piégré et le motif associé. Il est à noter que l'inertie des ions induit une masse du polaron toujours supérieure à la masse effective (de bande) m^* , du porteur. L'électron associé avec un grand polaron se déplace dans une bande et possède une mobilité légèrement réduite, sa masse effective est alors légèrement augmentée. Un électron associé à un petit polaron, va être piégré par un ion la plupart du temps. Sa masse effective est alors élevée puisqu'il est quasi localisé sur des états d'énergie discrets

III- Le modèle d'insertion électrochimique par les matériaux d'électrodes nanocristallins

III-a : Matériau à coloration cathodique

WO_3 et V_2O_5 sont des oxydes de type n, se comportant donc comme des matériaux à coloration cathodique. Le mécanisme électrochimique-chromique de ces matériaux sera expliqué en s'appuyant sur le cas du WO_3 .

Le diagramme énergétique établi pour WO_3 amorphe par W.C. Smith [115] rend compte d'états d'énergie localisés, mais dont l'origine n'est pas précisée. Dans le cas de composés nanocristallins, le fort désordre structural engendre la présence de nombreux défauts (polyèdres de coordination distordus, polyèdres de coordinence réduite, etc...) qui pourraient expliquer la présence de ces états. Ces derniers seraient essentiellement présents en surface des cristallites et aux joints de grains, mais aussi dans une moindre mesure, dans le coeur des cristallites dans la mesure où l'interaction surface-cœur augmente au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Lors de l'insertion électrochimique, les électrons injectés occuperaient en premier les niveaux vacants ($\text{W}^{6+} : 3d^0$) de plus faible énergie associés aux défauts en surface des cristallites. Cette injection d'électrons est accompagnée par le greffage d'ions lithium au voisinage de ces défauts afin de stabiliser les liaisons $\text{W}^{5+}\text{-O-Li}^+$, et ainsi de conserver la

neutralité électrique. Par ailleurs, l'occupation progressive de tous les niveaux discrets est responsable du comportement "pseudo-capacitif" observé sur les voltampérogrammes cycliques. Les niveaux donneurs ainsi créés confèrent alors au matériau une coloration durable et réversible dans le visible et le proche-infrarouge. Lorsque le taux d'insertion de lithium devient suffisamment important ($x \sim 0.8$), tous les états localisés sont occupés et les électrons supplémentaires injectés peuvent alors être partiellement délocalisés dans la bande de conduction. WO_3 devient alors bleu-marron et réflecteur.

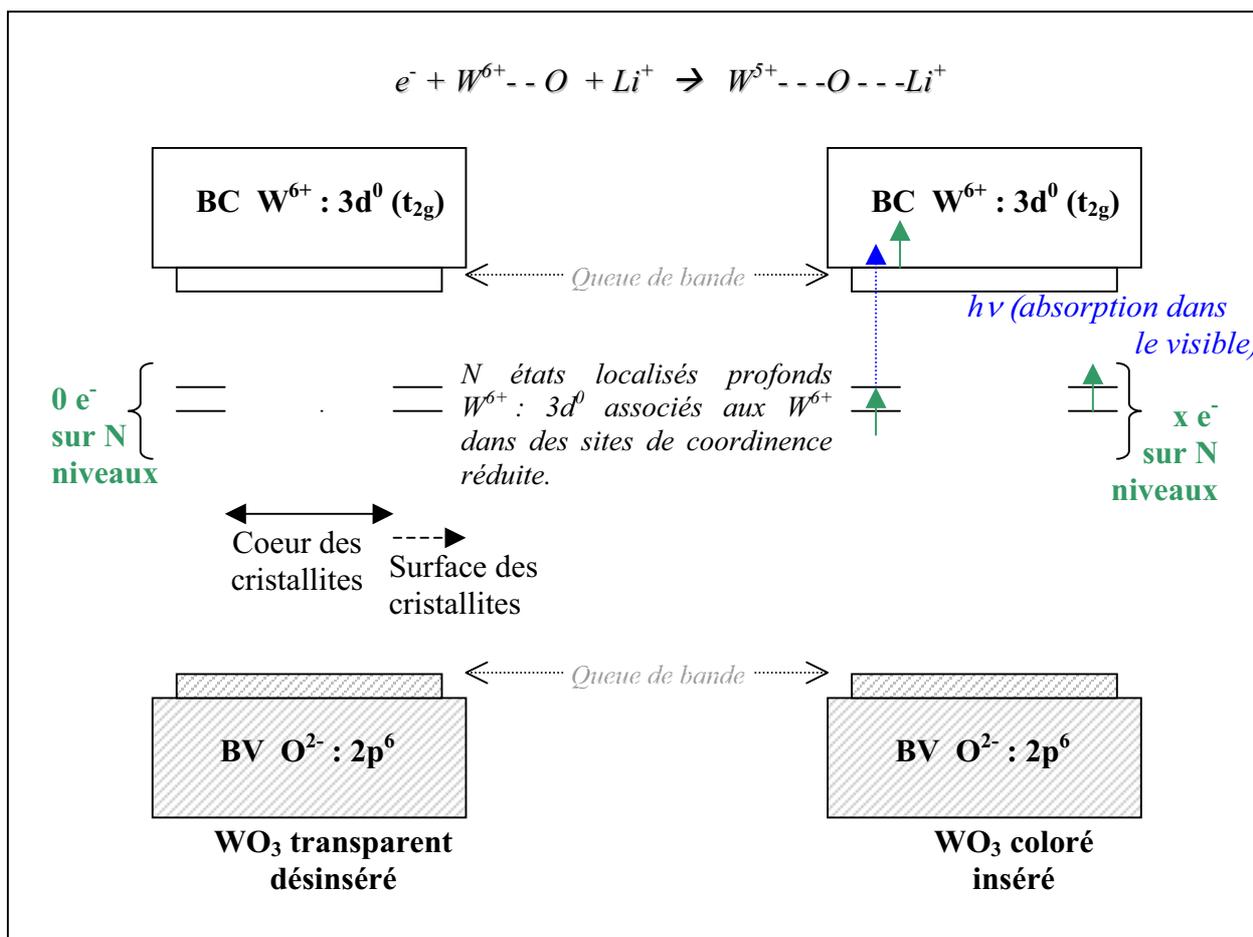


Fig. A1- 2 : Schéma de bandes de films nanocristallins de WO_3 et mécanisme de coloration.

La position de ces niveaux donneurs dépendrait de la nature covalente ou ionique du composé d'insertion. Plus le composé est covalent, plus ces états seraient situés près de la bande de conduction et l'excitation des électrons depuis ces états dans la bande de conduction n'engendreraient pas de coloration significative dans le visible.

III-b : Matériau à coloration anodique

Rappelons tout d'abord que NiO stoechiométrique (vert sous forme de poudre) est isolant. Cependant, chauffé à l'air à des températures suffisantes, il peut fixer de l'oxygène selon l'équation : $(1-x) \text{NiO} + x/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}_{1-x}\text{O}$ et peut devenir ainsi un semi-conducteur de type p par présence de lacunes cationiques et de trous d'électrons (conduction de type polaronique entre niveaux $(e_g)_\alpha$). Cette conduction est aussi responsable de la coloration marron observée. Il a été montré par Novotny [116] que l'ajout d'ions lithium dans l'oxyde de nickel en présence d'air conduit à l'augmentation du caractère semi-conducteur p et donc de la coloration par l'accroissement du nombre de trous d'électrons dans les niveaux $(e_g)_\alpha$ associés à la concentration d'ions Ni^{3+} dans le composé.

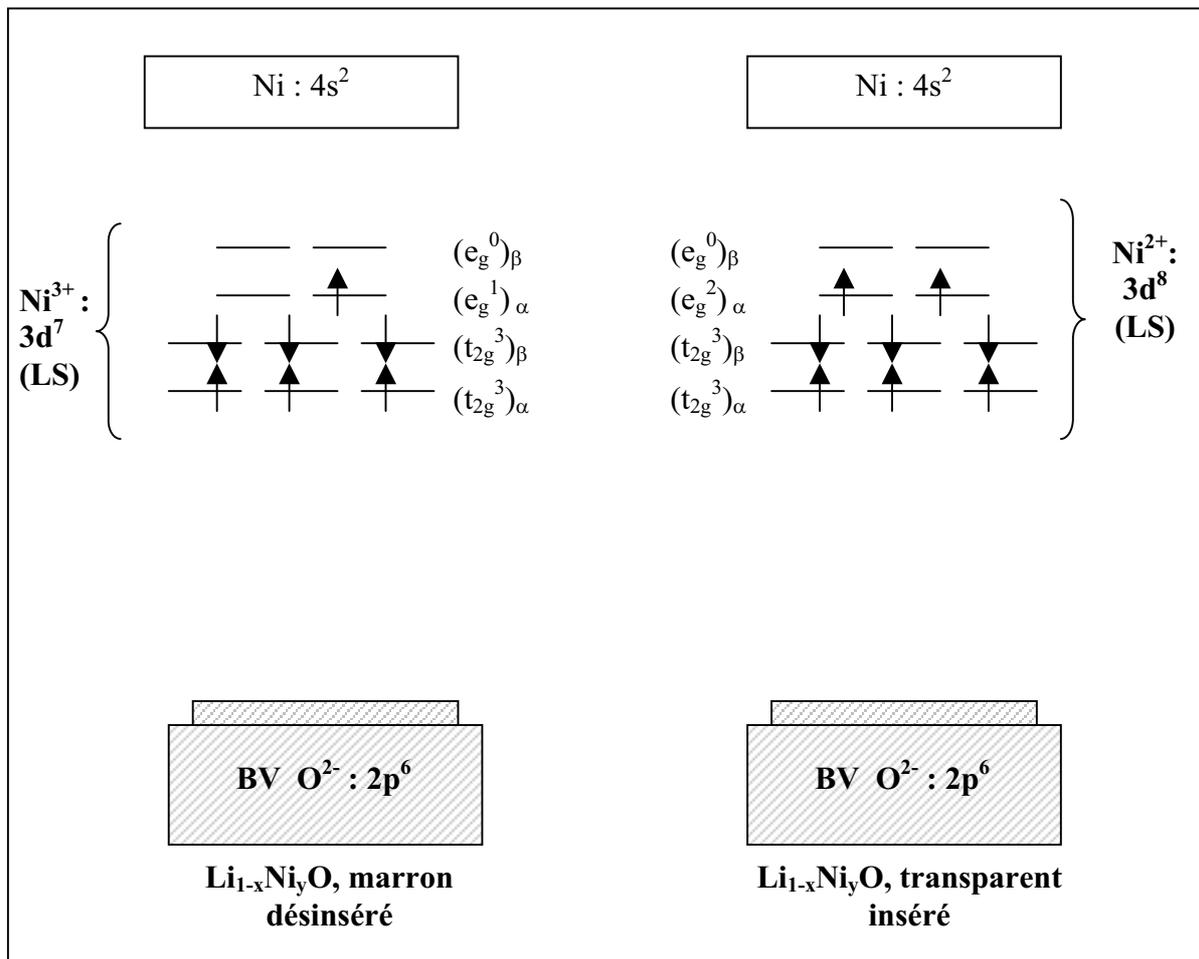


Fig. A1- 3 : Schéma de bandes de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{O}$ (en supposant une configuration Low Spin) ; dans le cas de nos films, les défauts structuraux inhérents à la structure nanocristalline engendrent une distribution des états 3d non reportée ici par souci de clarté.

Dans l'état désinséré, les transitions autorisées sont situées d'une part, entre les états $(t_{2g}^3)_\alpha$, et les états $(e_g^1)_\alpha$ et d'autre part entre les états $(t_{2g}^3)_\beta$ et les états $(e_g^0)_\beta$. Lors de

l'insertion électrochimique, les niveaux ($e_g^1 \alpha$) sont occupés, le matériau devient donc plus isolant et prend une couleur verte lorsque tous les Ni^{3+} sont réduits en Ni^{2+} (les films sont alors transparents dans le visible). Le comportement électrochimique observé pour nos films nanocristallins s'expliquerait de la même manière que pour WO_3 , mais en faisant intervenir ici la distribution énergétique des niveaux d du nickel engendrées par les défauts structuraux.

Annexe 2 : Techniques de dépôt. La pulvérisation cathodique magnétron.

Les deux premiers paragraphes présentent un panorama non exhaustif des différentes techniques de dépôt existantes. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories :

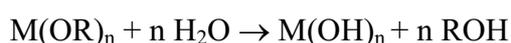
- Méthodes “chimiques” faisant appel à une réaction chimique ou électrochimique localisée à la surface du substrat. Ces méthodes font appels à l’énergie de dissociation des molécules.

- Méthodes “physiques” dans lesquelles le matériau solide à déposer est transformé en phase vapeur puis se condense sur le substrat. L’énergie de sublimation est mise en jeu dans ce type de méthodes.

I- Méthodes chimiques

Ces quelques lignes présentent succinctement les principaux modes de mise en œuvre utilisés dans la voie “chimique”

- dépôt à partir d’une solution : techniques *sol-gel* . Les substrats sont plongés dans une solution contenant des organo-métalliques (par trempage-retrait ou enduction laminaire). Il se produit une hydrolyse suivie d’une condensation, selon les réactions chimiques suivantes :



où R = groupe alkyle et M = métal

Les films formés subissent ensuite un traitement thermique pour donner des oxydes. De par leur plus grande porosité, l’indice optique de ces couches reste plus faible que celui obtenu par des dépôts “physiques”.

- dépôt par *réaction électrochimique* ou *électrodépôt*. Deux électrodes sont immergées dans un électrolyte de sel ionique dissocié contenant des cations métalliques. Les couches minces sont alors électrodéposées en fonction du potentiel d’oxydo-réduction du métal en solution.

- dépôt chimique en phase vapeur (**CVD** : Chemical Vapor Deposition). Les différents précurseurs, des organo-métalliques, sont évaporés puis transférés par des gaz vecteurs jusqu'à la surface du substrat chauffé pour former un dépôt solide. Ce processus n'exige pas de vide poussé et permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes. Il peut s'adapter à des surfaces assez grandes et complexes mais les précurseurs peuvent être chers, difficiles à fabriquer et dangereux à manipuler.

II- Méthodes physiques

Ces méthodes nécessitent l'obtention de vides secondaires.

L'**évaporation** consiste à chauffer, dans une enceinte sous vide, un matériau dans un creuset et à l'évaporer. Les atomes de la vapeur vont alors se déposer sur un substrat placé en regard du creuset. On peut ajouter un gaz réactif qui réagit avec la vapeur et change la composition chimique du dépôt.

La **pulvérisation** consiste à bombarder une cible avec des particules énergétiques, en général des ions argon, afin d'en éjecter les atomes. En regard de cette cible est placé un substrat, sur lequel viennent se déposer les atomes pulvérisés pour former une couche mince.

III- La pulvérisation cathodique magnétron

Au cours de cette thèse, les couches minces ont été obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu pulsé et au déroulé. Les différentes caractéristiques de cette technique sont développées dans la suite, mais précisons tout d'abord des notions de base de la pulvérisation.

Pour produire les particules énergétiques qui pulvérisent la cible, un des moyens, est de créer un **plasma**, c'est à dire d'initier et d'entretenir une décharge électrique entre deux électrodes dans un gaz d'argon à faible pression. Un plasma est constitué d'un ensemble de particules libres comprenant des espèces neutres (atomes, molécules), des ions et des électrons. Cet ensemble respecte globalement la neutralité de charges. Ces particules sont en mouvement sous l'action de sources d'énergie électrique, les électrodes (la cathode chargée négativement et l'anode chargée positivement). La différence de mobilité entre les ions et les électrons fait que la plus grande partie de la tension appliquée entre l'anode et la cathode se retrouve aux bornes de la cathode, zone appelée espace sombre de cathode ou gaine de

cathode. Le schéma A2-1 représente les phénomènes qui se produisent dans le plasma et la gaine de cathode.

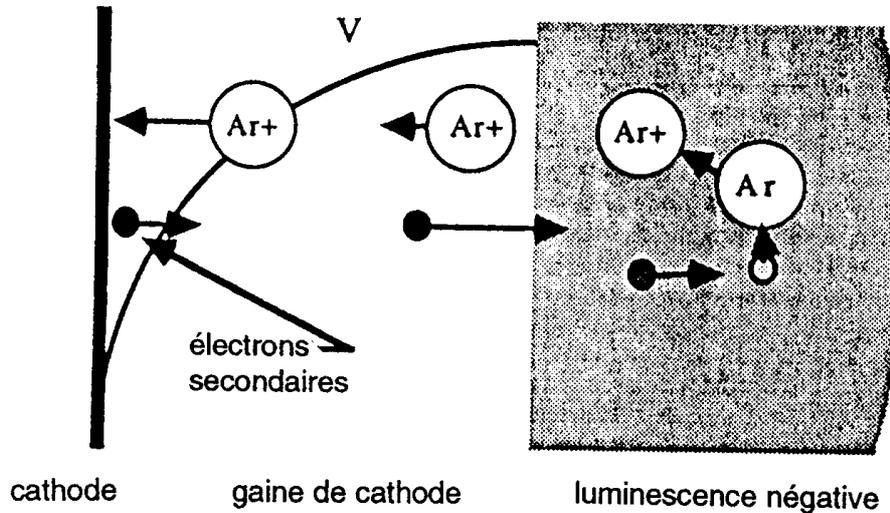


Fig. A2-1 : Comportement de la décharge dans la gaine de cathode et la zone de luminescence négative.

Les ions argon qui sont formés dans le plasma sont accélérés par le champ électrique de l'espace sombre ou gaine de cathode et vont bombarder la cible, éjectant des atomes superficiels et des électrons secondaires. Ces électrons sont accélérés à leur tour par le potentiel de l'espace sombre de cathode et pénètrent dans le plasma où ils entrent en collision avec les atomes, les ionisant, et contribuant ainsi à entretenir la décharge.

Le potentiel le plus positif est appelé potentiel plasma V_p . Le potentiel que prend l'objet dans le plasma est appelé le potentiel flottant. La différence, $V_p - V_f$, permet d'accéder à la température électronique T_e , en eV, par la relation suivante :

$$V_p - V_f = \frac{k_B * T_e}{2 * e} \ln\left(\frac{m_i}{2 * \pi * m_e}\right)$$

Où k_B : constante de Boltzmann

e : charge élémentaire de l'électron

m_i : masse des ions

m_e : masse de l'électron

La température électronique permet d'accéder à la vitesse moyenne des électrons par le calcul de l'énergie cinétique moyenne par particules, $\epsilon_{cin.} : \epsilon_{cin.} = (3/2) * k_B * T_e$.

De part la quasi-neutralité du plasma, aucun champ électrique n'est créé spontanément. Le champ électrique créé ne se développe qu'au voisinage des surfaces immergées dans le plasma et est écranté au-delà d'une longueur appelée longueur de Debye (pour des matériaux isolants), λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{k_B * T_e * \epsilon_0}{n_e * e^2} \right)^{1/2}$$

où ϵ_0 : permittivité du vide

n_e : densité d'électrons, en cm^{-3} .

Lorsqu'il s'agit d'un conducteur, l'épaisseur de gaine, d , peut être de plusieurs ordres de grandeur plus grande que la longueur de Debye. Elle peut être déterminée en utilisant la loi de Child-Langmuir :

$$d = \frac{500 * V^{3/4}}{n_e^{1/2} * T_e^{1/4}}$$

où V : champ électrique (en volts)

Un plasma peut être généré entre deux électrodes planes par deux modes d'alimentation électrique :

➤ **RF** (Radio-fréquence) : application d'une tension alternative de grande fréquence (13.56 MHz). Cette méthode est adaptée pour la pulvérisation de cibles isolantes. En effet, dans le cas de matériaux isolants, il se forme rapidement à la surface de la cible une charge d'espace qui va arrêter le processus. On peut envisager de travailler en courant alternatif pour décharger la cathode, mais les ions restent suffisamment mobiles pour atteindre les électrodes à chaque moitié de cycle, les deux sont donc pulvérisés (substrat et cible) et le transport de matière est nul. Si on augmente la fréquence, les électrons oscillant dans le champ HF acquièrent suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation efficace et les ions, plus lourds, restent immobiles dans le champ HF et ne provoquent pas la repulvérisation du substrat.

➤ **DC** (Direct Current) : application d'une tension continue négative. On utilise ce mode pour pulvériser des cibles conductrices. La configuration la plus courante est celle de la cathode plane **magnétron**. Le magnétron constitue un perfectionnement de la cathode classique et permet d'augmenter la densité ionique du plasma au voisinage de celle-ci. En effet, un aimant annulaire, placé sous la cible, engendre un champ magnétique parallèle à celle-ci. De ce fait les électrons primaires et secondaires (émis par la cible sous l'effet de l'impact des ions) ont des trajectoires qui s'enroulent autour des lignes de champ. Une zone plus riche en électrons est ainsi créée au voisinage de la cible, ce qui permet d'augmenter le taux d'ionisation du gaz et le rendement de pulvérisation de la cible.

➤ **DC pulsé** : L'inconvénient du DC continu en atmosphère réactive est la formation, lors du dépôt, d'une couche isolante sur la cible. L'accumulation de charges sur la cible entraîne la formation de microarcs et de défauts dans la couche. Dans le cas de la technique dite "DC pulsé" que nous utilisons, le procédé de dépôt est périodiquement interrompu en appliquant une tension positive sur la cible. Cette dernière est alors régulièrement déchargée par bombardement électronique. La figure A2.2 représente l'impulsion de tension appliquée à la cible. Le temps, τ , pendant lequel la tension est positive est appelé Reverse time. Cette technique permet de conserver des vitesses de dépôt importantes contrairement aux techniques RF. Une étude menée par L.B. Jonsson [45] a comparé les propriétés de couches minces d' Al_2O_3 déposées, à partir de la même cible d'aluminium, par pulvérisation en DC pulsé ou en DC continu. Il s'avère que les vitesses de dépôt sont les mêmes pour des fréquences supérieures à 5-10 kHz.

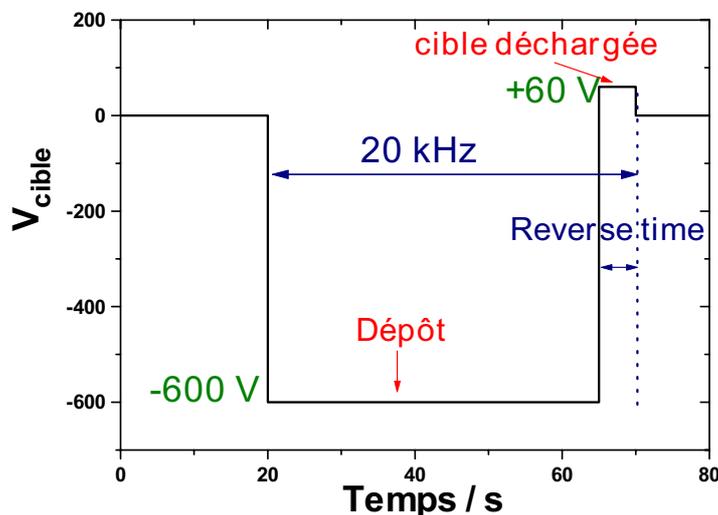


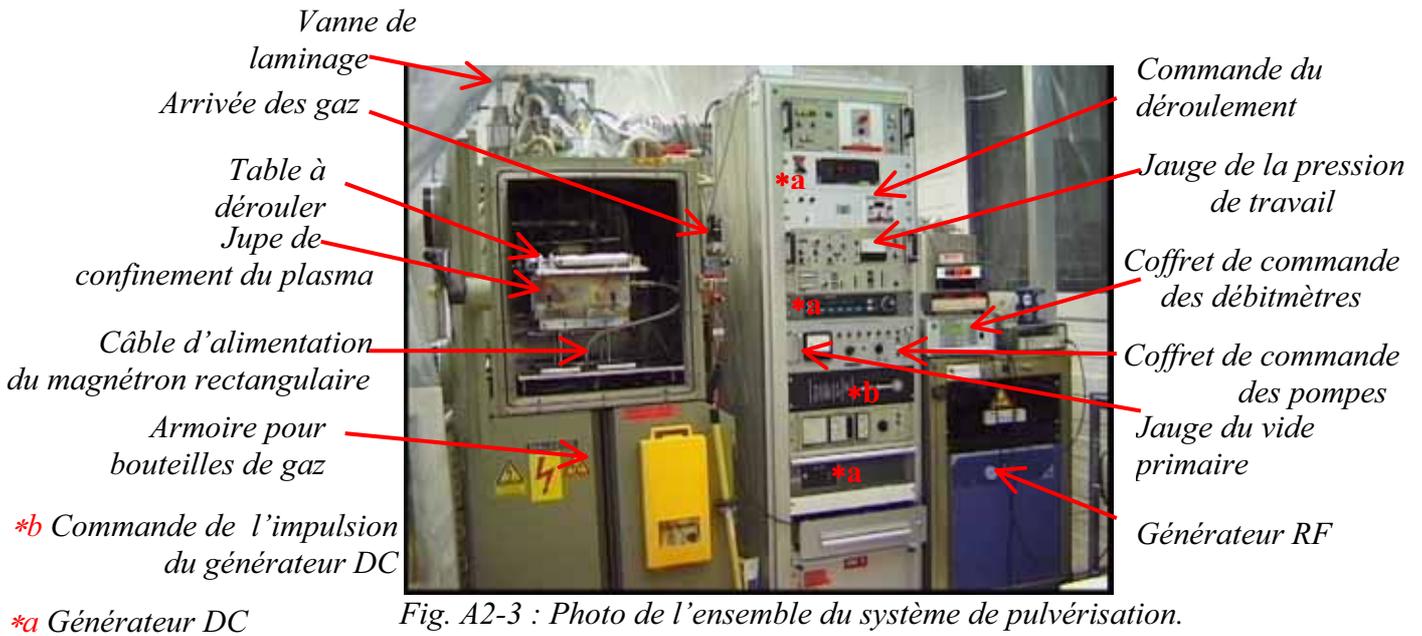
Fig. A2-2 : Schéma du créneau de potentiel appliqué à la cible.

IV. Le bâti de pulvérisation

L'installation de pulvérisation cathodique magnétron comprend les éléments suivants :

- une enceinte à vide
- un groupe de pompage
- un générateur RF
- un générateur DC pulsé

La figure A2-3 représente l'ensemble de l'équipement de pulvérisation.



IV-1 : L'enceinte

L'enceinte de dépôt est une station Balzers BAK 550. Ce bâti en acier inoxydable est en forme de parallélépipède d'environ 670 mm de haut, 650 mm de large et 550 mm de long, dont les parois comprennent un système de refroidissement. La face avant du bâti est constituée d'une porte munie de deux hublots de 100 mm de diamètre. Le plancher du bâti est perforé de 27 trous de 32 mm de diamètre qui permettent le passage des éléments électriques (alimentation du ou des magnétrons, alimentation du moteur assurant le déroulement du porte-substrat) ou des éléments mécaniques (caches, eau de refroidissement du magnétron). Des traversées identiques sur les côtés permettent le passage des jauges de pression et d'arrivée des gaz. Une bride de 250 mm de diamètre située sur le dessus du bâti permet le passage de la canne du sas hermétique et de son système de mise sous vide. Une vanne de laminage, installée à l'arrière du bâti au-dessus de la pompe à diffusion, permet de régler la vitesse de pompage et d'atteindre des pressions de travail de l'ordre de $3.5 * 10^{-2}$ mbar.

IV-2 : Le système de pompage

Un vide primaire est réalisé à l'aide d'une pompe à palettes bi-étagée de type DUO 100 de chez Balzers, dont le débit est de l'ordre de $100 \text{ m}^3/\text{h}$ et qui peut atteindre une pression limite de $2 \text{ ou } 3 * 10^{-3}$ mbar. Les derniers dépôts ont été effectués en utilisant une pompe à palettes biétagée de type E2M175 de chez Edwards, de $160 \text{ m}^3/\text{h}$ de débit et de 10^{-4} mbar de pression limite.

Une pompe à diffusion d’huile ‘‘Balzers DIF 320’’ permet d’obtenir un vide secondaire, allant de 10^{-3} mbar à 10^{-7} mbar, avec une vitesse de pompage de 5000 l/s. Durant le vide primaire, la pression dans l’enceinte est mesurée par une jauge Pirani (TPR010 –Balzers), placée au fond de l’enceinte de dépôt avant l’entrée de la pompe secondaire. La pression de travail est ensuite suivie grâce à une jauge à cathode chaude HF (IMR 110 – Balzers) placée au-dessus de l’enceinte. Le circuit de pompage ainsi que l’emplacement des jauges de pression sont représentés sur le schéma de la figure A2-4.

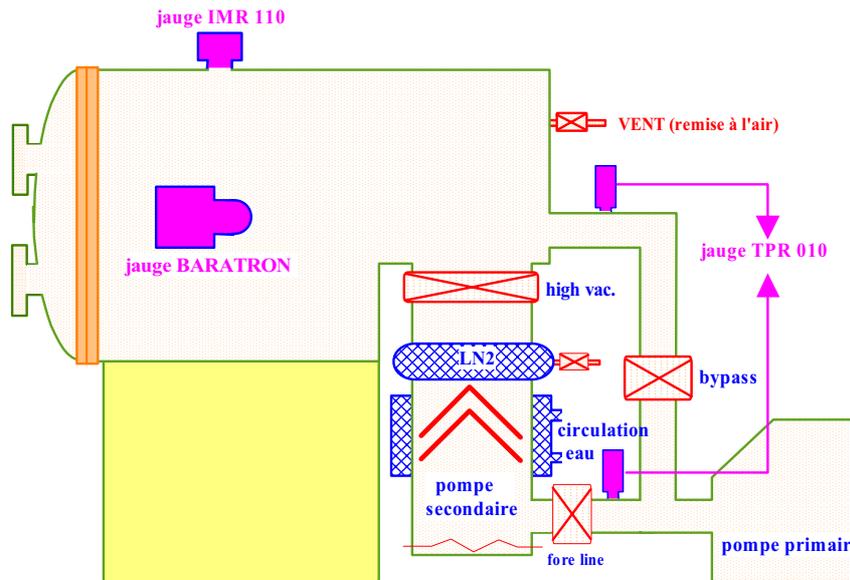


Fig. A2-4 : Représentation schématique du bâti, de son groupe de pompage et de ses jauges de pression.

IV-3 : Les générateurs

Deux types de générateurs ont été utilisés pour déposer les couches minces étudiées au cours de cette thèse. Une alimentation en courant continu pulsé de chez Advanced Energy Pinnacle. Il est possible de maintenir constant soit la tension, soit le courant ou la puissance.

Un générateur RF a servi à déposer les couches minces du conducteur ionique inorganique de type LiPON. Ce générateur RF est fabriqué par Hüttinger PFG 5000 RF. Sa puissance maximale est de 5 kW. Un générateur de fréquence de 13.56 MHz est couplé à un adaptateur d'impédance de 50Ω .

Deux cathodes magnétrons de formes différentes peuvent être installées dans le bâti :

- une rectangulaire pouvant recevoir une cible de 254 mm de long sur 127 mm de large et 3.8 mm de haut. Elle a permis de déposer des couches minces de WO_3 et de V_2O_5 , à

partir de cibles métalliques, respectivement, en tungstène et en vanadium, sous atmosphère réactive d'oxygène

- une circulaire pour une cible de 76.2 mm de diamètre et de 6 mm de haut. Cette cathode a servi à déposer des couches minces de LiNiO_2 , de LiPON , de V_2O_5 et de mélanges d'oxydes $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, à partir de cibles, respectivement, de LiNiO_2 , de Li_3PO_4 , de V_2O_5 et de différents mélanges de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$.

IV-4 : Système d'admission des gaz

Les gaz utilisés sont de l'argon (N60 - Air Liquide), et de l'oxygène (N55 - Air Liquide). Les gaz ne sont pas mélangés avant leur introduction dans l'enceinte. L'oxygène est introduit en premier par un débitmètre (Brooks) jusqu'à l'obtention de la pression partielle souhaitée, puis l'argon est rajouté à l'aide d'un débitmètre du même type.

IV-5 : Dépôt au déroulé

La figure A2-5 représente la table à dérouler que l'on positionne au-dessus de la cible. Le chariot, sur lequel est placé le porte-substrat amovible, avance grâce à une poulie crantée. Les substrats sont collés à l'aide de ruban adhésif en kapton sur ce porte substrat. Sur la figure, le chariot est placé au dessus de la fenêtre d'exposition, qui fait 135 mm de large. Lors de la prépulvérisation, le chariot est placé en retrait de cette fenêtre et un film de kapton recouvre cette dernière. Les côtés de la cible sont entourés d'une feuille d'aluminium qui confine le plasma entre la cible et le niveau de la table à dérouler.

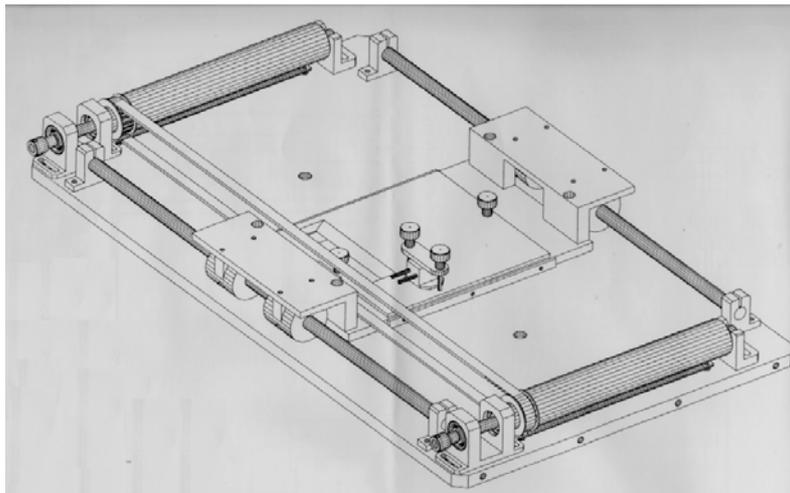


Fig. A2-5 : Schéma de la table à dérouler.

IV-6 : Sas hermétique

Lors de l'élaboration de l'empilement monolithique (Chapitre V), il est nécessaire que chaque couche ne soit pas en contact avec l'air avant la réalisation de l'empilement complet. Un sas hermétique a été élaboré afin de pouvoir conserver les couches minces sous vide lorsqu'on ouvre le bâti pour changer la cible. Ce sas peut contenir un substrat de 100 mm * 100 mm. Le sas mis sous vide peut alors être transféré en boîte à gants sans que les substrats ne voient l'air. La figure A2-6 représente ce sas ouvert (photo 6a) et une fois installé dans le bâti (photo 6b).

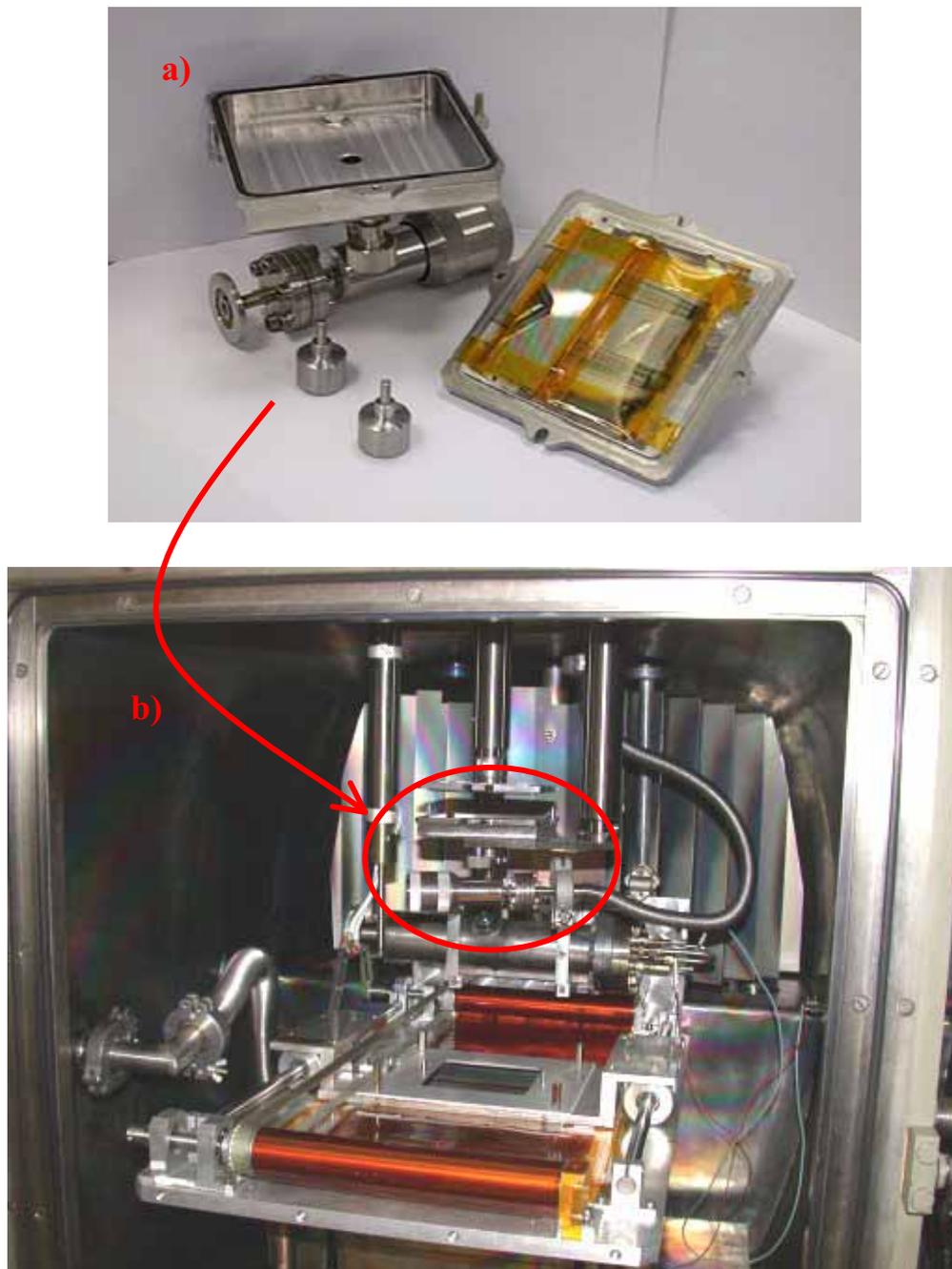


Fig. A2-6 : a) Sas hermétique ouvert ; b) Sas installé dans l'enceinte.

Annexe 3 : Electrolyte gel hydrophobe

I- Elaboration de l'électrolyte gel hydrophobe

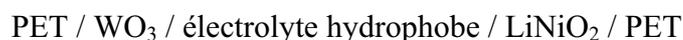
La préparation de l'électrolyte polymère hydrophobe s'effectue comme suit [117]: il convient de mélanger 25,16 g de *1-méthylimidazole* dans 136 ml de *1,1,1-trichloroéthane*, puis d'ajouter goutte à goutte, pendant 1 heure et sous forte agitation, 100 g de *bromoéthane* sec. Le mélange est ensuite porté au reflux à 70°C pendant 2 heures, puis les deux phases sont séparées dans une ampoule à décanter. La phase la plus dense contenant le sel est lavée trois fois avec, à chaque fois, 100 ml de *1,1,1-trichloroéthane*. Ce solvant est préalablement préchauffé à 60°C et l'ampoule à décanter est maintenue chaude avec un sèche-cheveux, afin d'éviter la cristallisation du sel. Après lavage, on obtient un produit, jaune et très visqueux, qui est mis à cristalliser dans 100 ml de *trichloroéthane* froid. La cristallisation progressive donne lieu à un produit presque blanc, qui est filtré sur verre fritté puis séché à 70°C sous vide. Le sel obtenu, *le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bromide* ($\text{EtMeIm}^+ \text{Br}^-$), est ensuite pesé et dissous dans de l'eau. Du *bis-trifluoromethanesulfonimide de lithium* (LiTfSI), en même quantité molaire que le sel obtenu précédemment, est dissous dans de l'eau, puis mélangé avec le *1-éthyl-3-méthylimidazolium bromide* dans un ballon à col rond. Ce mélange est alors chauffé à 70°C sous agitation et donne lieu à la réaction (1) :



Le sel obtenu, $\text{EtMeIm}^+ \text{TfSI}^-$, est une phase hydrophobe extraite de la phase aqueuse par du dichlorométhane. Après séchage pendant 2 h à 60°C sous 0,1 mbar, on rajoute à ce liquide ionique hydrophobe 10 % en masse de LiTfSI . Afin de gélifier cet électrolyte, on rajoute du PMMA, préalablement dissous dans du dichlorométhane.

II- Elaboration de dispositifs électrochromes

Le démonstrateur laminé flexible réalisé à partir de cet électrolyte hydrophobe gélifié est constitué de l'empilement suivant :



Les deux demi-cellules ont été précyclées dans un électrolyte constitué de LiTfSI dissous dans du carbonate de propylène (0.1M). Après préchargement de la couche de LiNiO_2 (20

mC.cm⁻²), le dispositif a été assemblé dans l'état décoloré et scellé avec de l'Araldite. Un créneau de potentiel a été appliqué et la transmission a été simultanément mesurée (Fig. A3-1) : - 2 V pendant 30 s (coloration) et +2 V pendant 60 s (décoloration).

Un contraste optique de 4:1 à 550 nm a été obtenu. En dépit de ses bonnes propriétés électrochromes, il s'avère néanmoins que la durée de vie du dispositif reste un point crucial à améliorer ; une dégradation de la contre-électrode se constate à partir du 30^{ème} cycle. La vitesse d'apparition de cette dégradation semble très sensible à la qualité du séchage des produits servant à élaborer l'électrolyte. La problématique de la gélification de l'électrolyte liquide reste à optimiser, car, aux vues des premiers essais, il se pourrait que l'utilisation de PMMA détériore les qualités hydrophobes de l'électrolyte liquide.

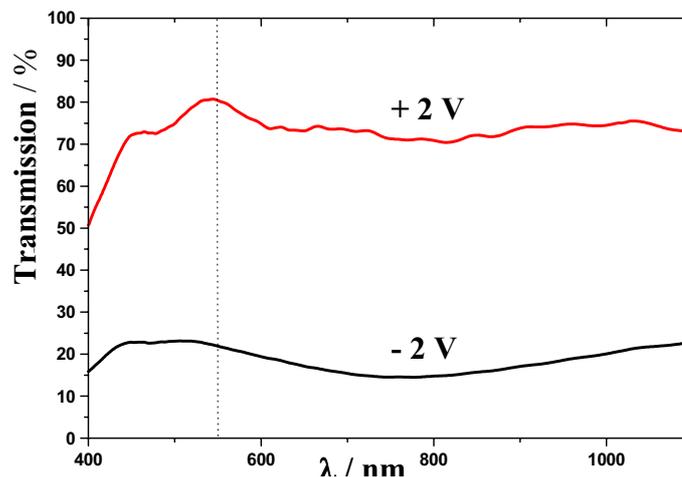


Fig. A3-1 : Variation de transmission lors de l'application d'un créneau de potentiel (-2V pendant 30 s puis +2V pendant 60 s).



Fig. A3-2 : Dispositif dans l'état : a) décoloré (-2V), b) coloré (+2 V).

Références

- [1]. B. Buffat and F. Lerbet, *La Recherche*, **231(22)**, p. 464 (1991).
- [2]. L. Joret, *Techniques de l'ingénieur*, **BE9080**.
- [3]. *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*. Pergamon Press ed. 1991: A.A.M. Sayigh et C.G. Granqvist.
- [4]. J.S. Hale, M.D. Vries, B. Dworak and J.A. Woollam, *Thin solid films*, **313-314**, p. 205-209 (1998).
- [5]. *Brochure DORNIER GmbH (Deutsche Aerospatiale, Allemagne)*.
- [6]. *Opto & Laser Europe*, **november**, p. 6 (1999).
- [7]. S.P. Sapers, in *39th SVC Conference*, Philadelphia (1996).
- [8]. J.G.H. Mathew, S.P. Sapers, M.J. Cumbo, N.A. O'brien, R.B. Sargent, V.P. Raksha, R.B. Lahaderne and B.P. Hichwa, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **218**, p. 342-346 (1997).
- [9]. S.P. Maki, M.D. Nachbor and D.J. McClure, *Society of Vacuum Coaters*, **505**, p. 348-352 (1996).
- [10]. P.M. Martin, in *39th SVC Conference*, Philadelphia (1996).
- [11]. C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. 1995, Amsterdam: Elsevier.
- [12]. J.J. Berzelius, *Ahandlingar i fysik, kemi och mineralogie*, **4**, p. 293-307 (1915).
- [13]. F. Wöhler, *Ann. Phys.*, **2**, p. 350-358 (1824).
- [14]. S.K. Deb, *Appl. Opt. Suppl.*, **3**, p. 192-195 (1969).
- [15]. S. Taunier, Ph.D. Thesis, Université de Picardie Jules Verne, Amiens (1999).
- [16]. I.D. Brotherston, Z. Cao, G. Thomas, P. Weglicki and J.R. Owen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **39**, p. 257-270 (1995).
- [17]. J. Isidorsson and C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **44**, p. 375-381 (1996).
- [18]. P. Oliva, J. Leonardi, J.F. Laurent, C. Delmas, J.J. Braconnier, M. Figlarz, F. Fievet and A.D. Guibert, *J. Power Sources*, **8**, p. 229 (1982).

- [19]. W. Estrada, A.M. Andersson and C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **64**, p. 3678 (1988).
- [20]. A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg and C.G. Granqvist, *Solid State Ionics*, **113-115**, p. 449-456 (1998).
- [21]. M.A. Petit and V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, **379**, p. 165 (1994).
- [22]. M.A. Petit and V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, **444**, p. 247 (1998).
- [23]. B. Orel, M. Macek, U. Lavrencic-Stangar and B. Pihlar, *Journal of the electrochemical society*, **145(5)**, p. 1607-1614 (1998).
- [24]. K. Yoshimura, T. Miki and S. Tanemura, *J. Electrochem. Soc.*, **144(9)**, p. 2982-2985 (1997).
- [25]. A. Azens, G. Vaivars, L. Kullman and C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3059-3061 (1999).
- [26]. A. Azens, L. Kullman, D.D. Ragan and C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, p. 85-91 (1998).
- [27]. V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J.-P. Dauchot and M. Hecq, *Surface and coatings technology*, **116-119**, p. 933-937 (1999).
- [28]. C.O. Avellaneda and A. Pawlicka, *Thin Solid Films*, **335**, p. 245-248 (1998).
- [29]. F.E. Ghodsi, F.Z. Tepehan and G.G. Tepehan, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3127-3136 (1999).
- [30]. G. Macrelli and E. Poli, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3137-3147 (1999).
- [31]. Gmelin, *Handbuch der anorganischen chemie*. 1991.
- [32]. R.J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, p. 633 (1991).
- [33]. P.M.S. Monk, *Electrochromism : Fundamentals ans applications*. 1995: Weinheim.
- [34]. M. Armand, in *Fast ion transport in solids*. 1979, P. Vashita: North Holland. p. 131.
- [35]. P. Bonhôte, *Inorg. Chem.*, **35**, p. 1168-1178 (1996).
- [36]. J.C. Giron (St-Gobain), brevet US 5,985,486 (1999).
- [37]. P. Vinatier, M. Ménétrier and A. Levasseur, *Solid State Ionics*, **116**, p. 35-45 (1999).
- [38]. M. Massot, E. Haro, M. Oueslati, M. Balkanski, A. Levasseur and M. Ménétrier, *Materials science and engineering*, **B3**, p. 57-63 (1989).
- [39]. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Robertson, *Journal of Power Sources*, **43-44**, p. 103-110 (1993).

- [40]. X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, Jr and F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144(2)**, p. 524-532 (1997).
- [41]. B. Morel, Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux (1991).
- [42]. C. Marcel, Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux (1997).
- [43]. C. Kittel, *Physique de l'Etat solide*. 1983, Paris: DUNOD.
- [44]. A. Belkind, A. Freilich and R. Scholl, *Surface and Coatings Technology*, **108-109**, p. 558-563 (1998).
- [45]. L.B. Jonsson, T. Nyberg, I. Katardjiev and S. Berg., *Thin Solid Films*, **365**, p. 43-48 (2000).
- [46]. C. Sella, M. Maaza, O. Nemraoui, J. Lafait, N. Renard and Y. Sampeur, *Surface and Coatings Technology*, **98**, p. 1477-1482 (1998).
- [47]. J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11(4)**, p. 666-670 (1974).
- [48]. X.G. Wang, Y.S. Jiang, N.H. Yang, L. Yuan and S.J. Pang, *Applied Surface Science*, **143**, p. 135-141 (1999).
- [49]. P. Verheyen and P. Lippens, in *Proc. 8th International Conference on Vacuum Web Coating*, Las Vegas (1994).
- [50]. M.S. Burdis and J.R. Siddle, *Thin Solid Films*, **237**, p. 320-325 (1994).
- [51]. B. Gavanier, N.S. Butt, M. Hutchins, Mercier, A.J. Topping and J.R. Owen, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3251-3258 (1999).
- [52]. O. Bohnke and B. Vuillemin, *Mat. Sci. Engr. B*, **13**, p. 243-246 (1992).
- [53]. B.W. Faughnan, R.S. Crandall and M.A. Lampert, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, p. 275 (1975).
- [54]. J. Nagai and T. Kamimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, p. 681 (1983).
- [55]. J.-G. Zhang, D.K. Benson, C.E. Tracy and S.K. Deb, *J. Mater. Res.*, **8**, p. 2657 (1993).
- [56]. Weppner and Huggins, *J. Electroch. Soc.*, **124**, p. 35-38 (1977).
- [57]. J.-G. Zhang, C.E. Tracy, D.K. Benson and S.K. Deb, *J. Mater. Res.*, **8(10)**, p. 2649-2656 (1993).
- [58]. E. Masetti, M.L. Grilli, G. Dautzenberg, G. Macrelli and M. Adamik, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **56**, p. 259-269 (1999).
- [59]. C. Bechinger, M.S. Burdis and J.-G. Zhang, *Solid State Communications*, **101(10)**, p. 753-756 (1997).

- [60]. P. Lippens and P. Verheyen, *Proc. 37 th SVC conference*, p. 254-260 (1994).
- [61]. S.-H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, D.K. Benson and S.K. Deb, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3111-3115 (1999).
- [62]. J.-L. Paul, Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux (1992).
- [63]. M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz, *Journal of solid state chemistry*, **67**, p. 235-247 (1987).
- [64]. C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3005-3015 (1999).
- [65]. Gordon and E. Brown, *Chem. Rev.*, **99**, p. 77-174 (1999).
- [66]. G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J.M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quet, C. Geoffroy, J.J. Videau, J. Portier, C. Delmas and J. Salardenne, *Materials Science and Engineering*, **B8**, p. 303-308 (1991).
- [67]. J.P. Couput and G. Campet, brevet ELF: **WO9101510**.
- [68]. C. Geoffroy, Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, Bordeaux (1990).
- [69]. J.B. Goodenough, D.G. Wickham and W.J. Croft, *J. Appl. Phys.*, **29**, p. 382 (1958).
- [70]. C.B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, *Phys. Rev. B*, **53**, p. 703 (1996).
- [71]. D. Rahmer, S. Machill, H. Schlörb, K. Siury, M. Kloss and W. Plieth, *J. Solid State Electrochem*, **2**, p. 78 (1998).
- [72]. A. Rougier, A.V. Chadwick and C. Delmas, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B97**, p. 75 (1995).
- [73]. Z. Lu, X. Huang, H. Huang, L. Chen and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **120**, p. 103-107 (1999).
- [74]. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and H. Komori, *Electrochim. Acta*, **38**, p. 1159 (1993).
- [75]. F. Svegl, B. Orel and V. Kaucic, *Solar Energy*, **68(6)**, p. 523-540 (2000).
- [76]. A. Lecerf, M. Broussely and J.P. Gabano, brevet: **0 345 707**, Europe (1988).
- [77]. A. Lecerf, M. Broussely and J.P. Gabano, brevet US Saft, **4 980 080** (1989).
- [78]. J. Barker, R. Koksang and M.Y. Saidi, *Solid State Ionics*, **89**, p. 25-35 (1996).
- [79]. F. Michalak, K.V. Rottkay, T. Richardson, J. Slack and M. Rubin, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3085-3092 (1999).

- [80]. A. Urbano, F.F. Ferreira, S.C.D. Castro, R. Landers, M.C.A. Fantini and A. Gorenstein, *Electrochimica Acta*, **46**, p. 2269-2273 (2001).
- [81]. S.-J. Wen, J. Kerr, M. Rubin, J. Slack and K.V. Rottkay, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **56**, p. 299-307 (1999).
- [82]. F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi and B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **37**, p. 1033 (1992).
- [83]. M. Broussely, F. Pertion, J. Labat, R.J. Staniewicz and A. Romero, *Journal of Power Sources*, **43-44**, p. 209-216 (1993).
- [84]. J.-C. Giron, Ph.D. Thesis, Université Paris VI, Paris (1994).
- [85]. A. Byström, K.A. Wilhelmi and O. Brotzen, *Acta Chem. Scand.*, **4**, p. 1119 (1950).
- [86]. A.N. Day and B.P. Sullivan, brevet: **3 655 585**, Etats-Unis (1972).
- [87]. A.I. Gavriilyuk and F.A. Chudnovski, *Soviet Tech. Phys. Lett.*, **3**, p. 69-70 (1977).
- [88]. Galy, *Journal of solid state chemistry*, **100**, p. 229-245 (1992).
- [89]. M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouma and E.L. Ameziane, *Thin solid films*, **265**, p. 22-28 (1995).
- [90]. M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouma and E.L. Ameziane, *Thin Solid Films*, **405**, p. 11-16 (2002).
- [91]. P.G. Dickens and G.J. Reynolds, *Solid State Ionics*, **5**, p. 331 (1981).
- [92]. S.F. Cogan, N.M. Nguyen, S.J. Perrotti and R.D. Rauh, *Journal of applied physics*, **66(3)**, p. 1333-1337 (1989).
- [93]. S.F. Cogan, *SPIE Institutes for advanced optical technologies*, **IS4**, p. 313-325 (1988).
- [94]. E. Masetti, F. Varsano and F. Decker, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3117-3119 (1999).
- [95]. M.P. Cantao, J.I. Cisneros and R.M. Toressi, *Thin Solid Films*, **259**, p. 70 (1995).
- [96]. K. Maghrib, Ph.D. Thesis, Université de Picardie, Amiens (1997).
- [97]. C.-W. Kwon, Ph.D. Thesis, Université de Bordeaux I, bordeaux (2002).
- [98]. S. Kittaka, N. Uchida, H. Miyahara and Y. Yokota, *Mat. Res. Bull.*, **26**, p. 391-398 (1991).
- [99]. P. Aldebert, H.W. Haesslin, N. Baffier and J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.*, **98**, p. 478-483 (1984).
- [100]. A. Talledo, Ph.D. Thesis, Université de Lima (Pérou), Lima (1992).

- [101]. J. Livage, G. Guzman, F. Béteille and P. Davidson, *Journal of sol-gel science and technology*, **8**, p. 857-865 (1997).
- [102]. M.D. Levi, Z. Lu and D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, **97-98**, p. 482-485 (2001).
- [103]. Y. Sato, T. Asada, H. Tokugawa and K. Kobayakawa, *Journal of power sources*, **68**, p. 674-679 (1997).
- [104]. C.R. Aita, Y.-L. Liu, M.L. Kao and S.D. Hansen, *Journal of applied physics*, **60(2)**, p. 749-753 (1986).
- [105]. M. Losurdo, D. Barreca, G. Bruno and E. Tondello, *Thin Solid Films*, **384**, p. 58-64 (2001).
- [106]. M. Rubin, K.V. Rottkay, S.-J. Wen, N. Ozer and J. Slack, *Solar Energy and Solar Cells*, **54**, p. 49-57 (1998).
- [107]. A. Surca, S. Bencic, B. Orel and B. Pihlar, *Electrochimica Acta*, **44**, p. 3075-3084 (1999).
- [108]. Z. Lu, M.D. Levi, G. Salitra, Y. Gofer, E. Levi and D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, **491**, p. 211 (2000).
- [109]. Y. Yonghong, Z. Jiayu, G. Peifu and T. Jinfa, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **46**, p. 349-355 (1997).
- [110]. E.J. Jeon, Y.W. Shin, S.C. Nam, W.I. Cho and Y.S. Yoon, *Journal of The Electrochemical Society*, **148(4)**, p. A318-A322 (2001).
- [111]. B.M. Henry, A.G. Erlat, A. Mcguigan, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi and T. Nijima, *Thin Solid Films*, **382**, p. 194-201 (2001).
- [112]. J.-L. Huang, Y.-T. Jah, B.-D. Yau, C.-Y. Chen and H.-H. Lu, *Thin Solid Films*, **370**, p. 33-37 (2000).
- [113]. S.B. Lee, J.C. Pincetti, A. Cocco and D.L. Naylor, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11(5)**, p. 2742-2746 (1993).
- [114]. Y.J. Lee, J.W. Bae, H.R. Han, J.S. Kim and G.Y. Yeom, *Thin Solid Films*, **383**, p. 281-283 (2001).
- [115]. W.C. Smith, M. Green and K.S. Kang, *Electrochem. Acta*, **22**, p. 751 (1977).
- [116]. J. Novotny, *J. Chim. Phys.*, **75**, p. 696 (1978).
- [117]. P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, p. 1168-1178 (1996).