



HAL
open science

Contribution à l'amélioration de vitrage électrochromes

Catherine Geoffroy

► **To cite this version:**

Catherine Geoffroy. Contribution à l'amélioration de vitrage électrochromes : Partie I: Matériaux-Modèles-Dispositif; Partie II: Annexes et Méthodes expérimentales. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT: 1990BOR10636 . tel-00170148

HAL Id: tel-00170148

<https://theses.hal.science/tel-00170148>

Submitted on 6 Sep 2007

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.

N° d'ordre : 441

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE de BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Catherine GEOFFROY

Contribution à l'amélioration de vitrages électrochromes

Partie I

Matériaux - Modèles - Dispositifs

Soutenue le

31 mai 1990

devant la Commission d'Examen :

MM. P. Hagenmuller

Président

J. Etourneau

L. Cot

M. Bourrel

J. Salardenne

G. Couturier

A. Levasseur

G. Campet

J. Portier

Examineurs

A la mémoire de mon père

A ma mère

A Thomas

A ma famille

A mes amis

S o m m a i r e

CHAPITRE I

INTRODUCTION.....	3
-------------------	---

CHAPITRE II

RAPPELS SUR LES STRUCTURES CRISTALLINE ET
ÉLECTRONIQUE DES SEMICONDUCTEURS POLYCRISTALLINS
ET AMORPHES, ET SUR LES MODELES DE MOTT-CFO ET DES
PETITS POLARONS

NOUVEAUX CONCEPTS EXPLICITANT LES MÉCANISMES DE CONDUCTION DANS LES FILMS AMORPHES A CONDUCTION MIXTE (IONIQUE-ÉLECTRONIQUE).....	4
---	---

II-1- CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES.....	6
--	---

II - 1.1 Les matériaux polycristallins.....	6
---	---

II - 1.1.1 Les matériaux polycristallins parfaits.....	6
--	---

II - 1.1.2 Les matériaux polycristallins massifs réels.....	6
---	---

II - 1.1.3 Les couches minces polycristallines.....	7
---	---

II - 1.2 Les matériaux amorphes.....	8
--------------------------------------	---

II - 1.2.1 La structure amorphe idéale.....	8
---	---

II - 1.2.2 La structure amorphe réelle.....	9
---	---

II -2- STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SEMICONDUCTEURS.....	9
--	---

II - 2.1 les semiconducteurs cristallisés, mono ou poly- cristallins.....	9
--	---

II - 2.2 Les semiconducteurs amorphes.....	11
--	----

II - 2.2.1 Le modèle de Mott - CFO.....	11
---	----

II - 2.2.2 Les "limites" du modèle de Mott - CFO ?.....	12
---	----

II - 2.2.3 Première conséquence.....	13
--------------------------------------	----

II - 2.2.3. a - <i>La formation des polarons</i>	13
--	----

II - 2.2.3. b - <i>Les grands et petits polarons</i>	16
II - 2.2.3. c - <i>Le modèle des petits polarons</i>	16
II - 2.2.4 Les "limites" du modèle des petits polarons.....	18
II - 2.2.5 Développements récents ; quelques concepts.....	18
Bibliographie du chapitre II	21
PUBLICATION	23

CHAPITRE III

DISPOSITIF À DEUX FILMS ÉLECTROCHROMES COMPLÉMENTAIRES INSÉRANT RÉVERSIBLEMENT LES IONS Li^+ . PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET CHOIX DES MATÉRIAUX LE COMPOSANT.....	61
III-1- GÉNÉRALITÉS.....	62
III-2- LES " FENETRES ÉLÉGANTES " À DEUX FILMS ÉLECTROCHROMES COMPLÉMENTAIRES INSÉRANT RÉVERSIBLEMENT LES IONS Li^+	63
III - 2.1 Principe de fonctionnement.....	63
III - 2.2 Les Choix	65
III - 2.2.1 Choix du conducteur ionique, CI.....	65
III - 2.2.1. a - <i>Choix du système laminé</i>	65
III - 2.2.1. b - <i>Choix de l'espèce mobile :</i>	
$M^+ = \text{Li}^+$	66
III - 2.2.2 Choix des films électrochromes ECC (Li^+) et ECA (Li^+):choix des oxydes de métaux de transition.....	67
III - 2.2.1. a - <i>Les ECC (Li^+) : choix de $\text{Li}_x \text{WO}_3$</i>	68
III - 2.2.1. b - <i>Les ECA (Li^+) : choix des oxydes de métaux de transition de type p.</i>	68
III - 2.2.3 Choix des électrodes transparentes, ET.....	69
Bibliographie (chapitre III)	73

CHAPITRE IV

LES ELECTRODES TRANSPARENTES (ET).....	74
IV -1- CHOIX DES MATÉRIAUX.....	75
IV -2- CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DÉPOT.....	75
IV -3- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE.....	76
IV - 3.1 Avant propos.....	76
IV - 3.2 L'étude bibliographique.....	77
IV - 3.2.1 Les monocristaux.....	77
IV - 3.2.1. a - SnO_2	77
IV - 3.2.1. b - In_2O_3	79
IV - 3.2.2 Les films minces.....	79
IV - 3.2.2. a - SnO_2	79
IV - 3.2.2. b - In_2O_3 et ITO.....	80
IV - 3.2.3 Bibliographie.....	82
IV - 4- L'OXYFLUORURE D'ÉTAIN $SnO_2:F$	83
IV - 4.1. Généralités.....	83
PUBLICATION.....	84
IV - 5 - MATÉRIAUX À BASE D' In_2O_3	97
IV - 5.1 ITO.....	97
IV - 5.1.1 Elaboration des films.....	97
IV - 5.1.2 Influence de la pression des gaz sur la vitesse de dépôt.....	97
IV - 5.1.3 Influence de la puissance sur la vitesse de dépôt.....	98
IV - 5.1.4 Influence de la température de substrat, du récuit, de la puissance et de la nature du plasma sur la cristallinité des films.....	101
IV - 5.1.5 Remarques concernant les spectres de diffraction X.....	101
IV - 5.1.6 Composition des films.....	107
IV - 5.1.7 Propriétés électriques des films.....	107

IV - 5.1.8 Propriétés optiques des films	111
IV - 5.1.9 Conclusion.....	114
PUBLICATION	119
IV - 5.2 Etude des Films minces de $\text{In}_2 \text{O}_3$ non stœchio- métriques.....	138
IV - 5.2.1 Introduction	138
IV - 5.2.2 Elaboration des films de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-x}$	138
IV - 5.2.3 Cristallinité des films.....	139
IV - 5.2.4 Composition des films.....	139
IV - 5.2.5 Propriétés électriques des films $\text{In}_2 \text{O}_3\text{-x}$	139
IV - 5.2.6 Nature des porteurs	139
IV - 5.2.7 Etat de dégénérescence.....	143
IV - 5.2.8 Evaluation des propriétés électriques des films réalisés sous atmosphère réductrice ou recuits sous vide	144
IV - 5.2.9 Propriétés optiques.....	144
IV - 5.2.10 Conclusion.....	145
PUBLICATION S.....	150

CHAPITRE V

LES ELECTRODES ECA (Li^+)

- INTERVENTION DES LIAISONS PENDANTES DANS LES
PROCESSUS ELECTROCHROMIQUES
- ETUDE DE L'EFFET ELECTROCHROME AU SEIN DES
COUCHES MINCES AMORPHES DE PHASES A VALENCE
MIXTE :

- $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$ ($0 \leq x \leq 0.4$; $y \sim 1$; $z \simeq 2$)

- $\text{Li}_{2x-y} \text{Ni}_{1-x} \text{O}_z$ ($x \sim 0,3$; $1 \leq z \leq 1 + \frac{x}{2}$) 169

V -1- LES ÉLECTRODES ECA (Li^+) DEUX APPROCHES 170

V -2-	LA PREMIERE APPROCHE: RECHERCHES DE CONTRE ÉLECTRODES RÉVERSIBLES.....	171
V - 2.1	Le choix.....	171
V - 2.2	Les films $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$ ($0 \leq x \leq 0.4$).....	174
V -3-	LA SECONDE APPROCHE: FONCTIONNEMENT EN SUPER- CONDENSATEUR.....	174
V - 3.1	Le "formatage" des couches amorphes.....	174
V - 3.1.1	Microanalyse nucléaire.....	175
V - 3.1.1. a	- Analyse RBS (Rutherford Back Scattering).....	175
V - 3.1.1. b	- Réaction nucléaire ${}^7\text{Li} (p, \alpha) {}^4\text{He}$	175
V - 3.1.2	Méthodes électriques.....	176
V - 3.1.2. a	- La spectroscopie d'admittance.....	177
V - 3.1.2. b	- Charge à courant constant.....	179
V - 3.2	Tentative d'interprétation.....	181
V - 3.2.1	Intervention des liaisons pendantes dans les processus électrochimiques.....	181
V - 3.2.1. a	- $\text{Sr Ti O}_3 - n$	181
V - 3.2.1. b	- $\text{W O}_3 - n$	184
V - 3.2.2	Extension du modèle.....	184
V - 3.3	Le choix.....	186
V - 3.3.1	L'oxyde de nickel.....	186
V - 3.3.2	Mécanismes d'incorporation du lithium dans l'oxyde de nickel.....	187
V - 3.3.2. a	- Mécanisme selon Parravano et Boudard (14).....	187
V - 3.3.2. b	- Mécanisme selon Novotny (15).....	187
V - 3.3.2. c	- Remarque le système $\text{Li Ni O}_2 -$ Ni O	189
V - 3.3.3	Les films $\text{Li}_{2x-y} \text{Ni}_{1-x} \text{O}_z$ ($x \sim 0,3$; $y < 2x$; $1 \leq z \leq 1 + x/2$).....	189

V - 4- ETUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHROMES DES COUCHES MINCES	190
V - 4.1 Préparation des films.....	190
V- 4.1.1 $Li_{1-x} Cr_y O_z$	190
V - 4.1.1. a - <i>Réalisation de la cible</i>	190
V - 4.1.1. b - <i>Réalisation des films</i>	190
V - 4.1.2 $Li_{2x-y} Ni_{1-x} O_z$	193
V - 4.2 Propriétés électrochromiques des films.....	193
V- 4.2.1 Les films amorphes.....	196
V - 4 2.2 Les films cristallisés (déposés sur des substrats chauffés à 300 °C).....	198
V - 4.2.3 Le modèle d'électro(dé)coloration.....	198
V - 4.2.3. a - $Li_{1-x} Cr O_2$	198
V - 4.3.3. b - $Li_{0,6-y} Ni_{0,7} O$	199
V -5- LES CELLULES ÉLECTROCHROMES TOUT-SOLIDE	200
V - 5.1 Avant propos : optimisation des performances électrochromiques des films de WO_3	200
V - 5.2 Les cellules.....	200
Bibliographie (chapitre V)	204
CONCLUSION	205

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de Bordeaux I.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur HAGENMULLER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et qui a bien voulu présider le jury de ma thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur ETOURNEAU, Directeur du LCS qui me fait l'honneur de juger ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses interventions efficaces et sa grande disponibilité. Elles ont également permis de créer les conditions matérielles qui ont conduit à l'achèvement de ce travail.

Monsieur J. PORTIER, Directeur de Recherche au CNRS, a su, tout au long de ce travail, me faire profiter de sa grande expérience et m'a toujours entourée d'une amicale sollicitude. Il a dirigé ces recherches avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Monsieur G. CAMPET, Chargé de Recherche au CNRS, m'a apporté une aide précieuse. Il m'a fait profiter de ses conseils judicieux. Sans lui, ce travail n'aurait jamais vu le jour. Je lui exprime mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus sincère.

Monsieur le Professeur J. SALARDENNE m'a fait profiter de ses compétences. Je le remercie pour sa contribution essentielle à l'interprétation des résultats d'analyse nucléaire et de spectroscopie d'admittance. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui pendant ce travail m'ont permis de progresser à grands pas.

Monsieur C. DELMAS, Directeur de Recherche au CNRS m'a également fait profiter de ses compétences. Je le remercie pour le temps qu'il m'a consacré. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont toujours été très utiles.

Monsieur le Professeur L. COT de l'Université de Montpellier a bien voulu participer au jury et juger ce travail malgré ses nombreuses occupations. Qu'il veuille bien accepter toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur A. LEVASSEUR m'a fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il en soit remercié.

Je remercie également Monsieur G. COUTURIER, Maître de Conférence, pour sa contribution aux mesures d'effet Hall, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur J.P. COUPUT, ingénieur à la SNEAP, pour m'avoir proposé ce sujet.

Je suis très reconnaissante à Monsieur R. PANARAS, chef du département Physique et Analyses des Matériaux, pour m'avoir accueillie très souvent au GRL.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur M. BOURREL, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Il m'a ainsi fait profiter de ses compétences. Il me fait également l'honneur de participer au jury malgré ses multiples occupations. Je l'en remercie vivement.

Je ne saurais oublier, dans cette longue liste, tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens, secrétaires et étudiants du GRL, LCS et LEMME. Mes remerciements s'adressent à tous ceux qui par leur aide amicale et efficace et par leur disponibilité, m'ont apporté beaucoup sur de nombreux plans. Je suis sûre qu'ils se reconnaîtront.

Je remercie enfin les ingénieurs et techniciens du CENBG et le personnel du centre de Microscopie électronique pour leur aide au cours des diverses analyses.

Partie I

Matériaux - Modèles - Dispositifs

**CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION
DE VITRAGES ÉLECTROCHROMES**

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'image est au cœur de la communication dans le monde moderne. La conséquence de cette donnée sociologique est l'utilisation de plus en plus fréquente de systèmes de visualisation. Les dispositifs électro-optiques tendent à supplanter les méthodes traditionnelles. Ce développement conduit à la recherche de matériaux nouveaux, susceptibles de changer de couleur de façon aussi rapide que possible.

L'horlogerie, les calculatrices, les appareils de mesure et les panneaux de signalisation sont équipés de systèmes électro-optiques d'affichage constitués, généralement, de diodes électroluminescentes ou de cristaux liquides. Malgré des améliorations notables ces dispositifs n'atteignent pas les performances exigées pour les dispositifs du futur : systèmes "tout solide", de grande surface, possédant un effet mémoire, lisibles sous un angle de vision élevé, stables en température, etc...

L'exploitation du phénomène électrochrome permettrait de résoudre ces problèmes.

Un matériau électrochrome possède la propriété de changer de couleur de manière irréversible, en réponse à une injection simultanée d'ions et d'électrons induite par l'application d'une tension de polarisation. Il est dit "cathodique" si, à l'état coloré, il se trouve sous sa forme réduite, et "anodique" si, à l'état coloré, il se trouve sous sa forme oxydée.

Cette nouvelle forme de visualisation électro-optique pourrait trouver des applications également dans les domaines où l'information ne subit pas de fréquents changements : étiquetage, signalisation routière ou publicitaire, tableaux de bord de véhicules, etc...

Les chercheurs ont en outre envisagé une autre application intéressante du phénomène électrochrome présentée ci-dessous. Les dispositifs électrochromes, non seulement absorbent, mais également réfléchissent la lumière. Ils peuvent alors être utilisés comme "filtres" optiques ajustés d'une manière dynamique. Constituant le cœur de fenêtres à double vitrage ("smart windows"), ces filtres optiques permettraient ainsi un contrôle de l'énergie

pénétrant à l'intérieur des bâtiments, et des véhicules, au travers des fenêtres (figure)

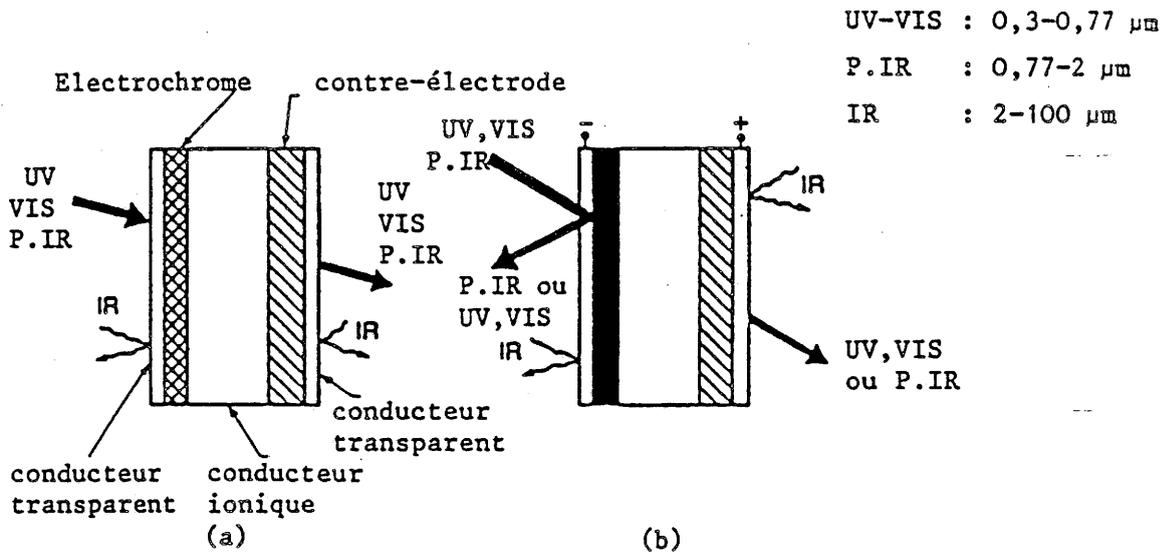


Schéma de principe d'une fenêtre électrochrome dans l'état transparent (a) et coloré (b)

Un tel aménagement des vitrages pourrait conduire à une diminution notable de la consommation d'énergie. Les vitrages couramment utilisés dans les bâtiments sont en effet responsables pour environ 25 % des pertes énergétiques.

En outre l'opérateur pourrait harmoniser la coloration du vitrage avec la couleur d'ambiance de la pièce (ou du véhicule). On pourra, par exemple, rechercher une ambiance accueillante, intime, dynamique avec des tons chauds (orange...) ou, au contraire, un aspect apaisant et équilibrant (vert), selon le genre de travail, le lieu...

Dans le cadre de nos travaux sur les "smart windows" nous avons étudié les propriétés de films minces intervenant dans les dispositifs électrochromes correspondants.

Les films étant soit polycristallins soit amorphes, le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à des rappels sur les structures cristalline et électronique des semiconducteurs polycristallins et amorphes ; nous proposerons des concepts nouveaux qui expliciteraient les mécanismes de conduction dans les films amorphes à conduction mixte (ionique-électronique).

Dans le troisième chapitre nous définirons les caractéristiques d'un système électrochrome idéal, ce qui nous amènera à effectuer un choix approprié des matériaux d'électrodes, transparentes et électrochromes.

Les chapitres IV et V seront respectivement relatifs à l'étude des électrodes transparentes et électrochromes.

Nous présenterons également, dans le chapitre V, les performances du dispositif prototype qui a été réalisé sur la base des études précédentes.

CHAPITRE II

RAPPELS SUR LES STRUCTURES
CRISTALLINE ET ÉLECTRONIQUE, DES
SEMICONDUCTEURS POLYCRISTALLINS
ET AMORPHES, ET SUR LES MODELES
DE MOTT-CFO ET DES PETITS POLARONS.



NOUVEAUX CONCEPTS EXPLICITANT LES
MÉCANISMES DE CONDUCTION DANS
LES FILMS AMORPHES A CONDUCTION
MIXTE (IONIQUE-ÉLECTRONIQUE)

Dans ce premier chapitre nous présentons les rappels théoriques, qui nous ont semblé essentiels dans le cadre de notre travail.

Ils concernent notamment les propriétés électroniques des semiconducteurs amorphes et cristallisés.

Le lecteur pourra ainsi discerner la démarche que nous avons utilisée : hypothèses initiales, expériences effectuées pour les vérifier et finalement interprétation des résultats expérimentaux.

L'ordre dans lequel ce chapitre est traité se définit comme suit* :

- **Considérations structurales**

Elles concernent les états polycristallins et amorphes : les films que nous étudions sont selon l'objectif visé, sous l'une ou l'autre forme.

- **Structure électronique des semiconducteurs polycristallins et amorphes**

Une étude comparative des modèles de Mott - CFO et des petits polarons est effectuée. A partir de cette étude quelques concepts sont avancés explicitant les mécanismes de conduction dans les films amorphes à conduction mixte.

* *Remarque* : nous avons reporté en annexe I, par souci de clarté, quelques considérations relatives à l'interaction rayonnement matière dans les semiconducteurs. Nous y présentons dans le même temps, les paramètres que nous ferons intervenir dans le chapitre IV (fréquence plasma, gaps direct ou indirect...).

II -1- CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES

II - 1.1 LES MATÉRIAUX POLYCRISTALLINS

II - 1.1.1 Les matériaux polycristallins parfaits

Un solide polycristallin parfait est constitué par des agrégats de monocristaux. Ces monocristaux sont appelés "grains" dans le cas des métaux. Par abus de langage on utilise souvent ce terme pour tout autre catégorie de matériaux polycristallins.

Les roches cristallisées et les minéraux offrent parfois une orientation, c'est-à-dire que leurs grains s'arrangent de manière à avoir une direction cristallographique parallèle à une direction donnée. Une telle structure, polycristalline parfaite, est également dite parfaitement texturée.

II - 1.1.2 Les matériaux polycristallins massifs réels

Essentiellement deux caractéristiques différencient une structure polycristalline réelle (le plus généralement rencontrée, d'où le terme "réel") d'une structure polycristalline parfaite :

1°) Les grains d'une structure polycristalline réelle ne sont pas des monocristaux mais présentent des défauts (dislocations, défauts ponctuels, défauts liés aux impuretés présentes...)

2°) Cette deuxième caractéristique résulte en fait de la première. En raison des défauts présents, les grains sont (au mieux) orientés de telle façon que leurs axes d'orientation soient plus ou moins parallèles à certaines directions dites privilégiées (1,2).

Décrire la répartition statistique des grains, c'est déterminer la texture cristalline de l'échantillon.

II - 1.1.3 Les couches minces polycristallines

Dans cette catégorie d'échantillons les écarts par rapport aux matériaux polycristallins idéaux sont, dans la plupart des cas, particulièrement accentués. La raison principale en est que la taille des grains est généralement très petite et par conséquent les couches plus désordonnées (3).

Ce désordre textural est plus ou moins marqué selon les paramètres de préparation utilisés (dont le contrôle simultané est extrêmement délicat) tels que, dans le cas de la pulvérisation cathodique:

- La puissance RF ou DC et la pression gazeuse dans l'enceinte

Ces deux paramètres influent, notamment, sur le taux de déposition. S'il est faible les atomes mobiles sur la surface ont le temps de prendre leurs positions normales. La surface cristalline peut alors se développer parfaitement.

- La température du substrat

La température du substrat influe en effet sur la mobilité des espèces de la surface ainsi que sur la diffusion d'un atome de la surface vers le cœur du film.

- La nature chimique et cristallographique du support

Elle joue un rôle très important dans le cas de structures, que l'on souhaite, texturées.

II - 1.2 LES MATÉRIAUX AMORPHES

II - 1.2.1 La structure amorphe idéale

Par opposition aux matériaux cristallisés, les matériaux amorphes sont constitués d'atomes liés de façon non périodique. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement dans une structure amorphe idéale c'est-à-dire dans laquelle toutes les liaisons sont satisfaites.

Parmi ces modèles, nous retiendrons en particulier :

i) - *Le modèle microcristallin* (4)

Dans ce modèle le solide amorphe est considéré comme composé de régions parfaitement ordonnées, donc de microcristaux, dont l'étendue est de l'ordre de 10 à 20 Å. Le désordre est dû à la désorientation des microcristaux les uns par rapport aux autres. A l'intérieur de chaque microcristal, les atomes occupent des positions bien déterminées, identiques à celles qu'ils occuperaient dans un monocristal.

ii) - *Le modèle homogène* (5)

On considère, ici, que les atomes sont liés à leurs plus proches voisins de manière à satisfaire leur valence chimique ; les angles de certaines liaisons peuvent avoir des valeurs différentes de celles du cristal. Ainsi l'ordre est détruit au fur et à mesure que l'on considère les voisins de plus en plus éloignés.

iii) - *Le modèle hétérogène* (6, 7, 8)

Dans ce modèle on considère que l'état amorphe est un mélange de polyèdres, plus ou moins enchevêtrés les uns dans les autres. Dans ces polyèdres les atomes sont liés les uns aux autres par le même type de liaisons qu'à l'état cristallisé.

II - 1.2.2 La structure amorphe réelle ; les couches minces amorphes

Les modèles précédents, concernant la structure amorphe idéale, ne correspondent pas à la structure d'un amorphe réel et, en particulier, à celle des couches minces amorphes.

En effet, les distorsions angulaires et les fluctuations des longueurs de liaison provoquent la formation de :

- défauts ponctuels, tels que les liaisons "pendantes",...
- défauts étendus tels que les microcavités (constituées, généralement d'un grand nombre de liaisons pendantes) et les zones désordonnées de fortes densités...

Lors de l'étude des couches minces amorphes il faudra évidemment, dans la mesure du possible, tenir compte des écarts entre les structures amorphes réelle et idéale.

II -2- STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SEMICONDUCTEURS

II -2.1 LES SEMICONDUCTEURS CRISTALLISÉS, MONO OU POLYCRISTALLINS

Les modèles et théories utilisés pour décrire les structures électroniques des semiconducteurs cristallisés ont été abondamment décrits dans la littérature.

Nous dégagerons donc ici, brièvement, quelques éléments qui nous paraissent essentiels, dans le cadre de notre travail.

Dans un cristal parfait et dans le cadre de l'approximation adiabatique (atomes fixes dans le réseau cristallin), les fonctions d'onde des électrons ont la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

où la fonction $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ a la périodicité du réseau cristallin. Le résultat ci-dessus est une forme du théorème de Bloch qui établit que les fonctions propres de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique ont la forme d'un produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ par une fonction $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui a la périodicité du potentiel.

L'indice k signale que la fonction $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ dépend du vecteur d'onde \vec{k} (nombre quantique), tel que :

$$\vec{k} = \frac{1}{\hbar} m^* \vec{v} \quad [1]$$

où m^* représente la masse effective de l'électron (l'intérêt de l'approximation de la masse effective est que l'on peut appliquer à l'électron dans le potentiel périodique les équations de l'électron libre en remplaçant, comme dans [1], m_0 par m^*).

Dans le cas d'un cristal, les fonctions $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ sont formées d'ondes de propagation et peuvent être groupées en paquets d'onde afin de représenter les électrons qui se propagent librement à travers le potentiel dû aux ions.

Il est possible, à partir du théorème de Bloch, de résoudre l'équation d'onde d'un cristal et définir une structure de bandes $E(k)$.

Cette structure se divise en domaines ou bandes, d'énergie :

- permis pour l'électron
- interdits pour l'électron, c'est-à-dire pour lesquels il n'y a aucune fonction de Bloch solution de l'équation d'onde (les fonctions d'ondes sont dites amorties dans l'espace énergétique interdit).

Dans un semiconducteur ou un isolant sans impuretés ni défauts (intrinsèque) la dernière bande occupée par des électrons est pleine au zéro absolu : c'est la bande de valence. La bande d'énergie permise immédiatement

supérieure est dite bande de conduction. L'intervalle d'énergie séparant ces deux bandes est la bande interdite communément appelé "gap".

Pour l'étude des propriétés électroniques des films, et leurs applications qui en découlent, il nous suffira de considérer simplement, dans le cadre de ce travail, les deux bandes de valence et de conduction.

II - 2.2 LES SEMICONDUCTEURS AMORPHES

II - 2.2.1 Le modèle de Mott - CFO

Une première approche du problème de la structure électronique des matériaux désordonnés est de considérer que les électrons sont toujours décrits par des fonctions de Bloch. Toutefois ces dernières sont modifiées en ce sens qu'elles prennent en compte la diffusion des porteurs par les imperfections de cristal (9)

En adoptant une concentration uniforme des centres diffusants on démontre que \vec{k} n'est plus un "bon" nombre quantique : les points d'inflexion de la courbe de la densité d'états disparaissent alors. Finalement si le potentiel diffusant est assez fort, pour créer des états localisés, au voisinage des imperfections notamment, une densité d'états localisés apparaît au sein de la bande interdite.

C'est en tenant compte de telles considérations que Mott, Cohen, Fitzche et Goshinsky ont formulé le modèle de base, appelé modèle Mott-CFO, concernant la structure électronique des matériaux amorphes (fig. 1).

Ce modèle considère :

- i) - *l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction (fig. 1a)*
- ii) - *que l'effet du désordre se manifeste plus particulièrement sur les états se situant au niveau des queues de bandes forçant l'amplitude des*

fonctions d'onde à être différente de zéro seulement dans une région finie ; ceci se traduit par l'existence d'états localisés au niveau des queues de bande (fig. 1a).

Il existe, par conséquent deux énergies caractéristiques E_V et E_C , dites "seuils de mobilité qui séparent les états étendus des états localisés (fig. 1a et b).

Lorsque $T = 0$ K, les états localisés ne contribuent évidemment pas à la conductivité.

Lorsque $T \gg 0$ K, les états localisés peuvent contribuer à la conductivité par un processus de saut assisté par phonons. Par conséquent la mobilité des porteurs ne s'annule pas brusquement dès que leur énergie est comprise entre E_C et E_V .

II - 2.2.2 Les "limites" du modèle de Mott - CFO ?

Les porteurs dont l'énergie est supérieure à celle du gap de mobilité devraient, selon le modèle de Mott - CFO, posséder, comme dans un matériau cristallin, des mobilités intrinsèques élevées ($\mu \gg 1$ cm²/v.s) et interagir faiblement avec les vibrations du réseau.

Toutefois, au premier abord, certains faits expérimentaux sembleraient infirmer ce modèle :

i) dans le silicium amorphe par exemple, l'absorption de photons, d'énergie supérieure au gap (fig. 1 b), ne conduit pas à une production importante de porteurs libres. On observe un rendement très faible comme si les porteurs se recombinaient. Ce fait ne serait pas pris en compte dans le cadre du modèle Mott - CFO qui prévoit que les porteurs ainsi générés s'éloignent les uns des autres.

ii) Les porteurs photo induits produits manifestent des mobilités très faibles ($\ll 1$ cm²/v.s pour Si amorphe) plutôt que les fortes mobilités, associées aux porteurs libres, attendues dans le cadre du modèle Mott - CFO.

II - 2.2.3 Première conséquence : le modèle des petits polarons

Ce modèle permettrait, contrairement au modèle de Mott - CFO, de justifier les mobilités réduites observées dans certains semiconducteurs amorphes, tel que Si amorphe

II - 2.2.3. a - *La formation des polarons*

Soit un électron, 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.

Ces déplacements atomiques formeront un puits de potentiel pour le porteur. Si ce puits est suffisamment profond et étendu dans l'espace, il peut piéger l'électron. Le porteur occupera un état lié dans ce puits. On dit qu'il est auto-piégré et ne peut plus se mouvoir sans provoquer un déplacement des atomes qui l'entourent (fig. 2).

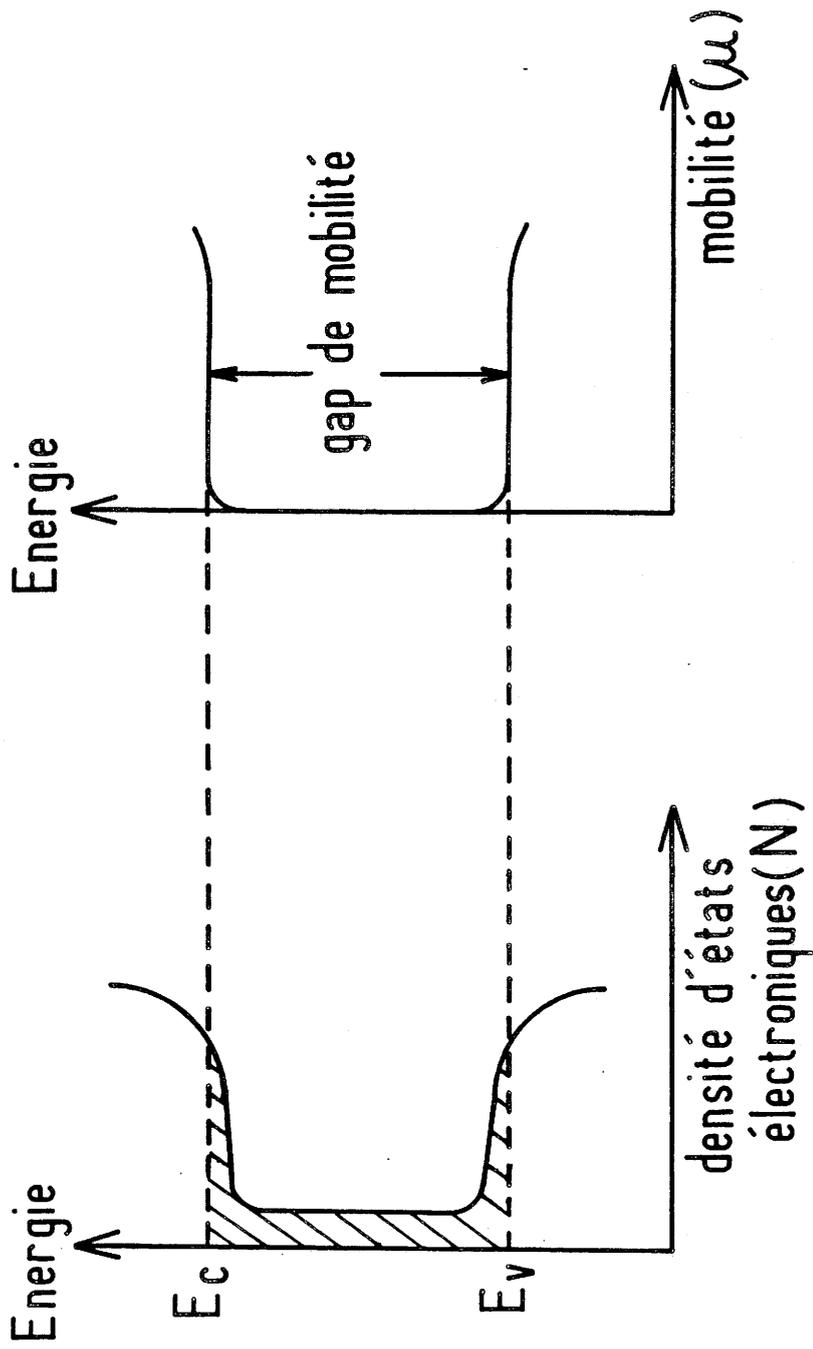


FIG. II - 1 : Modèle Mott - CFO pour un semi conducteur amorphe
 (a) Etats localisés (aires hachurées).

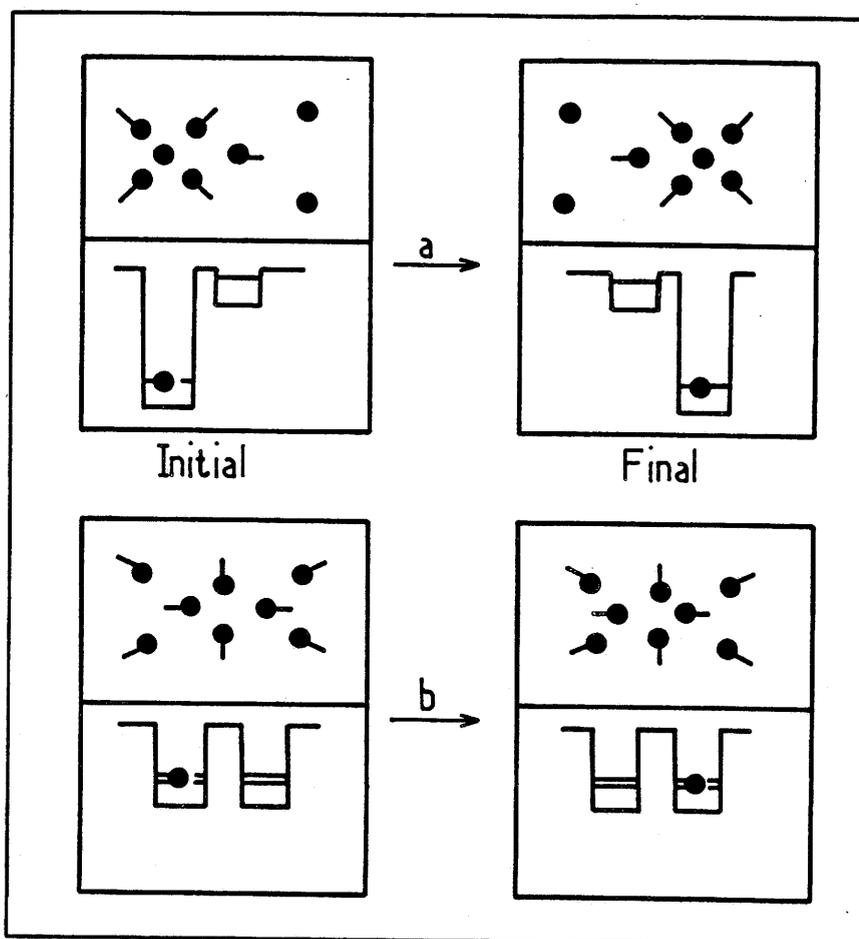


FIG. II - 2 : Le modèle du petit polaron

Si un porteur stationne sur un site un temps suffisant, il polarise le réseau et creuse un puits de potentiel qui le piège (de même qu'une pierre cesse de ricocher et s'enfonce dans l'eau quand son énergie cinétique décroît). Néanmoins, cette localisation peut être surmontée :

- par effet tunnel de l'ensemble porteur-déformation à basse température (cf. fig 2a)
- par effet tunnel du porteur seul, quand la température est suffisante pour que les vibrations rendent 2 sites voisins équivalents (fig 2 b).
- par transfert optique.

Le terme polaron est relatif à la semi-particule comprenant le porteur auto-piégé et le motif associé

II - 2.2.3. b - *Les grands et petits polarons*

L'inertie des ions induit une masse du polaron toujours supérieure à la masse effective (de bande) m^* , du porteur. Il est courant de parler de grands et de petits polarons (10-12).

L'électron associé avec un grand polaron se déplace dans une bande, mais sa masse effective est légèrement augmentée et sa mobilité légèrement diminuée. En d'autres termes, le grand polaron peut prendre de l'extension sur plusieurs distances interatomiques (10).

L'électron associé à un petit polaron est au contraire piégé par un ion pendant la plus grande partie du temps. Le petit polaron se comporte comme s'il appartenait à une bande étroite de masse effective très élevée : à haute température l'électron se déplace de site en site par agitation thermique ; à basse température il traverse lentement le cristal par effet tunnel (mobilité très réduite) (10).

II - 2.2.3. c - *Le modèle des petits polarons*

Le diagramme énergétique d'un semiconducteur amorphe peut être représenté, dans le cadre du modèle des petits polarons, par deux bandes d'énergie très étroites et denses de "niveaux de petits polarons" (fig. 3).

La densité des porteurs polaroniques prédominants, "électrons auto-piégés" (ou "trous auto-piégés") est donnée par :

$$n = N / \exp \left[\frac{E_{pp}^c - E_F}{k T} \right] \quad [2]$$

$$(p = P / \exp \left[\frac{E_{pp}^v - E_F}{k T} \right] \quad [3]$$

N (ou P) est la densité des sites créateurs de porteurs dans le matériau ; E_{pp}^c (ou E_{pp}^v) l'énergie caractéristique de la bande du porteur, électron (ou trou), prédominant et E_F l'énergie de Fermi.

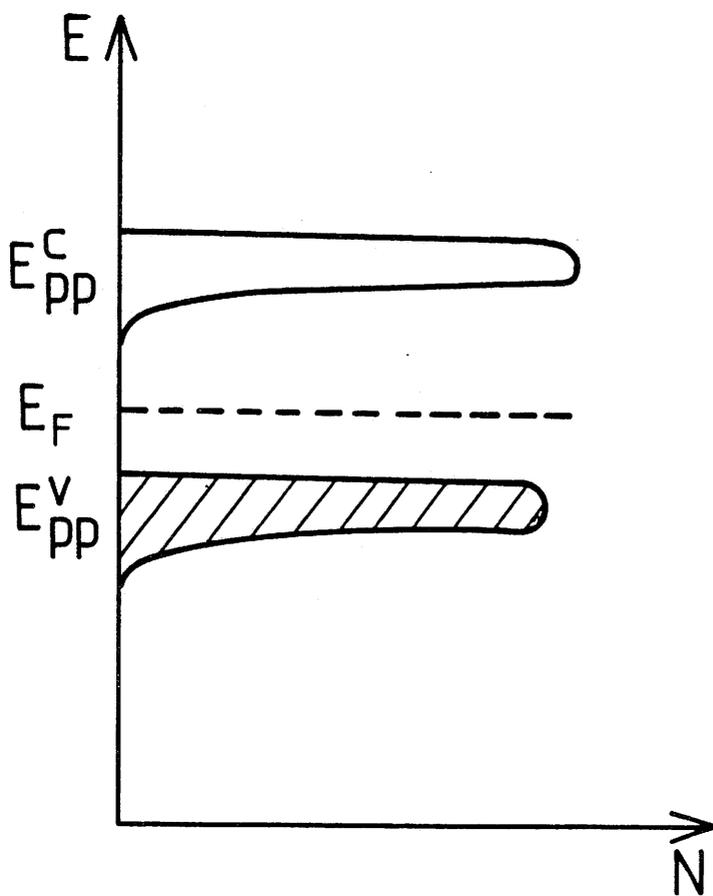


FIG. II - 3 Densité des états dans un semi conducteur amorphe non dopé, dans le cadre du modèle des petits polarons.

II - 2.2.4 Les "limites" du modèle des petits polarons

Ce modèle permettrait donc de justifier les mobilités réduites observées dans de nombreux semiconducteurs amorphes. Toutefois le modèle des petits polarons souligne, rappelons le, que la conséquence la plus importante de la déformation du réseau est l'augmentation de la masse effective du porteur (électron, trou), due à la mise en mouvement des ions lourds quand le porteur se déplace. Le porteur "traîne" les ions derrière lui (fig. 2).

Nous nous attendons évidemment à un effet très marqué dans les composés ioniques, par suite de la forte interaction de Coulomb entre les ions chargés et les électrons.

Par contre dans les composés covalents, tel que le silicium amorphe précisément, on conçoit que l'effet soit atténué ; en effet ces composés seraient constitués d'atomes neutres qui, à priori, ne devraient interagir que faiblement avec les électrons. D'autre part ce modèle ne permet pas de justifier la forte mobilité électronique observée dans SiO_x amorphe (13). Elle se justifierait par contre dans le cadre du modèle Mott - CFO.

II - 2.2.5 Développements récents ; quelques concepts

Des efforts importants ont été réalisés afin de combiner les deux modèles proposés (14 - 17) illustrés par la figure 4.

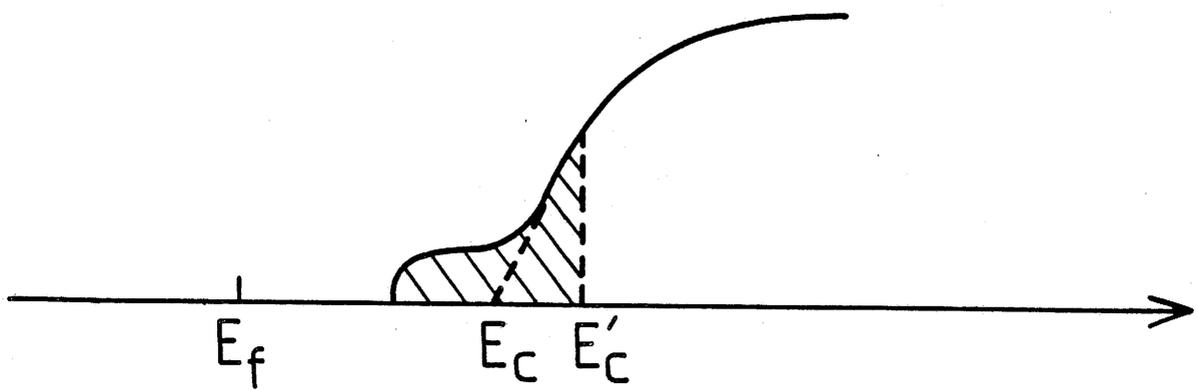


FIG. II - 4 : Bande de conduction tenant compte de la formation de polarons au dessus du seuil de mobilité E_c

-  états polaroniques
-  états étendus

L'ancien seuil de mobilité E_C (§ II - 2.2.1.) est déplacé en E_C' (fig. 4).

Les états localisés (domaine hachuré) en dessous de E_C forment des petits polarons.

Les états localisés entre E_C et E_C' , précédemment états étendus (§II 2.2.1), forment des polarons de dimensions intermédiaires.

Ce modèle ne nous satisferait pas totalement en ce sens qu'il ne prendrait pas en compte, semble-t-il, les remarques précédentes (§II- 2.2.2 et § II- 2.2.4).

Nous proposons ici quelques nouveaux concepts prenant implicitement en compte d'une part le modèle de Mott - CFO et d'autre part l'existence de défauts structuraux tels que les liaisons pendantes (public. jointe).

Nous reviendrons également sur ce point dans le chapitre V

Précisons toutefois que, selon ces concepts une conduction par hopping de "type polaronique" ou (et) pas porteurs délocalisés (dans les bandes) interviendrait, dépendant de la densité des liaisons pendantes.

En effet nous avons montré que la création de défauts structuraux associés aux liaisons pendantes (situés à la surface de crystallites par exemple) se traduisait par l'existence de niveaux d'énergie localisés au sein de la bande interdite. Il s'en<suivrait un "retrécissement" des bandes de valence et de conduction (=> accroissement de la masse effective des porteurs, diminution de la mobilité des porteurs dans ces bandes).

Bibliographie du chapitre II

- 1 - J. Bénard, P. Lacombe et G. Chaudron, dans Journées des Etats de Surface, Paris, p. 73 (1945).
- 2 - "L'oxydation des métaux I", direction J. Bénard éditeur Gauthier-Villars et Cie, Paris (1962).
- 3 - E.L. Kazmerski dans "Polycrystalline and Amorphous Thin Solid Films". Editor "Kazmerski, Academic Press Inc. (1980).
- 4 - B.K. Chakraverty Congrès International sur les couches minces, Cannes Suppl. de la revue Le Vide 147, 427 (1970).
- 5 - N.J. Shevchik et W. Paul, J. Non-Cryst. Solids, 8-10, 381 (1972).
- 6 - R. Grigorovici et R. Manaila, Thin Solid Film 1, 343 (1968).
- 7 - M.V. Coleman et D.J.D. Thomas, Phys. Stat. Solidi 24, 111 (1967).
- 8 - R. Grigorovici et R. Manaila, J. Non-Cryst. Solids 1, 371 (1969).
- 9 - E.N. Economou, M.H. Cohen and K.F. Freed dans "Amorphous and Liquid Semiconductors" éditeur : J. Tanc Plenum Press London (1979).
- 10 - E.I. Rashba, Opt. Spectrosk, 2, 75 (1957).
- 11 - V. Toyozaux, Prog. Theor. Phys. 26, 29 (1961).
- 12 - D. Emin et T. Holstein, Phys. Rev. Lett. 36, 323 (1976).
- 13 - R.C. Hugues, Phys. Rev. Lett. 35, 449 (1975).
- 14 - M.H. Cohen, E.H. Economou et C.M. Soukoulis, Phys. Rev. B 29, 4406 (1984).
- 15 - D.J. Thouless, Phys. Rev. Lett. 39, 1167 (1977).

- 16 - M.H. Cohen, E.N. Economou et C.M. Soukoulis, Phys. Rev. B 29, 4496 (1984).
- 17 - M.H. Cohen, E.N. Economou et C.M. Soukoulis, Phys. Rev. B 89, 4500 (1984).

PUBLICATION

Influence of crystallinity and structural defects on the electronic properties of transparent and conductive SrTiO₃ films, amorphous or crystalline. Comparative study with ITO films

G. Campet, C. Geoffroy, J. P. Manaud and J. Portier

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

Z. W. Sun

Solar Energy Research Institute, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401 (U.S.A.)

J. Salardenne and P. Keou

Laboratoire de Matériaux pour la Microélectronique, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Received July 17, 1990)

Abstract

The electronic properties of transparent and conductive SrTiO₃ films, amorphous or crystalline, deposited by RF cathodic sputtering have been investigated and compared with those of amorphous or crystalline ITO deposits.

The interactions between Ti³⁺ : 3d¹(t_{2g}) non-bonding states, occurring in crystalline SrTiO₃ films that have a high oxygen deficiency, are responsible for the unexpectedly small band gap energy ($E_g = 2.5$ eV). On the other hand, the band gap energy of amorphous SrTiO₃ deposits ($E_g = 3.0$ eV) is close to that reported for a single crystal of SrTiO₃ ($E_g = 3.2$ eV). Similar behaviour is not observed for ITO since amorphous and crystalline films have rather similar E_g values (2.6 and 2.7 eV respectively). Finally, the work function of SrTiO₃ films is smaller than that of ITO films.

1. Introduction

Advances in display technology, solar energy conversion and electronics have stimulated the demand for transparent and electrically conductive coatings.

So far the best results have been obtained by using coatings based on indium oxide or tin oxide. These oxides have low and high electron affinity respectively. In addition, their doping with electronic donor centres, as occurs for ITO, SnO_{2-x}□_x or SnO_{2-x}F_x, yields a very high conductivity without significant changes in the optical absorption or in the electron affinity [1].

It is of interest to produce a more extended variety of transparent and conductive coatings having different work functions. For example, transparent and conductive films having a small (large) work function can enter the composition of (i) MIS solar cells based on p-type (n-type)

semiconductors [2] and (ii) electrochromic "smart windows" having n-type (p-type) electrochromic films [3].

One of the objectives of our investigation was to deposit transparent and conductive films having a work function smaller than that of ITO. That could be fulfilled for n-type SrTiO₃ films since the electronegativity values of strontium and titanium (1.0 and 1.5 respectively in Pauling's scale) are smaller than those of indium and tin (1.7 and 1.9 respectively in Pauling's scale). Besides, the band gap energy of SrTiO₃ (3.2 eV for a single crystal [4]) is larger than that of ITO (2.7 eV [1]).

The deposition of transparent and conductive SrTiO₃ films has been carried out. Their physical properties will be discussed and compared with those of ITO deposits. We will also focus on the influences of crystallinity and structural defects on the electronic properties of the films.

2. Experimental details

2.1. Film deposition

Transparent and conductive films of SrTiO₃ and ITO have been deposited by RF cathodic sputtering, either at room temperature or at 300 °C (above 300 °C the SrTiO₃ films were found to adhere poorly to the substrate) under a controlled reductive atmosphere (Tables 1 and 2).

2.2. Morphology

The films have been analysed by X-ray diffraction according to the usual method of scanning with a given diffraction angle range or according to the "accumulation method". This method consists of computer analysis of a number of spectra after scanning the same diffraction angle range. The advantage of this technique compared with the traditional method is a considerably reduced background in the resulting spectra, which enables accurate analysis of partially crystallized films.

The deposits have also been analysed by Rutherford back scattering, Auger spectroscopy and Castaing microscand.

2.3. Optical absorption measurements

The optical absorption spectra from which the absorption coefficient vs. wavelength spectra are deduced were recorded with a Cary 17 ratio-recording spectrophotometer.

2.4. Photoelectrochemical measurements

The electrode preparation and electrochemical measurement procedures used to characterize the semiconductors have been described elsewhere [4]. Since SrTiO₃ and ITO are stable against corrosion in basic electrolytes [1, 4], a 0.1 M NaOH solution was used as an electrolyte and all the potentials were referred to a saturated calomel electrode (SCE).

2.5. Conductivity measurements

The film conductivity has been measured under vacuum (1 Pa) with a high impedance Keithley multimeter for potential measurements and a Keithley electrometer for current measurements. Indium electrodes ensured the electrical contacts.

TABLE 1
Sputtering deposition conditions for SrTiO₃

Substrate		Atmosphere		Power supply frequency	Target to substrate distance	Substrate temperature	Morphology	Conductivity (25 °C)		
Nature	Purpose	Composition	Pressure							
Quartz	Optical measurement	≈ Ar 80% + H ₂ 20%	1.5 Pa	150 W, 13.56 MHz	6 cm	25 °C	Amorphous	1 Ω ⁻¹ cm ⁻¹		
Alumina	Electrical measurement		25 °C) or 0.5 Pa			300 °C			Partially crystallized	10 Ω ⁻¹ cm ⁻¹
Ti	Photoelectrical measurement		(substrate temperature 300 °C)							

TABLE 2
Sputtering deposition conditions for ITO

Substrate		Atmosphere		Power supply frequency	Target to substrate distance	Substrate temperature	Morphology	Conductivity (25 °C)		
Nature	Purpose	Composition	Pressure							
Quartz	Optical measurement	Ar 100%	0.5 Pa	150 W, 13.56 MHz	6 cm	25 °C	Amorphous	2600		
Alumina	Electrical measurement					300 °C			Crystallized	2800
Ti	Photoelectrical measurement									

3. Results and discussion

3.1. Composition and structural properties

Both ITO and SrTiO_3 films are amorphous when they are deposited at room temperature (Figs. 1 and 2). On the other hand, when the substrate temperature is brought to 300°C during sputtering, the X-ray diffraction patterns of as-deposited films are characteristic of the bixbyite and perovskite structures respectively for ITO and SrTiO_3 . However, only a partial crystallization occurs for SrTiO_3 (Fig. 2); on the other hand, at more elevated substrate temperatures the SrTiO_3 layers were found to adhere poorly to the substrate.

In the following we will differentiate, as shown in Figs. 1 and 2, between amorphous (a), partially crystallized (pc) and crystallized (c) films according to: ITO (a) and ITO (c), SrTiO_3 (a) and SrTiO_3 (pc).

The X-ray diffraction patterns of SrTiO_3 (pc) obtained by the accumulation method show a tetragonal deformation of cubic symmetry by an

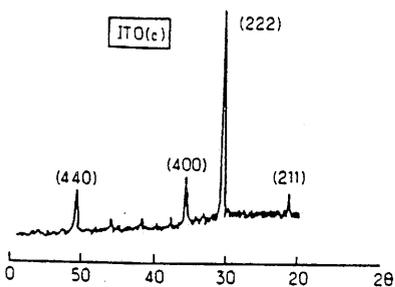
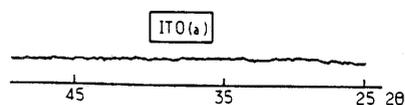


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for ITO films deposited at room temperature (ITO (a)) and at 300°C (ITO (c)).

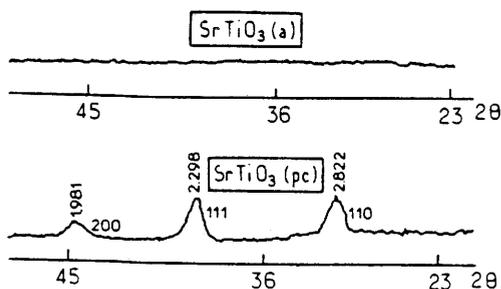


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for SrTiO_3 films deposited at room temperature (SrTiO_3 (a)) and at 300°C (SrTiO_3 (pc)).

elongation of the c axis (Fig. 3). The film compositions have been deduced from RBS spectra (Fig. 4) and from Auger spectra (Fig. 5). Tin and indium were differentiated with the help of Castaing microanalysis.

Information concerning film compositions is gathered in Table 3. The compositions of the ITO films were close to $\text{In}_{1.9}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_3$ as opposed to the target composition $\text{In}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$. SrTiO_3 (a) is quite close to the expected stoichiometry, whereas the composition of SrTiO_3 (pc),

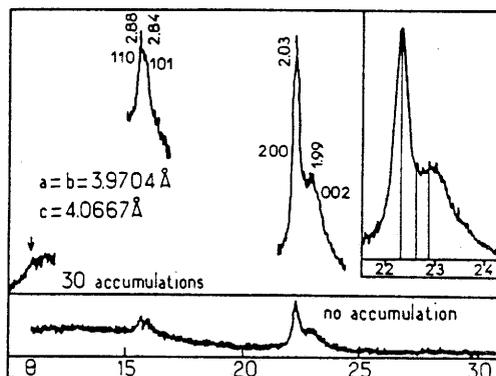
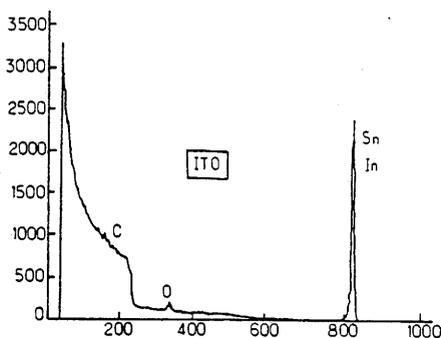
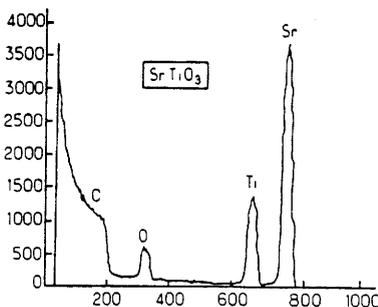


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for SrTiO_3 (pc) films (accumulation method).

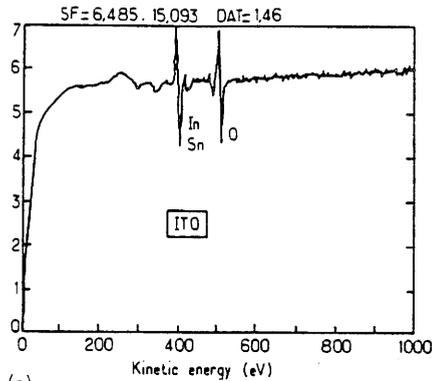


(a)

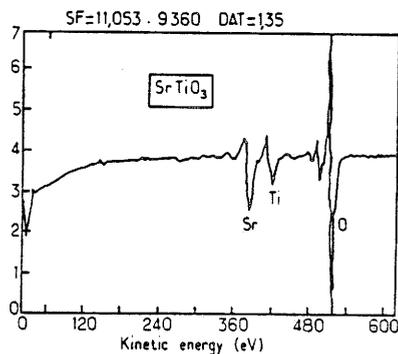


(b)

Fig. 4. α -beam nuclear (RBS) analysis of (a) ITO and (b) SrTiO_3 films.



(a)



(b)

Fig. 5. Auger spectra of (a) ITO and (b) SrTiO₃ films.

TABLE 3

Composition of ITO and SrTiO₃ films

ITO (RBS, Auger, Castaing microscand)	In/Sn	O/In	O/Sn
Target	9.8	1.7	16.66
ITO (a and c)	15.4	1.66	25.1
SrTiO ₃ (RBS, Auger)	Sr/Ti	O/Sr	O/Ti
Target	1.03	3.01	2.99
SrTiO ₃ (a)	1.02	2.99	3.0
SrTiO ₃ (pc)	0.93	3.03	2.83

$\approx \text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{2.8}$, varies considerably from the expected value.

3.2. Optical absorption and band gap energy (E_g)

The optical absorption for interband transitions close to the band gap energy generally varies in a crystallized semiconductor as [5]

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where α and $h\nu$ designate respectively the absorption coefficient and the photon energy; n equals 1 or 4 respectively for direct or indirect

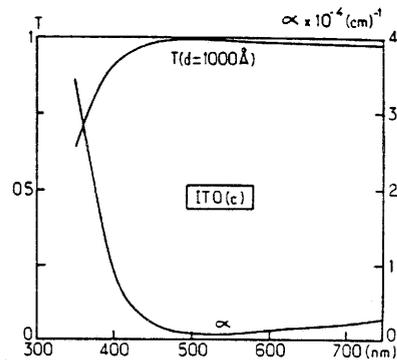
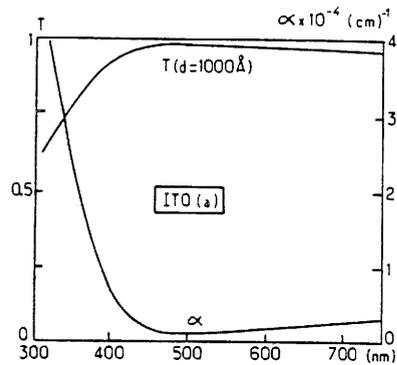


Fig. 6. Wavelength variations of the transmittance and of the absorption coefficient for ITO (a and c).

transitions. If $n=4$, relation (1) also applies to amorphous semiconductors [6].

A plot of $(\alpha h\nu)^{2/n}$ against $h\nu$ permits the determination of both E_g and the nature of the transition. Prior to this, one has to know the variation of the transmission, as a function of photon wavelength (or energy), from which the variation of the absorption coefficient is deduced.

Figures 6 and 7 show respectively for ITO (a and c) and SrTiO₃ (a and pc) the variation of the transmittance as a function of photon wavelength and the calculated variation of the absorption coefficient in the range 300–800 nm.

Figures 8 and 9 show the deduced variation $(\alpha h\nu)^{1/2}$ as a function of $h\nu$ to be linear for all samples. This was expected not only for the amorphous films ITO (a) and SrTiO₃ (a), but also for ITO (c) [1]. The transitions are also indirect for SrTiO₃ (pc).

From Fig. 8 one obtains the expected slight difference between the band gap energy values of ITO films: $E_g(\text{ITO}(a)) = 2.60$ eV and $E_g(\text{ITO}(c)) = 2.70$ eV. Indeed band tailing is likely to occur in ITO (a), causing a decrease of the band gap energy [1].

We have reported a similar phenomenon for SrTiO₃ (a) [7]. The band gap energy value of SrTiO₃ (a) (3.0 eV, Fig. 9) is indeed slightly lower than that known for SrTiO₃ single crystals (3.2 eV) [4]. On the other hand, the unexpectedly low value of the band gap energy of SrTiO₃ (pc) (2.5 eV, Fig. 9) cannot be ascribed uniquely to a lowering of the covalency of Ti—O bonds. Rather one should consider a significant bond modification, most likely connected with the existence of

anionic vacancies, as quoted above. This point is discussed below.

3.3. Electrochemical and photoelectrochemical behaviour: determinations of ionized donor density and electron affinity

Attention is first directed to the behaviour of the photocurrent as a function of the semiconductor potential (Figs. 10 and 11). Firstly let us note that the anodic photocurrent occurring as low as $V_{on} = -0.7$ V for ITO (a and c), $V_{on} = -1.1$ V for SrTiO₃ (a) and $V_{on} = -11$ V for SrTiO₃ (pc) gives evidence of n-type conductivity. These V_{on} values were accurately determined using chopped light, and should be close to the flat band potential, V_{fb} , values.

3.3.1. Ionized donor density (N_D) deduced from cell capacitance measurements

In the absence of surface states, the capacity of a semiconductor-electrolyte system may be subdivided into three series capacitances due to the semiconductor space charge, the compact double

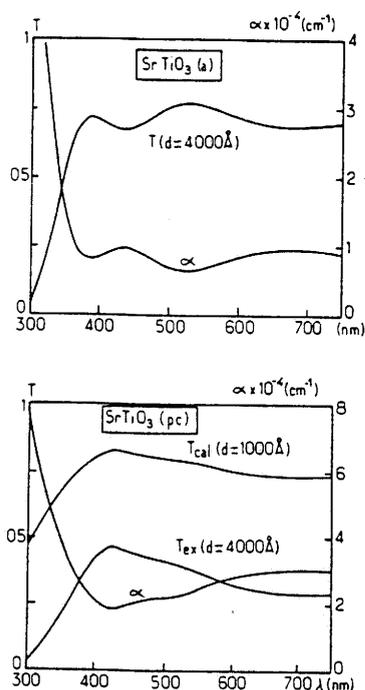


Fig. 7. Wavelength variations of the transmittance and of the absorption coefficient for SrTiO₃ (a and pc).

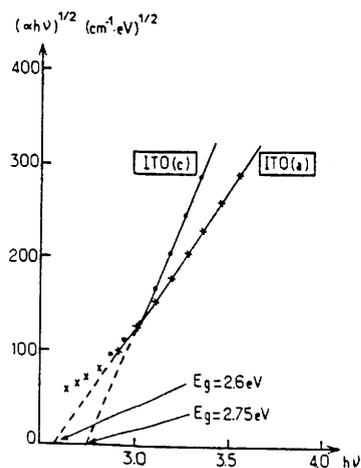


Fig. 8. Variation of $(ah\nu)^{1/2}$ as a function of $h\nu$ for ITO (a and c).

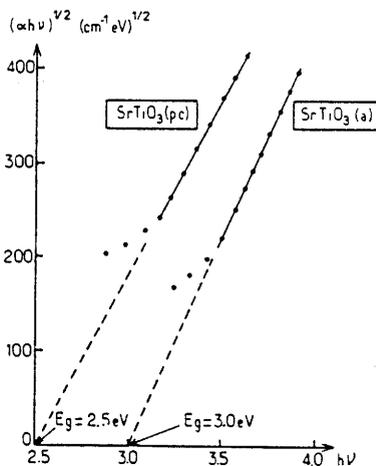


Fig. 9. Variation of $(ah\nu)^{1/2}$ as a function of $h\nu$ for SrTiO₃ (a and pc).

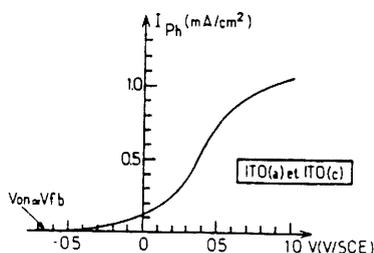


Fig. 10. Photocurrent vs. potential graph, under illumination of 150 W xenon lamp for ITO (a and c).

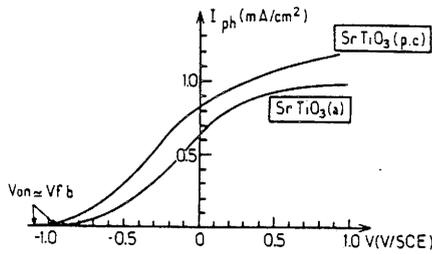


Fig. 11. Photocurrent vs. potential graph, under illumination of 150 W xenon lamp for SrTiO₃ (a and pc).

layer, and the diffuse double layer. The last two would be expected to be large compared with the semiconductor space charge capacitance, especially at potentials much larger than the onset potential of the anodic photocurrent (V_{on} of Figs. 10 and 11). The experimental justification for this is based on the application of the relationship [8]:

$$\frac{1}{C_T^2} \approx \frac{1}{C_{sc}^2} \approx \frac{2}{q\epsilon_r N_D} \left(V - V_{on} - \frac{RT}{F} \right) \quad (2)$$

with $V \gg V_{on}$. q , ϵ_r , RT and F have their usual meanings. C_T is the measured total cell capacitance; C_T approaches the semiconductor space charge capacitance, C_{sc} , provided that $V \gg V_{on}$.

In eqn. (2) V_{on} is expected to be close to the semiconductor flat-band potential V_{fb} . It is also implicit in the use of this relationship that the surface potential should remain constant while the potential of the bulk of the semiconductor is varied [8]. Because of the adsorption of ions, the surface potential differs from the bulk value. For this difference to remain constant, the net adsorbed charge must increase negatively as the electrode surface is positively charged. If these charges are not matched, the $1/C^2$ graph can be curved or have a slope other than that determined solely by the carrier concentration. In eqn. (2) the influence of surface states is assumed to be negligible; it is implicitly implied that C_T is measured at high frequencies (about 10^5 Hz) [8].

Figures 12 and 13 show that, at 2×10^5 Hz, satisfactory linear graphs of $1/C^2$ vs. applied potential have been obtained. From the slope of the graphs and eqn. (2) one deduces the N_D values for ITO (a and c) and SrTiO₃ (pc). The N_D values, listed in Table 4, are close to those deduced from Hall measurements and reported elsewhere [9]. We have also quoted in Table 4 the N_D value for SrTiO₃ (a) [10].

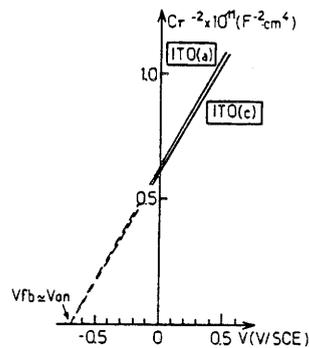


Fig. 12. Mott-Schottky graphs for ITO (a and c).

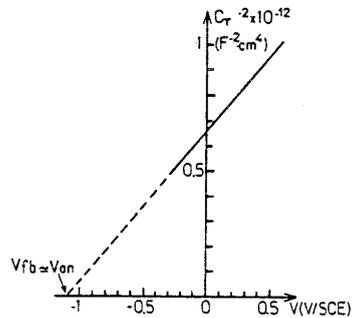


Fig. 13. Mott-Schottky graph for SrTiO₃ (pc).

TABLE 4

Ionized donor density for ITO and SrTiO₃ films

	ITO (a)	ITO (c)	SrTiO ₃ (a)	SrTiO ₃ (pc)
N_D (cm ⁻³)	10^{20}	10^{20}	3×10^{20}	10^{18}

3.3.2. Electron affinity, E_A

The electron affinity, E_A (absolute value), is generally correlated to the Fermi energy by the following relation:

$$E_A = E_F - \Delta E \quad (3)$$

where ΔE is the energy difference (absolute value) between E_F and (i) the bottom of the conduction band for crystallized semiconductors, (ii) the available conduction energy states, closest to E_F , for amorphous semiconductors. Therefore one should *a priori* determine E_F , then ΔE , finally to deduce E_A .

However, the determination of E_A should also take into account the preliminary determination of the electronic mobility, μ , as shown below. Indeed, a low carrier mobility associated with low ΔE might imply a pinning of E_F in subband gap

energy states away from the conduction band edge.

3.3.2.1. E_F determination. E_F can be expressed (absolute value in eV) as follows [11]:

$$E_F = 4.75 + eV_{fb(pzzp)} \quad (4)$$

In eqn. (4) $V_{fb(pzzp)}$ designates the electrode flat band potential at zero zeta potential (pzzp), *i.e.* when the adsorbed net charge at the electrode surface is equal to zero. On the other hand, a pH-dependent Nernst equilibrium, which involves adsorption-desorption of OH^- and H^+ ions at the anode-electrolyte interface, should occur [11]. The pH (pzzp) values for crystallized ITO and SrTiO_3 are equal to 7 and 9 respectively [1, 11]. Therefore, if we assume that the amorphous state does not significantly influence the pH (pzzp), it follows that: (i) for ITO (a and c)

$$V_{fb(pzzp)} = V_{fb} + 0.063 (\text{pH}-7) \quad (5)$$

and (ii) for SrTiO_3 (a and pc)

$$V_{fb(pzzp)} = V_{fb} + 0.063 (\text{pH}-9) \quad (6)$$

From Figs. 10-13 one deduces at pH = 13 the V_{fb} values of the ITO and SrTiO_3 films and the corresponding E_F values calculated from eqn. (4). All values are listed in Table 5.

3.3.2.2. ΔE , μ and E_A determinations. ΔE , and the room temperature conductivity σ (25 °C) from which the electronic mobility μ (25 °C) is deduced, have been determined from electrical conductivity measurements (*i.e.* from the current-temperature dependence for different electrical fields).

(i) ITO (a and c). The slight decrease in current observed for ITO (a and c) when the temperature increases is characteristic of the expected metal type conductivity (Fig. 14) [1]. In this case the E_A values would be larger than those of E_F (or at the best close to E_F). Values of the room temperature conductivity, the mobility and the electron affinity are listed in Table 6.

TABLE 5

V_{fb} and E_F values for ITO and SrTiO_3 films

	ITO (a)	ITO (c)	SrTiO_3 (a)	SrTiO_3 (pc)
V_{fb} (pH = 13) (V/SCE)	-0.7	-0.7	-1	-1.1
E_F (eV)	4.2	4.2	4.0	3.9

(ii) SrTiO_3 (a). A different behaviour occurs for the SrTiO_3 (a) films: the current-temperature dependences, reported in Fig. 15(A), are indeed characteristic of a semiconductor-type conductivity. The deduced ΔE value is low (Fig. 15(B)) and might imply that E_A is close to E_F . However,

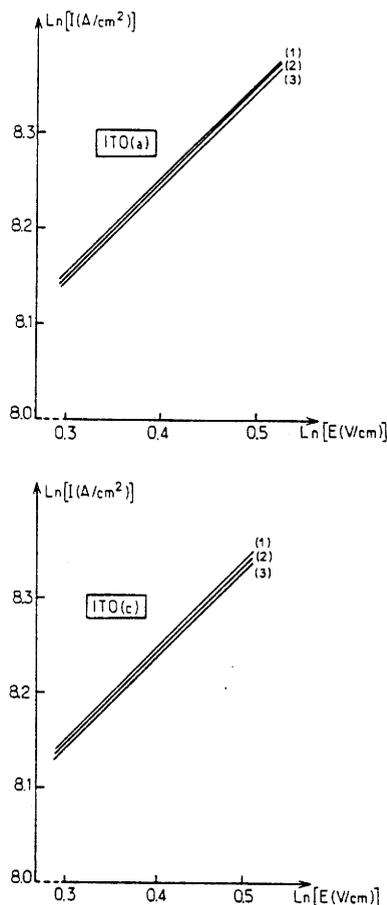


Fig. 14. $\ln I$ vs. $\ln E$ graphs at different temperatures for ITO (a and c): (1) $t = 25$; (2) $t = 150$; (3) $t = 300$ °C.

TABLE 6

Values of room temperature conductivity (σ), mobility (μ) and electron affinity (E_A) for ITO and SrTiO_3 films

	ITO (a)	ITO (c)	SrTiO_3 (a)	SrTiO_3 (pc)
σ (25 °C) ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) (deduced from Figs. 14-16)	300	600	1	10
μ (25 °C) ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	20	40	$\approx 10^{-2}$	60
E_A (eV)	≥ 4.2	≥ 4.2	3.4	3.9

the room temperature mobility is also unexpectedly low (Table 6).

These low magnitudes of the activation energy and mobility suggest that the electronic conductivity results from a hopping transport of carriers through localized states in the vicinity of E_F . These states should arise from broken titanium bonds associated with anion vacancies: we previously reported that the latter defects would introduce subband gap states $[\text{Ti}:3d(t_{2g})]_{bb}$, or (and) $[\text{Ti}:3d(e_g)]_{bb}$ of σ^* parentage (bb = bond breaking) lowered 0.6 eV below the π^* conduction band of $\text{Ti}^{4+}:3d(t_{2g})$ parentage [7, 10]. Indeed, in such an eventuality the hopping mechanism is not accompanied by the release of carriers into the extended conduction states beyond the mobility edge as a much larger activation energy and mobility would be expected [10].

Consequently the electron affinity value can now be estimated. E_A is in fact close to the value reported for single crystals of SrTiO_3 [12]. This could be expected since the band gap energy value of SrTiO_3 (a) is close to that of SrTiO_3 single crystal [12].

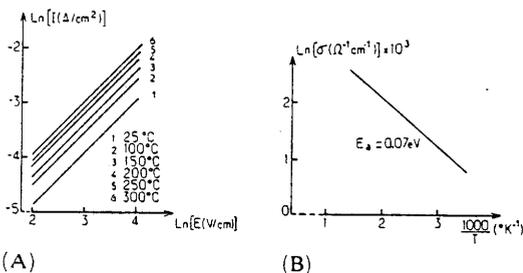


Fig. 15. $\ln I$ vs. $\ln E$ (A) and $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ (B) graphs for SrTiO_3 (a).

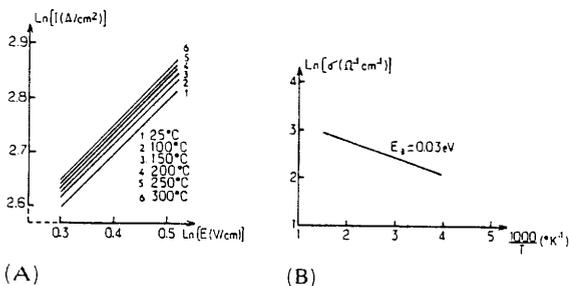


Fig. 16. $\ln I$ vs. $\ln E$ (A) and $\ln \sigma$ vs. $1000/T$ (B) graphs for SrTiO_3 (pc).

(iii) SrTiO_3 (pc). As occurs similarly for SrTiO_3 (a), the conductivity slightly increases with the temperature: E_A equals 0.03 eV only (Fig. 16(B)). However, in contrast to SrTiO_3 (a), the much higher electronic mobility (Table 6) would be characteristic of carrier transport into extended conduction states. Consequently the E_A value reported in Table 6 is close to the value of E_F .

It should be noted that $E_A(\text{SrTiO}_3(\text{pc})) - E_A(\text{SrTiO}_3(\text{c})) \approx E_g(\text{SrTiO}_3(\text{a})) - E_g(\text{SrTiO}_3(\text{pc}))$, and $N_D(\text{SrTiO}_3(\text{pc})) \ll N_D(\text{SrTiO}_3(\text{a}))$ (Table 4).

These observations could be justified on the basis of an ordering of $\text{Ti}-\square$ defects in $\text{SrTiO}_3(\text{pc})$, resulting in an overlap of the corresponding t_{2g} or (and) e_g orbitals.

Acknowledgment

The authors wish to thank Professor R. Fourcade (Montpellier University) for his technical assistance.

References

- 1 K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1 and references therein.
- 2 Z. W. Sun and G. Campet, *J. Act. Pass. Electron. Comp.*, 14 (1990) 47.
- 3 R. B. Goldner, T. E. Haas, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz and R. Chapman, *Solid State Ionics*, 28 (1988) 1715 and references therein.
- 4 J. B. Goodenough, A. Hamnett, M. P. Dare-Edwards, G. Campet and R. D. Wright, *Surf. Sci.*, 101 (1980) 531.
- 5 E. J. Johnson, in R. H. Willardson and A. C. Beer (eds.), *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 3, Academic, New York, 1967, Chap. 6.
- 6 Y. Marfaing, *Photoconductivity, Photoelectric Effects: Handbook of Semiconductors*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, 1980.
- 7 G. Campet, M. Carrere, C. Puprichitkun, Z. W. Sun, J. Salardenne and J. Claverie, *J. Solid State Chem.*, 69 (1987) 267.
- 8 F. Mollers, H. J. Tolle and R. Memming, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1160.
- 9 C. Geoffroy, G. Campet, J. Portier and J. Salardenne, *Thin Solid Films*, (1991) in the press.
- 10 G. Campet, Z. W. Sun, C. Puprichitkun, J. P. Manaud and J. Claverie, *Phys. Status Solidi*, A103 (1987) 175.
- 11 M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 228.
- 12 G. Campet, M. P. Dare-Edwards, A. Hamnett and J. B. Goodenough, *Nouvo Cimento*, 4 (1980) 501.

CHAPITRE III

DISPOSITIF À DEUX FILMS ÉLEC-
TROCHROMES COMPLÉMENTAIRES
INSÉRANT RÉVERSIBLEMENT LES
IONS Li^+ : PRINCIPE DE FONCTION-
NEMENT ET CHOIX DES MATÉ-
RIAUX LE COMPOSANT

III -1- GÉNÉRALITÉS

Un des objectifs de ce travail concerne la modélisation des mécanismes de conduction dans les semiconducteurs amorphes présentant une conduction mixte ionique-électronique. C'est dans ce cadre que quelques concepts nouveaux seront présentés ultérieurement : ils découleront notamment de l'étude des caractéristiques électrochromiques de semiconducteurs amorphes à conduction mixte, nouveaux par leur composition chimique ou (et) leur structure.

Ces semiconducteurs devaient, par ailleurs, être utilisés sous forme de films minces dans la fabrication de systèmes électrochromes à transfert contrôlé d'énergie («smart windows»).

En outre les dispositifs, que nous étudierons, utiliseront deux films électrochromes complémentaires. En effet, des changements de coloration plus importants que dans les systèmes à un film électrochrome pourront en découler.

Les contacts électriques sur les films électromes devront être assurés par des électrodes en couches minces. Celles-ci devront être transparentes au rayonnement visible, posséder une conductivité très élevée (nécessaire pour obtenir une coloration uniforme des «smart windows» à grande surface), comporter une affinité électronique compatible avec l'affinité électronique ou le travail de sortie du matériau électrochrome (de façon à assurer un contact ohmique aux interfaces).

Nous présenterons dans ce chapitre les critères de choix des films constituant les « fenêtres intelligentes » après avoir décrit au préalable leur principe de fonctionnement.

III -2- LES " FENÊTRES ÉLÉGANTES " À DEUX FILMS ÉLECTROCHROMES COMPLÉMENTAIRES INSÉRANT RÉVERSIBLEMENT LES IONS Li^+

III -2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Précisons tout d'abord qu'une « fenêtre intelligente » est constituée, comme une batterie, d'une chaîne électrochimique à deux électrodes séparées par un électrolyte. Sous une polarisation adéquate on a intercalation réversible des ions M^+ dans chaque électrode (fig. 1)

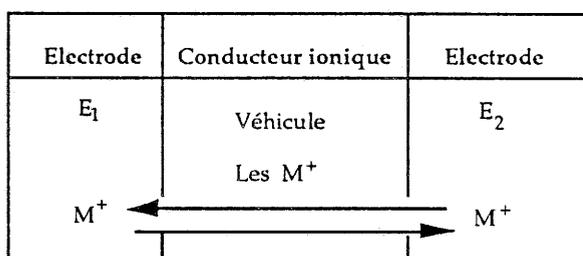
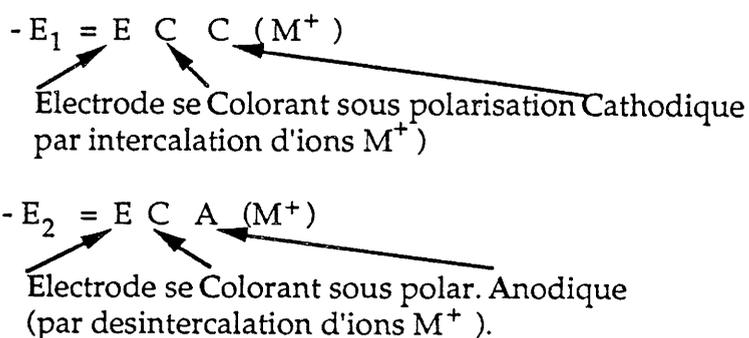


FIG. III - 1 : La chaîne électrochimique
d'un dispositif électrochrome

Dans le dispositif étudié, la chaîne électrochimique se présente sous forme de films. En outre les électrodes E_1 et E_2 changent de couleur de manière réversible, et complémentaire, par (des)intercalation réversible des ions M^+ . L'ensemble du vitrage électrochrome, ainsi que son principe de fonctionnement, sont schématisés sur la figure 2.

On y distingue :

- (i) les électrodes transparentes, ET, assurant le contact électrique,
- (ii) le conducteur ionique, CI, avec M^+ désignant l'espèce mobile,
- (iii) les films électrochromes, E_1 et E_2 , symbolisés comme suit :



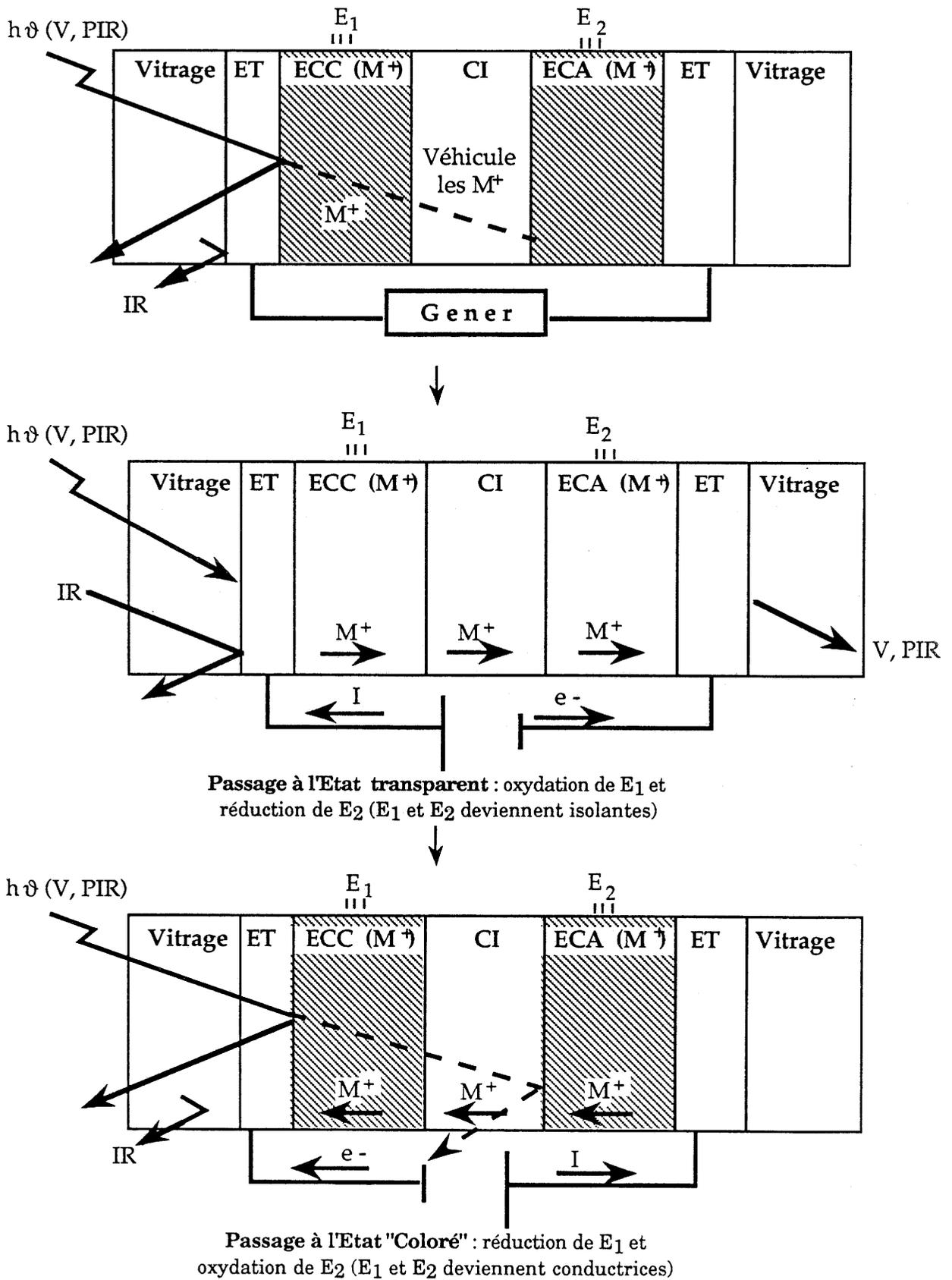


FIG. III - 2 : Principe de fonctionnement d'un dispositif à deux films électrochromes complémentaires

III.2.2 LES CHOIX

III - 2.2.1 Choix du conducteur ionique, CI

Les performances des dispositifs dépendent des propriétés de transports de CI.

Celui-ci doit présenter les caractéristiques suivantes :

- (i) conductivité ionique élevée ($> 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- (ii) Stabilité chimique importante vis à vis des films E_1 et E_2 .
- (iii) bonne qualité des interfaces (surtensions faibles...)

III - 2.2.1. a - Choix du système laminé

Suivant la nature de l'électrolyte, on peut définir les systèmes électrochromes de la manière suivante :

- système liquide,
- système semi solide,
- système tout solide.

Dans le cas des systèmes "tout solide, le matériau utilisé est en général un verre conducteur ionique déposé en couche mince (Li Nb O_3 , ...)

L'emploi de ce type d'électrolytes présente des inconvénients majeurs. Ils sont généralement difficiles à déposer sous forme de couches minces et ont tendance à recristalliser sous vide. De plus, ils présentent souvent des discontinuités ou fissures dues à la très fine épaisseur déposée, nécessaire en raison de leur faible conductivité ($< 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ces défauts conduisent à la formation de courts-circuits, responsables d'une autodécharge du dispositif et donc d'une décoloration spontanée du système.

Les électrolytes liquides présentent, en général, une excellente conductivité ionique. En revanche, ils sont souvent instables chimiquement et/ou électrochimiquement vis-à-vis des autres couches. Ils sont, de plus, d'une mise en œuvre très délicate. Hygroscopiques, ils nécessitent un soin tout particulier pour la réalisation de joints d'étanchéité qui isolent le système de l'air ambiant.

En pratique, ces électrolytes ne peuvent être utilisés que pour des systèmes de petites dimensions.

Face aux inconvénients des électrolytes solides et liquides, les ingénieurs ont envisagé des systèmes semi-solides. En effet, la conductivité ionique de certains polymères, tels que les polyuréthanes associés à des sels de métaux alcalins, confère à ces CI une place de choix.

De plus, d'un point de vue technologique, l'utilisation de ce type d'électrolyte permet de réaliser des cellules électrochromes en utilisant la technique usuelle du « système laminé » (fig. III -3).

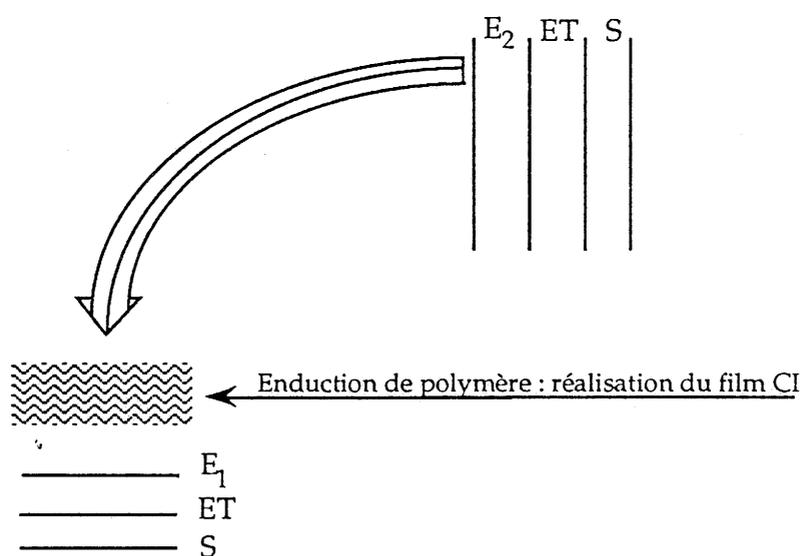


FIG. III - 3 : Le "système laminé"

III - 2.2.1 b - Choix de l'espèce mobile : $M^+ = Li^+$

Les premières études ont logiquement porté sur l'insertion de protons, H^+ étant en effet l'espèce la plus mobile. De ce fait les dispositifs électrochromes correspondants possèdent des temps de commutation (coloration-décoloration) de quelques secondes seulement (1).

Toutefois ces systèmes ont une durée de vie limitée en raison :

(i) de la dissolution rapide en milieu aqueux des films électrochromes et plus particulièrement des films ECC (H^+), $H_x WO_3$, $H_x M_o O_3 \dots$), (2,3).

(ii) de la proximité du potentiel d'insertion des protons, dans ECC (H^+), et du potentiel rédox du couple H^+/H_2 . Il est alors difficile de s'affranchir de la formation progressive de bulles d'hydrogène, altérant progressivement l'interface ECC (H^+)/ électrolyte, au cours des cycles de commutation répétés (4).

Les valeurs trop faibles des coefficients de diffusion des ions Na^+ , K^+ ou Ag^+ dans les électrodes, entraînent des temps de commutation trop élevés (plusieurs minutes) (5).

L'utilisation d'électrolytes conducteurs par les ions Li^+ , de plus petite taille, apparaît alors comme un compromis raisonnable. Ce choix était également justifié compte tenu de la compétence du GRL dans le domaine des polyuréthanes conducteurs ioniques du lithium.

III - 2.2.2 Choix des films électrochromes ECC (Li^+) et ECA (Li^+) : choix des oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition sont actuellement les matériaux les plus recherchés en ce qui concerne leurs propriétés électrochromes (2, 6, 7). En effet, les éléments de transition possèdent souvent plusieurs degrés d'oxydation stables. Les processus de réduction ou d'oxydation des électrodes qui doivent nécessairement accompagner les processus de (des) insertion des ions Li^+ (fig. 2) sont alors possibles. D'autre part ces oxydes sont en général des semiconducteurs à largeur de bande interdite assez importante ; déposés en couches minces ils peuvent être transparents, à l'état isolant (fig. 2).

III - 2.2.2. a - Les ECC (Li^+) : choix de $\text{Li}_x \text{WO}_3$

Les oxydes de métaux de transition, se colorant cathodiquement par intercalation d'ions Li^+ doivent nécessairement être des semiconducteurs de type n. Pour les films correspondants, le passage de l'état transparent (normalement isolant), c'est-à-dire désinséré en ions Li^+ , à l'état coloré (normalement conducteur), c'est-à-dire inséré en ions Li^+ , s'accompagne d'une réduction du matériau (fig. 2), donc d'un abaissement du degré d'oxydation de l'élément.

Parmi les composés de type n les plus étudiés figurent en bonne place $\text{Li}_x \text{MoO}_3$, $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ et surtout $\text{Li}_x \text{WO}_3$ pour lequel la stabilité électrochromique a clairement été démontrée (8, 9). En outre les films de WO_3 transparents prennent une très belle coloration bleu-nuit par insertion des ions Li^+ .

Dans ces conditions nous avons porté notre choix sur ce matériau. Il était également justifié par le fait que les mécanismes de coloration de WO_3 sont encore mal connus : en effet les différentes analyses théoriques de ce phénomène divergent (annexe III).

III - 2.2.2. b - Les ECA (Li^+) : choix des oxydes de métaux de transition de type p.

Pour des raisons complémentaires de celles évoquées précédemment nous devons, à priori, orienter notre choix sur *des semiconducteurs de type p*. En effet le processus de coloration (passage de l'état isolant à l'état conducteur) des films s'accompagne ici d'une oxydation du matériau (fig. 2), donc d'une élévation du degré d'oxydation de l'élément de transition.

A l'époque où nos travaux débutaient, il n'existait aucune électrode ECA (Li^+) performante. Il en était de même pour E_2^* (Li^+), on ne connaissait

* Rappelons que $\text{E}_2 = \text{ECC}$ quand l'électrode se colore (fig 1 et 2)

pas de matériaux pouvant jouer le rôle de « réservoir » d'ions Li^+ en demeurant transparent dans les états inséré et désinséré.

Ces lacunes s'expliquent par le mode de raisonnement des chercheurs. En effet, influencés par les travaux réalisés sur les matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques, ils s'appuyaient sur la structure des matériaux (10, 11).

Nous mettrons en évidence ultérieurement (chapitre V) que, dans le cas des couches minces, il convient d'opter pour une approche plus large. Les films semiconducteurs ayant une densité très élevée de liaisons pendantes peuvent "greffer" réversiblement les ions lithium.

III - 2.2.3 Choix des électrodes transparentes, ET

Rappelons qu'elles doivent satisfaire à trois critères :

- (i) Transparence au rayonnement visible
- (ii) Conductivité très élevée. Ce critère implique des matériaux très fortement dopés et (ou) possédant une mobilité électronique aussi élevée que possible.
- (iii) Affinité électronique adaptée aux électrodes de type n ou de type p afin d'assurer un contact ohmique aux interfaces ET/ECC (Li^+) ou ET/ECA (Li^+).

Parmi les matériaux les plus étudiés à ce jour :

ZnO-n , ITO (90% In_2O_3 , 10 % SnO_2), $\text{CdSnO}_3\text{-n}$, $\text{SnO}_2\text{-n}$, $\text{Tl}_2\text{O}_3\text{-n}$, (12, 13). Parmi ceux-ci deux oxydes sont susceptibles de conduire à des films satisfaisants simultanément aux trois critères précédents :

- ITO ayant une affinité électronique suffisamment faible ($\sim 4.2\text{eV}$), (12), adaptée à WO_3 ,
- $\text{SnO}_2\text{-n}$ ayant une affinité électronique suffisamment forte ($\sim 5.5\text{eV}$), (12), adaptée aux contre électrodes E_2 .

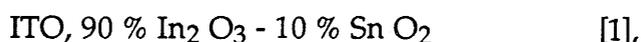
Les propriétés physiques de ces deux oxydes ont été abondamment étudiées et interprétées à l'aide de la théorie de Drude (Annexe I), (12). Toutefois certains points obscurs demeurent.

On ne connaît pas la nature des niveaux donneurs dans ITO. Ils peuvent avoir deux origines :

- niveaux $\text{Sn}^{2+} : 5 s^2$ localisés sous la bande de conduction (Fig. 4)
- niveaux $\text{In}^+ : 5 s^2$ situés dans la bande de conduction.

L'étude comparative de ITO, $\text{In}_2 \text{O}_{3-x}$ ou $\text{In}_2 \text{O}_3 : \text{F}$ devrait nous apporter des éléments de réponse.

Les liens entre composition chimique et propriétés optoélectroniques ne sont pas bien établis (12). En effet, la composition attribuée à



faisant intervenir l'étain tétravalent est surprenante a priori. En effet la haute transparence des films d'ITO alliée à leur conductivité élevée implique une délocalisation électronique dans la bande de conduction. Cette délocalisation n'est pas compatible avec le piégeage des électrons de la bande de conduction par les niveaux $\text{Sn}^{4+} : 5 s^0$ * ; ces derniers seraient en effet localisés à environ 1.3 eV au dessous du bord de bande de conduction (puisque la différence entre les affinités électroniques de $\text{In}_2 \text{O}_3$ et de Sn O_2 est de 1.3 eV (12)).

Concernant Sn O_2 on pouvait se demander si, pour obtenir des films à conductivité et transparence aussi élevées que possible il convenait de créer le caractère n par formation de lacunes anioniques (niveaux donneurs Sn^{2+-}) ou par une substitution anionique appropriée telle que la substitution de l'oxygène par le fluor, donnant lieu aux niveaux donneurs $\text{F}^- \text{---} \text{Sn}^{2+} \text{---} \text{F}^-$. La même question se pose évidemment pour les films à base d'ITO et $\text{In}_2 \text{O}_3$.

C'est en partie pour répondre à ces diverses questions que nous avons entrepris l'étude des films présentés dans le tableau récapitulatif III - 1

* Il s'agit ici évidemment des niveaux correspondants à l'étain tétravalent introduit chimiquement selon [1], et non des niveaux $\text{Sn}^{4+} : 5 s^0$ résultant de l'ionisation des niveaux donneurs $\text{Sn}^{2+} : 5 s^2$



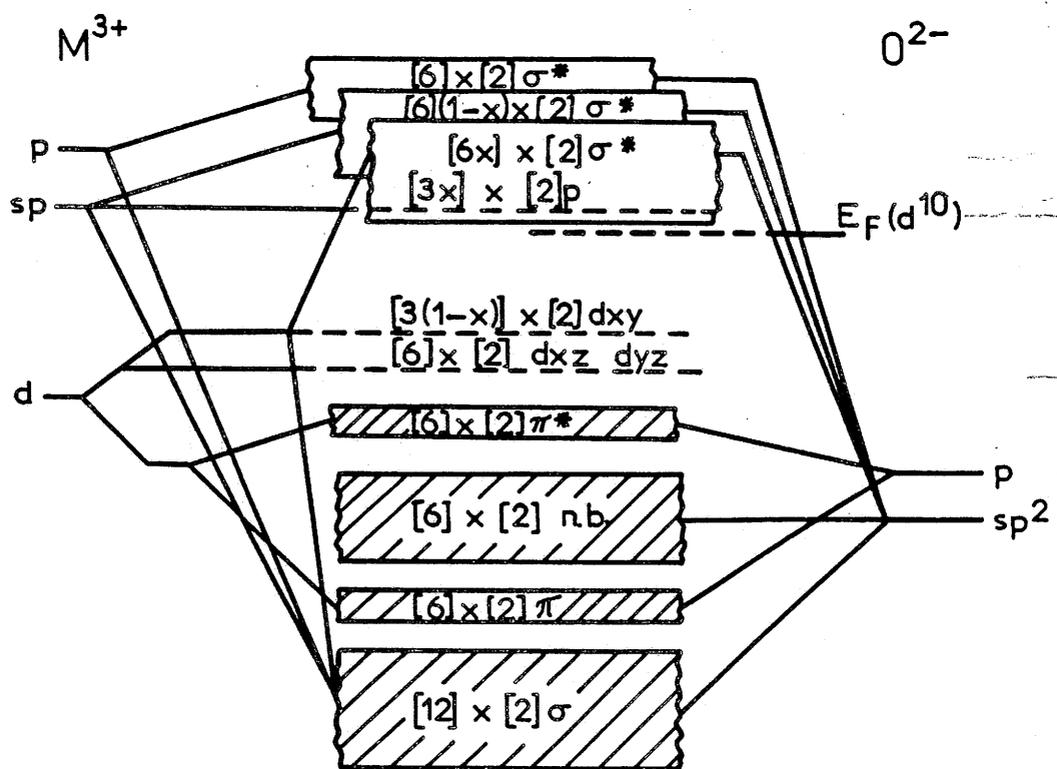
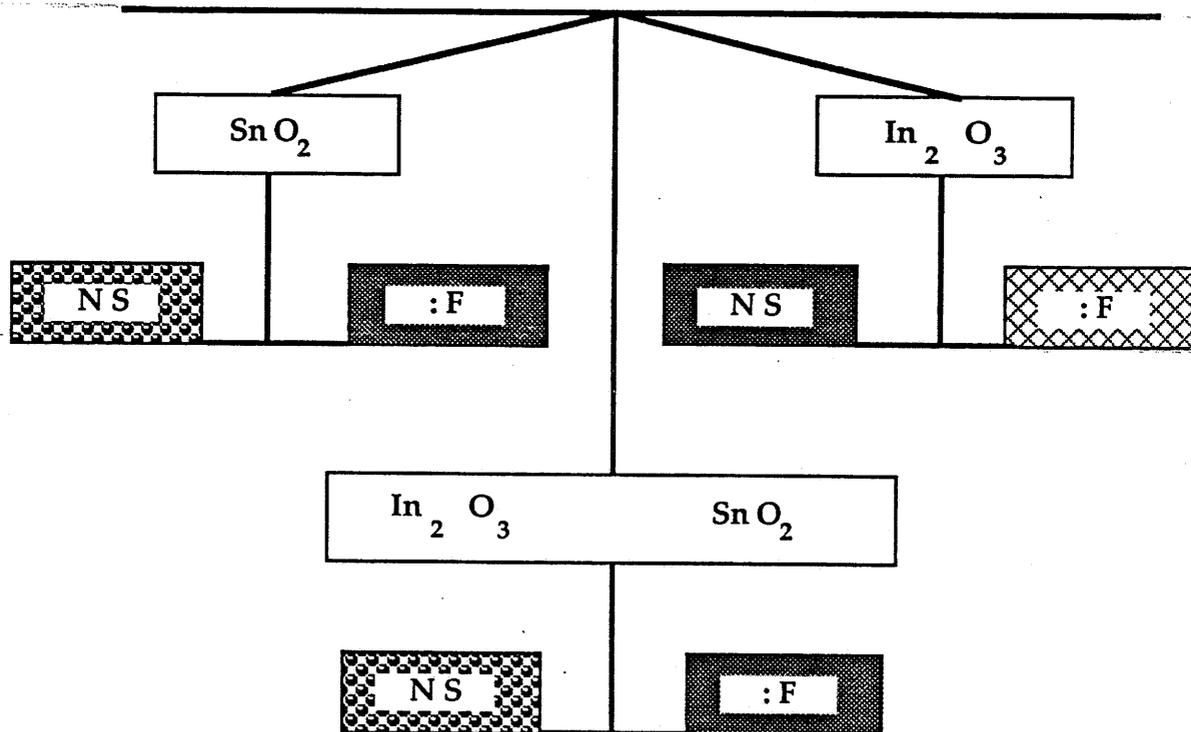


FIG. III - 4 : Diagramme de bande schématique de $In_2 O_3$ (14)

ELECTRODES TRANSPARENTES



NS : Non stoechiométrique
 F : Dopé fluor



ce
travail



en cours



travaux
antérieurs

TABLEAU III -1-

Bibliographie (chapitre III)

- 1 - B.W. Faughnan et R.S. Crandall, Topics in Applied Physics. 39, (1980) ch. 5, édité by J. Pankove.
- 2 - W.C. Dautremont-Smith, Revue « Displays » Janv. 1982.
- 3 - S. Gottesfeld, J. Electroch. Soc. 127, 272 (1980).
- 4 - N.R. Lynn, United States Patent n° 4, 712, 879 Dec. 15 (1987).
- 5 - K. Yamanaka, Jap. J. of Appl. Physics, 19, 517 (1980).
- 6 - T.C. Arnoldussen, J. Electroch. Soc. 123, 527 (1976).
- 7 - B. Reichman, A.J. Bard, J. Electroch. Soc. 127, 241 (1986).
- 8 - H. Morita et H. Washida, Jap. J. of Appl. Physics, 23, 754 (1984).
- 9 - O. Bohnke, C. Bohnke et B. Carquille, Le Vide, Les Couches minces, 214, 403 (1982).
- 10 - H.J. Emelins and J.S. Anderson, Modern aspects in inorganic chemistry, Routledge and Kegan Paul Ltd London (1959).
- 11 - P. Pfluger, H.U. Kunzi, H.J. Guntherdt, Appl. Phys. Lett. 35, 771 (1979).
- 12 - K.L. Chopra, S. Major et D.K. Pandya, Thin Solid Films, 102, 1 (1983).
- 13 - G. Campet et Z.W. Sun, J. of Act. and Pass. Electron. Components (accepted 1990).
- 14 - V.N. Shukla et G.P. Wirtz, J. Am. Ceram. Soc. 60, 253 (1977).

CHAPITRE IV

LES ELECTRODES TRANSPARENTES (ET)

IV -1- CHOIX DES MATÉRIEAUX

Pour les raisons invoquées précédemment, nous avons étudié des matériaux dérivés de SnO_2 ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) et de In_2O_3 (XITO : oxyhalogénures d'indium et d'étain,...)

IV -2- CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DÉPÔT

Les techniques et conditions de dépôt jouent un rôle important sur les propriétés optiques et électriques des films. Elles influencent, en effet, la cristallinité, la stœchiométrie, la densité et la pureté...

Parmi les nombreuses techniques utilisées, on peut citer :

- l'évaporation de films métalliques, suivie de leur oxydation,
- l'implantation ionique réactive,
- le dépôt chimique en phase vapeur,
- la pulvérisation chimique ("Hot spray"),
- les procédés de trempage (sol-gel),
- la pulvérisation cathodique.

La seule méthode permettant d'obtenir relativement aisément, et de façon reproductible, des films possédant les propriétés électriques, optiques et mécaniques nécessaires est la pulvérisation cathodique. C'est donc la méthode que nous avons choisie.

IV -3- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE

IV - 3.1 AVANT PROPOS

Non stœchiométrique et/ou dopés, les films d'oxyde d'étain et d'indium manifestent une transparence élevée dans le visible associée à une réflectivité élevée dans l'infrarouge et à une conductivité quasi métallique.

Nous avons entrepris une étude bibliographique sur ces deux matériaux qui sont les plus étudiés. Nous avons ainsi constaté qu'un certain nombre de question se posent encore (chapitre III).

Précisons, en particulier que pour obtenir une conductivité électronique élevée, il est nécessaire d'introduire des électrons dans la bande de conduction. Idéalement, il faudrait être capable "d'amener un électron venant du vide dans la bande de conduction". Dans la réalité, nous créons généralement des niveaux donneurs sous le bas de la bande de conduction (pour de faibles taux de dopage). Plus ces niveaux donneurs sont stabilisés sous le bas de la bande de conduction, plus la conductivité de type métallique est difficile à obtenir et plus la mobilité des électrons de conduction sera faible. Les travaux antérieurs, sont relativement peu explicites quant à la nature de ces niveaux donneurs. Dans les matériaux réduits, donc non stœchiométriques (SnO_{2-x} , $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$), nous avons vu qu'ils sont de type " $\text{Sn}^{2+} - \text{V}_\text{O}$ " et " $\text{In}^+ - \text{V}_\text{O}$ ", alors que dans les matériaux dopés par des ions "étrangers" les niveaux donneurs sont de nature différente et éventuellement coexistent avec ceux précédemment cités.

La structure de SnO_2 de type rutile est de symétrie tétragonale ($a_0 = 4,73727 \text{ \AA}$, $C_0 = 3,186383 \text{ \AA}$) (3), alors que In_2O_3 possède la structure bixbyite de symétrie cubique centrée ($a_0 = 10,118 \text{ \AA}$), (Annexe II), (1).

Il semblerait, d'après la figure A II -1 (Annexe II), illustrant la coordination des cations dans les sites 8b et 24 d dans la structure bixbyite, que dans $\text{In}_2\text{O}_{3-x} \square_x$ les niveaux donneurs " $\text{In}^+ : 5 s^2$ " se situeraient au voisinage

immédiat du bord de bande de conduction (voire dans la bande de conduction), même pour de faibles taux de dopage. En effet en admettant raisonnablement que les lacunes occupent les positions 5 (fig. A -II-1), leur influence (sur la stabilisation des niveaux "In⁺ : 5 s²" associés aux In en site 24 d) serait écartée par celle des oxygènes en positions 4, 3, 2 et 6 plus proches du cation.

IV - 3.2 L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps, aux résultats obtenus sur les monocristaux et les matériaux polycristallins ou non.

IV - 3.2.1 Les monocristaux

IV - 3.2.1. a - SnO₂

Les propriétés optiques et électriques des monocristaux de SnO₂ dopés ou non, ainsi que celles des matériaux polycristallins ont fait l'objet de nombreuses investigations (2) (3). Il est généralement admis que le dioxyde d'étain est un semiconducteur extrinsèque (existence de défauts donc éventuellement de niveaux donneurs) et que ses propriétés électriques dépendent fortement de la stœchiométrie.

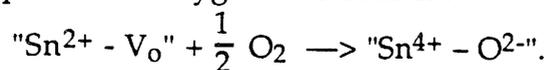
Les caractéristiques électroniques de monocristaux de SnO₂ exempts d'impuretés et pratiquement stœchiométriques sont rassemblés dans le tableau IV. 1.

p (Ω cm)	Carrier concentration (cm^{-3})	Donor concentration (cm^{-3})	Hall mobility ($\text{Cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$)	Fundamental bandgap (eV)	Donor activation energy (eV)
0.2-0.27	$1.1-1.5 \times 10^{17}$	—	185-240	—	—
0.4-15	$0.7-1.5 \times 10^{17}$	$0.15-5.7 \times 10^{17}$	45-150	—	0.081-0.138
—	—	—	—	4	0.50-0.74
$10-10^6$	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3.7 (\perp c axis)	—
—	—	—	—	4.1 (\parallel c axis)	—
—	—	—	—	3.47 (\perp c axis)	—
—	—	—	—	3.95 (\parallel c axis)	—
$0.5-6.1 \times 10^3$	$0.11-1.2 \times 10^{18}$	—	91-152	—	—
—	—	—	—	3.57 (\perp c axis)	—
—	—	—	—	3.93 (\parallel c axis)	—

TABLEAU IV - 1
Caractéristiques électriques
des monocristaux de SnO_{2-x} (quasi stœchiométrique : $x < 10^{-3}$), [4]

Kohnke (4) a étudié des cristaux de SnO_2 . Il a découvert l'existence d'une densité élevée de dislocations et a obtenu une largeur de bande interdite de 3,54 eV. Il a obtenu une densité de donneurs de 10^{20} cm^{-3} alors que la concentration des porteurs n'était que de $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. L'énergie d'activation des niveaux donneurs est de 0,7 eV. On constate évidemment que tous les niveaux donneurs ne sont pas ionisés. On peut supposer qu'il existe des niveaux profonds dans la bande interdite, associés aux dislocations.

D'autre part, Samson et Fonstad (5) ont découvert que la conductivité de céramiques de SnO_2 polycristallin diminue lorsque la pression d'oxygène croît $\sigma \sim \text{PO}_2^{-1/6.5}$. On peut alors semble-t-il conclure que les niveaux donneurs peu profonds " $\text{Sn}^{2+} - \text{V}_o$ " responsables de la conductivité, (c'est-à-dire non associés aux dislocations) "disparaissent" progressivement quand la pression d'oxygène croît selon :



Mar (6) a découvert des niveaux donneurs profonds Sb^{3+} dans la bande interdite de monocristaux (liés à la méthode de préparation), affectant la conductivité.

IV - 3.2.1. b - $In_2 O_3$

Suivant la méthode employée pour réaliser les monocristaux, les valeurs de la résistivité vont de $2,5 \Omega \text{ cm}$ (7) à $4.10^4 \Omega \text{ cm}$ (8). Dans le dernier cas, les cristaux sont pratiquement stœchiométriques alors que dans le premier cas, ils contiennent des lacunes d'oxygène et des impuretés de type Pb^{2+} .

IV- 3.2.2 Les films minces

Les problèmes qui se posent pour les films minces sont évidemment plus complexes dans le cas des monocristaux. En effet, la composition des films et le degré de cristallisation sont plus difficiles à contrôler.

IV - 3.2.2. a - $Sn O_2$

Dans les conditions optimales de préparation, les films non dopés sont généralement polycristallins (taille des cristallites $200 - 300 \text{ \AA}$) (9). Le changement de l'orientation préférentielle des cristallites en fonction de la température du substrat (10) et de la pression partielle d'oxygène (11) a été mis en évidence dans ces films. Souvent il a été mentionné l'existence d'une phase SnO (11) présente dans les films de SnO_2 préparés soit par CVD, soit par Spray ou pulvérisation réactive à partir d'une cible d'étain métallique. Le caractère biphasé de ces films pose évidemment un problème pour l'analyse des propriétés physiques. C'est en partie pour cette raison que nous avons choisi la *pulvérisation cathodique réalisée à partir de cibles correspondant à la composition à déposer et non à partir de cibles métalliques.*

Les films d'oxyde d'étain sont des semiconducteurs dégénérés avec une concentration en porteurs $n \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité $\mu \simeq 5 \text{ à } 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une résistivité $\rho \simeq 10^{-3} - 10^{-2} \Omega \text{ cm}$. Shanty et al. ont montré que le recuit de ces films dans une atmosphère tant oxydante que réductrice, influençait la mobilité sans que n ne soit affecté significativement. Cette

observation supposerait que certains niveaux donneurs interagissent entre eux pour former des niveaux profonds dans la bande interdite et des niveaux au voisinage immédiat de la bande de conduction.

Nous nous proposerons au cours de nos travaux, de vérifier si le même phénomène est observable sur des films d'oxyde d'indium et nous proposerons alors une interprétation.

Les films d'oxyde d'étain non stœchiométrique possèdent un gap optique direct de 4 eV environ (9). Leur transmission dans le visible et dans le proche infrarouge est élevé (80 % environ) avec une longueur d'onde plasma de 3,2 μm environ. La masse effective m^* des électrons de conduction est de 0,1 - 0,2 m_0 (9).

Les films dopés au fluor $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$, préparés par Spray, ont des tailles de cristallites légèrement supérieures ($\approx 4\ 00\ \text{\AA}$) (12) à celle des films non dopés. Ils gardent la structure rutile sans modification du paramètre de réseau (12). Ils présentent l'orientation préférentielle (200) parallèle au substrat. Ces films possèdent un nombre de porteurs de $10^{20} - 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$, une résistivité de $10^{-3}\ \Omega\ \text{cm}$ et une transmission de 80 à 90 % dans le visible. La mobilité des porteurs de charges est de l'ordre de 25 à 50 $\text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$. Pour un nombre de porteurs équivalents, on peut noter que les mobilités obtenues pour les films dopés au fluor sont supérieures à celles obtenues pour les films non stœchiométriques.

Nous avons entrepris lors de ce travail, une étude sur les possibilités d'obtenir par pulvérisation cathodique des films d'oxyde d'étain dopé au fluor dont les propriétés seraient comparables à celle des films obtenus par spray. La faible densité des films obtenus par spray constitue en effet un inconvénient.

IV - 3.2.2. b - In_2O_3 et ITO

Les films d'oxyde d'indium étudiés jusqu'ici sont généralement polycristallins (13) (14) (15). Muller (14) a obtenu une taille de grains de 100 \AA

environ pour des films préparés par pulvérisation réactive. Généralement, les films présentent une orientation préférentielle (100) ou (111) selon les techniques de dépôts utilisés (16) (15) (17). Ils possèdent une densité de porteurs $n \simeq 10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, une mobilité de 10 à 75 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui conduit à une résistivité $\rho \geq 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. On constate que les mobilités obtenues pour In_2O_3 non stœchiométrique sont supérieures à celles obtenues pour SnO_2 non stœchiométrique (à nombre de porteurs équivalents).

Les films d'oxyde d'indium possèdent un gap optique s'étendant de 3,55 à 3,75 eV selon les valeurs de n.

La transmission dans le visible est d'environ 75 à 90 %.

Muller a reporté une masse effective des électrons de conduction $m^* \simeq 0,3 m_0$ (18).

L'oxyde d'indium dopé au dioxyde d'étain appelé communément I.T.O. est le matériau de plus connu et ses propriétés en tant qu'électrodes transparentes sont souvent citées comme référence. Les films d'ITO conservent la structure bixbyite d' In_2O_3 mais présentent une légère augmentation du paramètre de réseau ($10.118 \text{ \AA} < a < 10.31 \text{ \AA}$) selon les conditions de dépôt (16). La taille des grains varie de 400 à 600 \AA (19). Ces films présentent une importante orientation préférentielle $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ qui dépend des conditions de préparation.

Les caractéristiques électriques sont $n \simeq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \simeq 15 - 40 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\rho = 7.10^{-5} - 5.10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Les films présentent un gap optique de 2,75 eV. La transmission dans le visible est élevée et en raison de la valeur élevée de n ils présentent un seuil plasma de 1,2 à 1,8 μm seulement. La masse effective des électrons de conduction dépend de n et varie de 0,28 m_0 à 0,43 m_0 (18) (20).

Malgré l'ensemble de ces données physiques, aucune étude ne relie de manière systématique la nature des porteurs de charge, leur concentration et leur mobilité, à la nature du dopant, à la stœchiométrie et à l'évolution de la structure cristalline.

L'étude bibliographique précédente montrerait donc que sur l'ensemble des matériaux cités une réflexion d'ordre physico chimique serait nécessaire pour clarifier certaines propriétés. C'est un des objectifs que nous nous sommes fixés dans ce travail.

IV - 3.2.3 Bibliographie

- (1) R.W.G. Wyckoff "Crystal Structures", 2nd Ed. Vols 13-3. Wiley (Interscience) New York (1963)
- (2) R. Summitt, J.A. Marley, et N.F. Borrelli
J. Phys. chem. Solids 25, 1465 (1964).
- (3) B.P. Kryshanovskii
Sov. Phys. — Tech. Phys. 3, 1378 (1958).
- (4) E.E. Kohnke, J. Phys. Chem. Solids 23, 1557, 1962.
- (5) S. Samson et C.G. Fonstad, 142 nd Natl. Meet., Electrochem. Soc. ,
Miami Beach, Fla. Recent News Pap. n° 372 (1972)
- (6) R.W. Mar
J. Phys. Chem. Solids 33, 220, (1972)
- (7) J.P. Remeika et E.G. Spencer
J. Appl. Phys. 35, 2803 (1964)
- (8) J.H.W. de Wit
J. Cryst. Growth 12, 183 (1972)
- (9) E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee and K.L. Chopra, J. Appl. Phys 51,
6243, (1980)
- (10) K.B. Sundaram and G.K. Bhagavat, Thin Solid Films, 78 (1981) 35.
- (11) M. Hecq et E. Portier, Thin Solid Films, 9 (1972) 341.

- (12) E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra, J. Appl. Phys., 53 (1982) 1615.
- (13) P. Nath and R.F. Bunshah, Thin Solid Films 69 (1980) 63.
- (14) H.K. Muller, Phys. Status. Solidi, 27 (1968) 723.
- (15) C.E. Wickersham and J. Greene, Phys. Status Solidi A, 47 (1978) 329.
- (16) P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol and O.M. Staffsud, Thin Solid Films, 72 (1980) 463.
- (17) V.M. Vainshtein and V.I. Fistul. Sov. Phys. - Semicond., 1 (1967) 104.
- (18) H.K. Muller, Phys. Status Solidi, 27 (1968) 733.
- (19) A.J. Steckl and G. Monammed,
J. Appl. Phys. 51 (1980) 3890.
- (20) Y. Ohhatta, F. Shinoki and S. Yoshida, Thin Solid Films, 59 (1979) 255.

IV - 4- L'OXYFLUORURE D'ÉTAIN $\text{SnO}_2 : \text{F}$

IV - 4.1. GÉNÉRALITÉS

Le matériau d'électrode le plus utilisé pour les dispositifs de grande surface est FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$). Nous avons vu que les couches de FTO sont déposées soit par CVD soit par "hot spray". Dans le cadre de notre étude, il était important de savoir si des couches de FTO pouvaient également être déposées par pulvérisation cathodique. C'est l'objet de la publication suivante.

PUBLICATION

OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SnO₂:F THIN FILMS OBTAINED BY R.F. SPUTTERING WITH VARIOUS TARGETS

C. GEOFFROY, G. CAMPET, F. MENIL, J. PORTIER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

J. SALARDENNE and G. COUTURIER

*Laboratoire d'étude des Matériaux pour la Microélectronique, Université de Bordeaux I,
33405 Talence (France)*

(Received July 10, 1990; in final form August 9, 1990)

Tin oxide films were deposited on glass substrates by reactive and non reactive r.f. sputtering using different types of targets corresponding to various Sn/F atomic ratio: hot pressed Sn-SnF₂ or SnO₂-SnF₂ mixtures, ceramics obtained by casting either an aqueous SnO₂-SnF₂ slurry or a suspension of tin oxide in molten tin fluoride. The samples were prepared in oxygen-argon gas mixtures in which the oxygen concentration was varied from 0 mole % up to 30 mole% depending on the target. The optical and electrical properties of the obtained thin films have been studied and compared to those of the films obtained by spray technique.

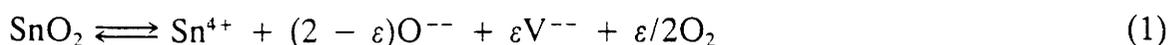
1. INTRODUCTION

Transparent and conductive oxide thin films have been extensively studied because of their numerous applications. In optoelectronic (solar cells) or electrochemical (smart window) devices, these materials are used as electrodes. They also are utilized as heat-reflecting filters in insulating windows or solar collectors [1].

The most studied materials are indium tin oxide (ITO), cadmium tin oxide and tin oxide doped with antimony oxide or with fluorine. Characteristics of these materials include a wide band gap and a high carrier concentration. They are also transparent to visible radiation and reflect infrared.

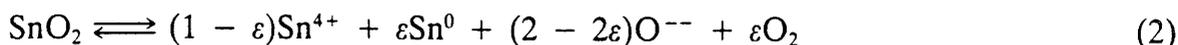
Among these films, tin oxide is often preferred to indium oxide for large applications because of the lower price of the metal. Doping with fluorine is more favorable than antimony, as SnO₂:F films have comparatively higher transmissions for low sheet resistances [2]. This paper is limited to the case of this material, and is referred to as "FTO".

Undoped, non-stoichiometric tin dioxide SnO₂ has a rutile type structure. It is an n-type semiconductor with a direct band gap of about 4.0 eV and an indirect band gap of about 2.6 eV [3]. Its electrical properties can be explained in two ways; the donor impurity may be connected with oxygen vacancies:

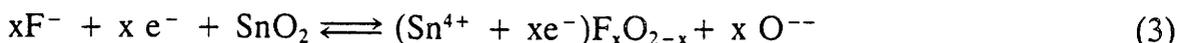


(V represents vacancies in the anionic lattice)

or with interstitial tin atoms [4]:



When doped with fluorine, tin dioxide become a degenerate semiconductor. The mechanism of formation of donors could be [5]:



Consequently, for each fluorine ion, an electron is introduced into the conduction band.

FTO films are generally prepared either by a chemical spray method or by chemical vapor deposition. In both cases, the starting materials are stannic chloride or tin organometallic compounds [1]. Both processes involve a strong reducing medium at relatively high temperatures ($T > 400^\circ\text{C}$). These conditions make the film preparation dangerous when used for coating large glass surfaces. Consequently, it is important to investigate other methods.

The purpose of this study was to evaluate r.f. sputtering as a method of preparing FTO films. In a first part, we have studied the fabrication of targets with Sn-SnF₂ or SnO₂-SnF₂ mixtures. The electrical and optical properties have been investigated and correlated with the composition of the target and the sputtering conditions, and compared to those of films obtained by the spray method.

2. TARGET FABRICATION

Tin difluoride was to combine fluorine atoms and tin in its lower oxidation state. This compound melts uncongruently at 216°C :



When the melting is done under an oxidizing and humid atmosphere, various oxidation and hydrolysis reactions occur:



At 800°C , the last term is tin dioxide.

For this study metallic tin powder (Aldrich, purity 99.8%), tin difluoride (Cerac, purity 99.9%), and tin dioxide (Aldrich, purity 99.8%) have been used.

2.1. Sn-SnF₂ Target

Powders of tin metal and difluoride were co-melted at 240°C and poured into a mould (Cerac-Neyco). This target will be called Type I.

2.2. SnO₂-SnF₂ Targets

Taking into account the chemical reactions described above, the evolution of the fluorine content with preparation conditions was studied. Four targets were annealed at 260°C for four hours. The composition was determined by gravimetric analysis on the basis of the above reactions. After annealing, a piece of target was treated by nitric acid in order to oxidize all divalent tin and then calcined at 1000°C. From the weight of tin dioxide, it is possible to know the fluorine content after annealing. The results are compiled in Table I.

On the basis of these results three types of targets were prepared:

i) Type II. Several targets were obtained by hot pressing under argon in a graphite mould of mixtures of x% SnF₂ - (100 - x)% SnO₂ (T°C = 260; x = 3, 5, 10).

ii) Type III. Another target was obtained as follows: a mixture was prepared by adding to molten SnF₂ a specific amount of SnO₂ in order to obtain a paste, which was then poured into a mould. To minimize the proportion of difluoride, the surface of the target was sprinkled before solidification with fine tin dioxide powder. This last method is easy to operate and can be used to prepare targets with a large diameter. However, it is difficult to know exactly the O/F ratio in the target.

iii) Type IV. An aqueous SnO₂-SnF₂ slurry was obtained by adding to a given amount of tin dioxide a solution of tin difluoride in water. This slurry was poured in a mould, slowly dried under an infrared lamp, and heated during four hours at 260°C. This method yields a target with a controlled O/F ratio. However, targets with a large diameter (>5 cm) are difficult to obtain without cracks.

3. THIN FILMS

Thin films were deposited on glass substrates from four targets, corresponding to the four types previously described, using RF sputtering equipment (Alcatel).

TABLE I
Evolution of target composition after annealing at 260°C during four hours.

SnF ₂ wt%	Before annealing		SnF ₂ wt%	After annealing	
	F/Sn atom.	O/Sn atom.		F/Sn atom.	O/Sn atom.
5	0.10	1.9	3	0.06	2.02
10	0.19	1.8	8.1	0.16	1.85
15	0.29	1.71	10.2	0.20	1.85
20	0.39	1.61	16.9	0.33	1.68

TABLE II
Sputtering parameters corresponding to the four used targets.

Target	Target composition	Power (W)	Gas pressure mb	Gas composition %	Substrate temperature °C
Type I	95% Sn 5% SnF ₂	40	5 10 ³	Ar 70 O ₂ 30	25
Type II	90–98% SnO ₂ 10–2% SnF ₂	50	5 10 ³	Ar 100	450
Type III	50% SnO ₂ 50% SnF ₂	50	5 10 ³	Ar 95 O ₂ 5	450
Type VI	90% SnO ₂ 10% SnF ₂	50	5 10 ³	Ar 100	450

Various sputtering parameters were used depending on the type of target. They are shown in Table II, and correspond to the conditions leading to the highest performances of the films.

3.1. Thin Film Composition

The chemical composition has been studied in the case of the films obtained with targets of type II and III. The films were deposited on a polished carbon substrate. Because of the unaccuracy of fluorine analysis by methods using electron or ionized particles [7], we used Rutherford Back Scattering [6] for the determination of the amount of fluorine ions in the films. The results are shown in Table III. It is noted that the F/Sn ratio is about ten times lower in the film than in the target. The fluorine concentration reaches 2.05×10^{21} at.cm⁻³ in samples I and II of Table III. This value is comparable to that obtained with sprayed SnO₂:F films (1.6×10^{21} at. cm⁻³) [7].

The composition of a type II target was determined after sputtering by chemical analysis (Service Central D'analyse du CNRS) (Table IV). The ratio ($F_{\text{surface}}/F_{\text{bulk}}$) (at.%) is equal to 0.5, showing that the fluorine content is decreased at the surface indicating a preferential etching of fluorine ion as a consequence of the ionic Sn–F bonding weaker than the more covalent Sn–O bonding.

TABLE III
Fluorine content of some films obtained with a target with composition 0.9 SnO₂-0.1 SnF₂ with argon plasma (p = 0.3 bar).

Sample	Deposition time h	Power (W)	Thickness Å	F/Sn at. ± 0.2	O/Sn at. ± 0.1
1	2	15	1670	0.08	1.95
2	2	26	2500	0.08	1.8
3	1	30	1950	weak	1.83

3.2. Structure and Texture

For all the targets the obtained films are amorphous when the substrate is cold. Crystalline films are obtained when the substrate is heated in-situ above 450 C. X-ray diffractometry shows that the only observed phase is SnO₂ cassiterite type. In all cases a preferential orientation is observed depending on the thickness. For films thinner than 3000 Å, an orientation along the [110] is observed; thicker films are orientated along [101] (Fig. 1). Such a phenomenon has already been observed for sprayed SnO₂:F films [7].

Amorphous samples obtained on cold substrates were annealed at 450°C for several hours under air or vacuum (2×10^{-5} mbar). They recrystallized with a [110] preferential orientation, independent of their thickness.

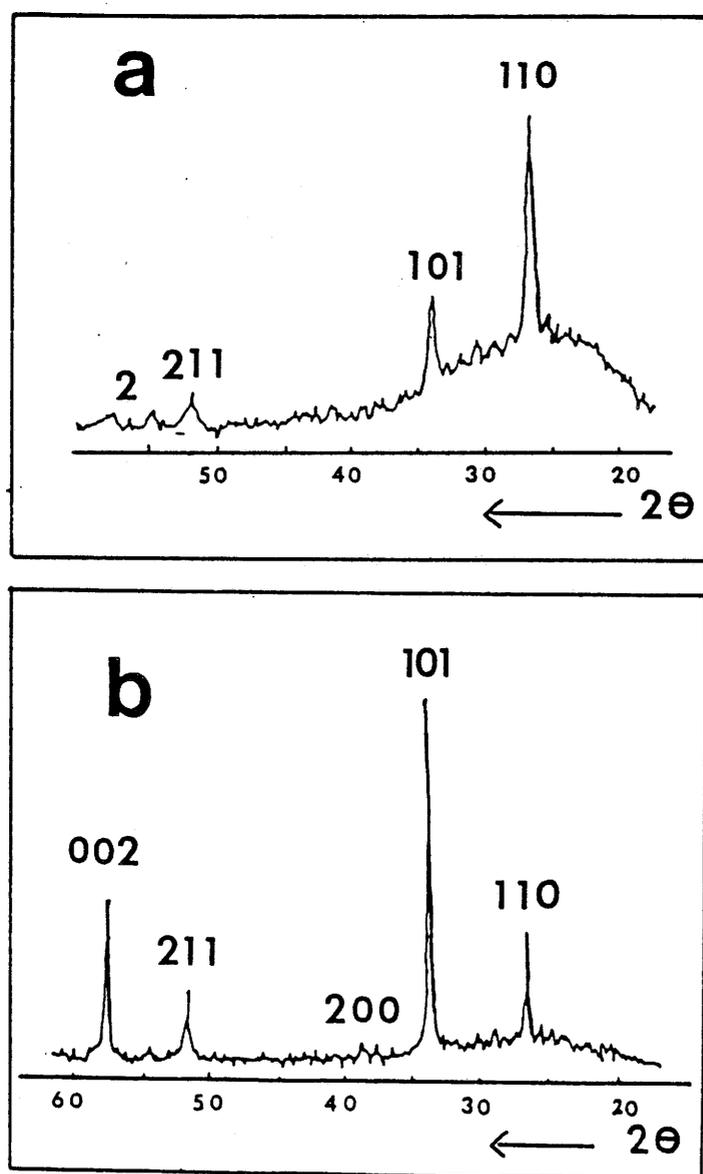


FIGURE 1 X-ray diagrams (Cu K α radiation) of SnO₂:F; a) $e = 2500 \text{ \AA}$; b) $e = 6100 \text{ \AA}$.

Two types of texture were observed by electron microscopy; spherical grains and columns. It is difficult to associate the shape of the grain with the crystallinity. In general, however, amorphous and thin films ($e < 2000 \text{ \AA}$) are granular when crystalline and thick films ($e > 2000 \text{ \AA}$) are composed of columns. The best electrical performances are obtained in the second case.

3.3. Optical properties

The optical properties were measured for three films deposited from a type II target. Transmittance (T) and reflectance (R) were recorded using a Beckman a DK-2A spectrophotometer from 400nm to 2500nm (Fig. 2).

The direct and indirect optical band gap are, respectively, 3.8 eV and 2.6 eV in agreement with the previous studies.

T_{\max} reaches about 90% at 500–700 nm, higher than that of films obtained by spray or CVD techniques. Indeed, with these methods it is more difficult to control the oxidation-reduction conditions, and very often traces of black SnO are obtained leading to a reduced transmission [1, 8]. In contrast, R is relatively low ($T_{2500\text{nm}} = 50\text{--}25\%$ for in-situ crystallized films; 16% for amorphous or ex situ crystallized films), and is approximately two times less than that of films prepared by spray [1].

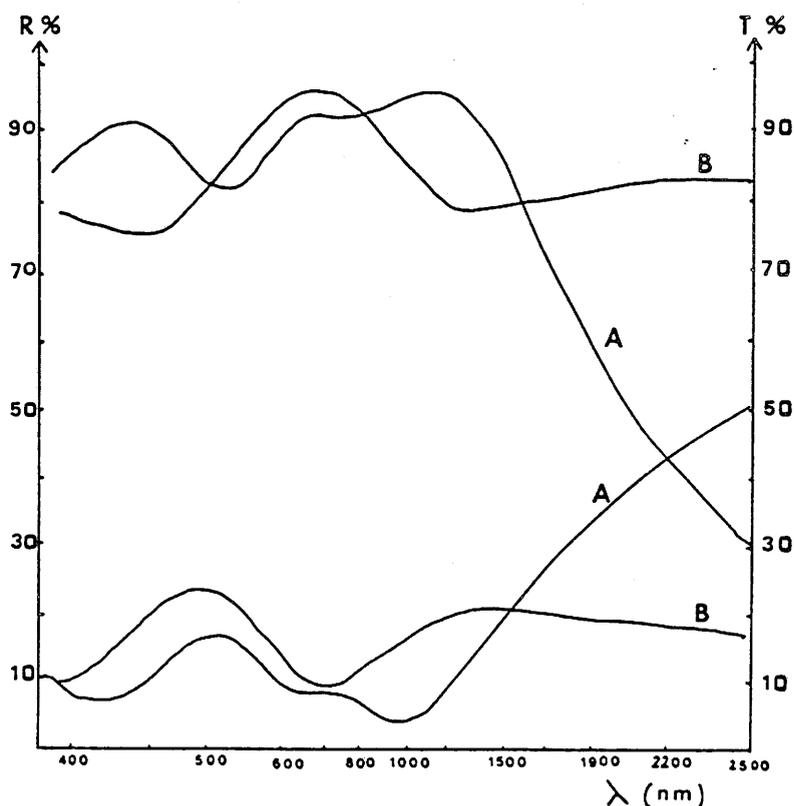


FIGURE 2 Transmittance and reflectance vs. wavelength for $\text{SnO}_2\text{:F}$ films obtained with a type II target (A crystallized, $e = 2000 \text{ \AA}$; B amorphous, $e = 3500 \text{ \AA}$).

3.4. Electrical Properties

From measurements at room temperature of the Hall constant and of the d.c. conductivity (four points method), the carrier concentration N , the carrier mobility μ , and the sheet resistance R_{\square} were measured.

The electrical properties obtained with the four types of target are shown in Table IV. The highest conductivity was obtained with a type II target. The corresponding sheet resistance is $R_{\square} = 25 \Omega/\square$, associated with a 90% transmission at 500–700 nm. This value can be compared to the best performance obtained with sprayed FTO films ($9.2 \Omega/\square$ with $T_{650\text{nm}} = 93\%$ [9]).

From Hall measurements on a freshly prepared film (target type II) we observed a number of carriers of $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ associated with a carrier mobility of $25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. These results are close to those obtained by spray deposition by Fantini and Torriani [7] ($n_{\text{H}} = 10^{18}\text{--}10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $\mu_{\text{H}} = 6\text{--}44 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). The number of carriers can be compared to the number of fluorine atoms ($2.05 \times 10^{21} \text{ at.cm}^{-3}$). Because of the inaccuracy of the RBS analysis one can conclude to a reasonable agreement.

3.5. Film Aging

After six months' aging, the previous sample had very different characteristics. Indeed n_{H} had decreased from 7×10^{20} to 10^{19} cm^{-3} and μ_{H} from 25 to $4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. A possible explanation could be the adsorption of oxygen at grain boundaries. This adsorption is particularly easy with films with a column type texture. Indeed, it is well known that tin dioxide is very sensitive to oxidizing or reducing species; this property is used in chemical sensors [10]. In the case of FTO films the following aging mechanism can be proposed. The oxygen from the surrounding atmosphere is physisorbed on the surface of the FTO grains. Free electrons could then react to form superoxide ions as follows:



This reaction would lead to a lowering of the number of free carriers and also to a decrease of the mobility, especially at the grain boundaries.

To verify the previous hypothesis, an aged sample was treated for two hours at room temperature under an argon-fluorine atmosphere (Ar 90%, F₂ 10%). The

TABLE IV
Optimized resistivity of FTO films obtained with various targets.

Target types	ρ $\Omega \text{ cm}$	R_{\square} Ω
I	2×10^{-1}	700
II	5×10^{-4}	25
III	10^{-3}	40
IV	5×10^{-3}	200

resistivity immediately decreased probably due to a reinjection of electrons into the semiconductor conduction band following the reaction:



4. CONCLUSION

In this work we have demonstrated that RF sputtering from fluorine-containing targets can be used to produce FTO films with optical and electrical performances comparable to those of films produced by spray or CVD techniques. However, the preferential etching of fluorine ions leads to a rapid evolution of the composition of the surface of the target. This behavior makes the reproducibility of the films difficult. In addition, the texture of crystalline films made of columns permits the penetration of atmospheric oxygen in the bulk of the films leading to the formation of peroxide ions, thereby lowering the number of free electrons. The consequence is a rapid aging of the films.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to GRL (Elf-Aquitaine) for financial support. We thank Dr. R. Panaras (GRL), Dr. J.P. Couput (GRL), Pr. J.B. Goodenough and Dr. R. Castellano for their interest in the subject.

REFERENCES

1. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
2. A. Bhardwaj, B.K. Gupta, A. Raza, A.K. Sharma and O.P. Agnihotri, *Solar Cells* (1981–1982) 39.
3. A.K. Saxena, R. Thangaraj, S.P. Singh and O.P. Agnihotri, *Thin Solids Films*, 131 (1985) 121.
4. E. Leja, J. Korecki, K. Krop and K. Toll, *Thin Solids Films*, 59 (1979) 147.
5. C.M. Lampert, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 612.
6. L.C. Feldman and S.T. Picraux in "Ion beam handbook for material analysis", eds. J.W. Mayer and E. Rimini, Academic Press, New York (1977) 166–9.
7. M. Fantini and I. Torriani, *Thin Solids Films*, 138 (1986) 255.
8. A.K. Saxena, R. Thangaraj, S.P. Singh and O.P. Agnihotri, *Thin Solids Films*, 131 (1985) 121.
9. E. Shanti, A. Banerjee and K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 6243.
10. G. Heiland, *Sensors and Actuators*, 2 (1982) 343.

IV - 5 - MATÉRIAUX À BASE D' In_2O_3

IV - 5.1 ITO

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés optiques et électriques des films d'ITO. Ensuite, nous avons entrepris une étude plus fondamentale visant notamment à préciser :

- l'évolution de la largeur de bande interdite en fonction du taux de dopage des films,
- la nature des niveaux donneurs,
- si tous les niveaux donneurs ou une partie sont ionisés.

IV - 5.1.1 Elaboration des films

Les films ont été élaborés à partir d'une cible d'ITO de composition massique

90 % In_2O_3 - 10 % SnO_2

Les paramètres de dépôt pris en compte sont la puissance, la pression des gaz, la nature du plasma et la température du substrat.

IV - 5.1.2 Influence de la pression des gaz sur la vitesse de dépôt

La figure 3 représente la vitesse de dépôt en fonction de la pression des gaz dans l'enceinte. (plasma Argon pur, puissance 50 w).

Pour des pressions faibles, le rendement de pulvérisation est très bas puis il passe par un maximum entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $7 \cdot 10^{-3}$ mb. Pour des pressions plus élevées, la vitesse de dépôt diminue. Cela s'explique par un accroissement des chocs des atomes pulvérisés avec les ions Ar^+ du plasma.

IV - 5.1.3 Influence de la puissance sur la vitesse de dépôt

La figure 4 représente la vitesse de dépôt en fonction de la puissance ; la pression dans l'enceinte est de $5 \cdot 10^{-3}$ mb pour un plasma d'Argon pur.

Lorsque la puissance augmente, on observe un accroissement de la vitesse de dépôt. Il faut noter cependant qu'à épaisseur constante, les meilleures propriétés optiques et électriques sont obtenues pour les couches déposées à 50 w.

Vitesse de dépôt $v(\text{\AA}/\text{mn})$

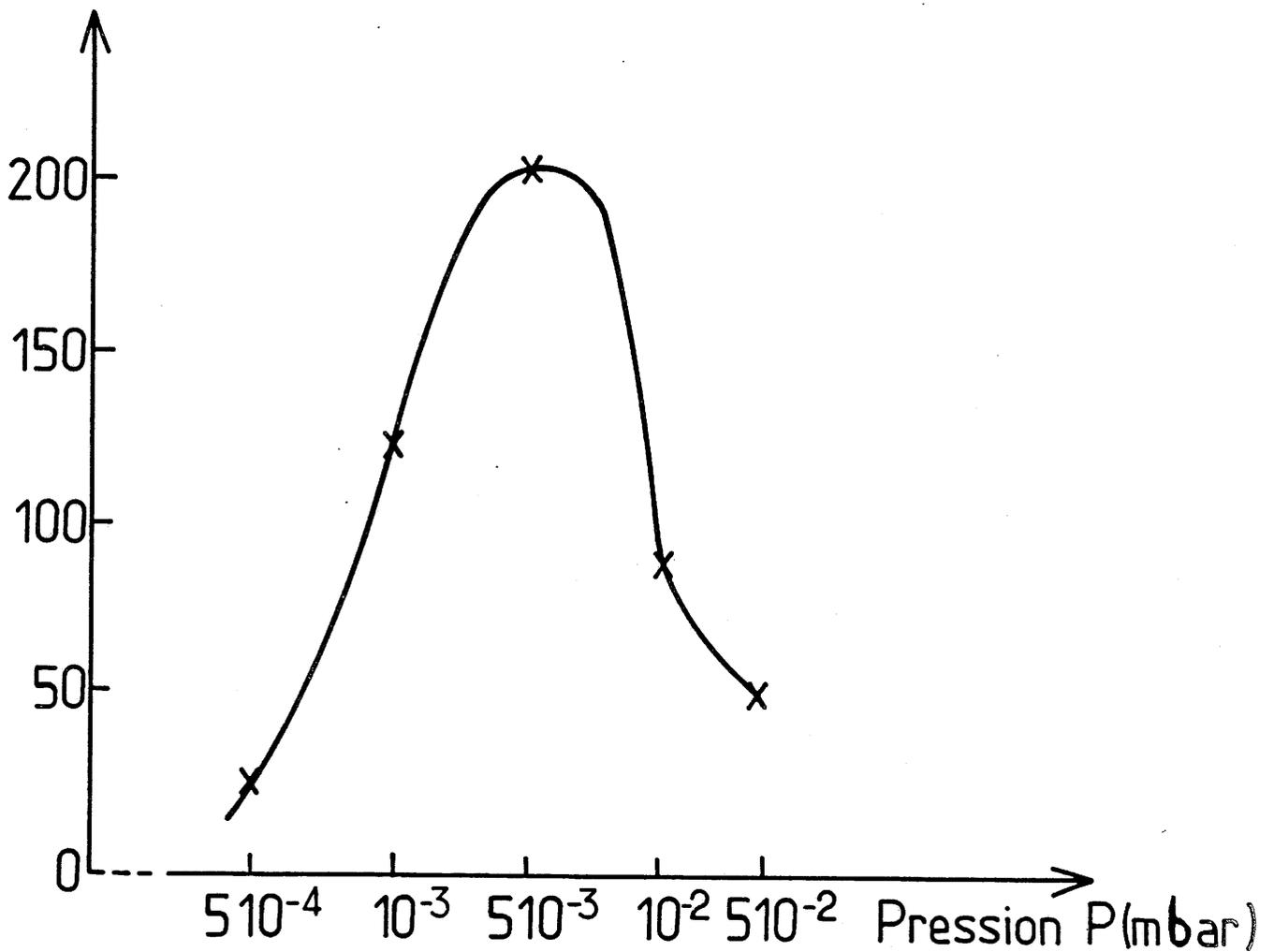


FIG IV - 3 : Evolution de la vitesse de dépôt des films d'ITO en fonction de la pression des gaz dans l'enceinte

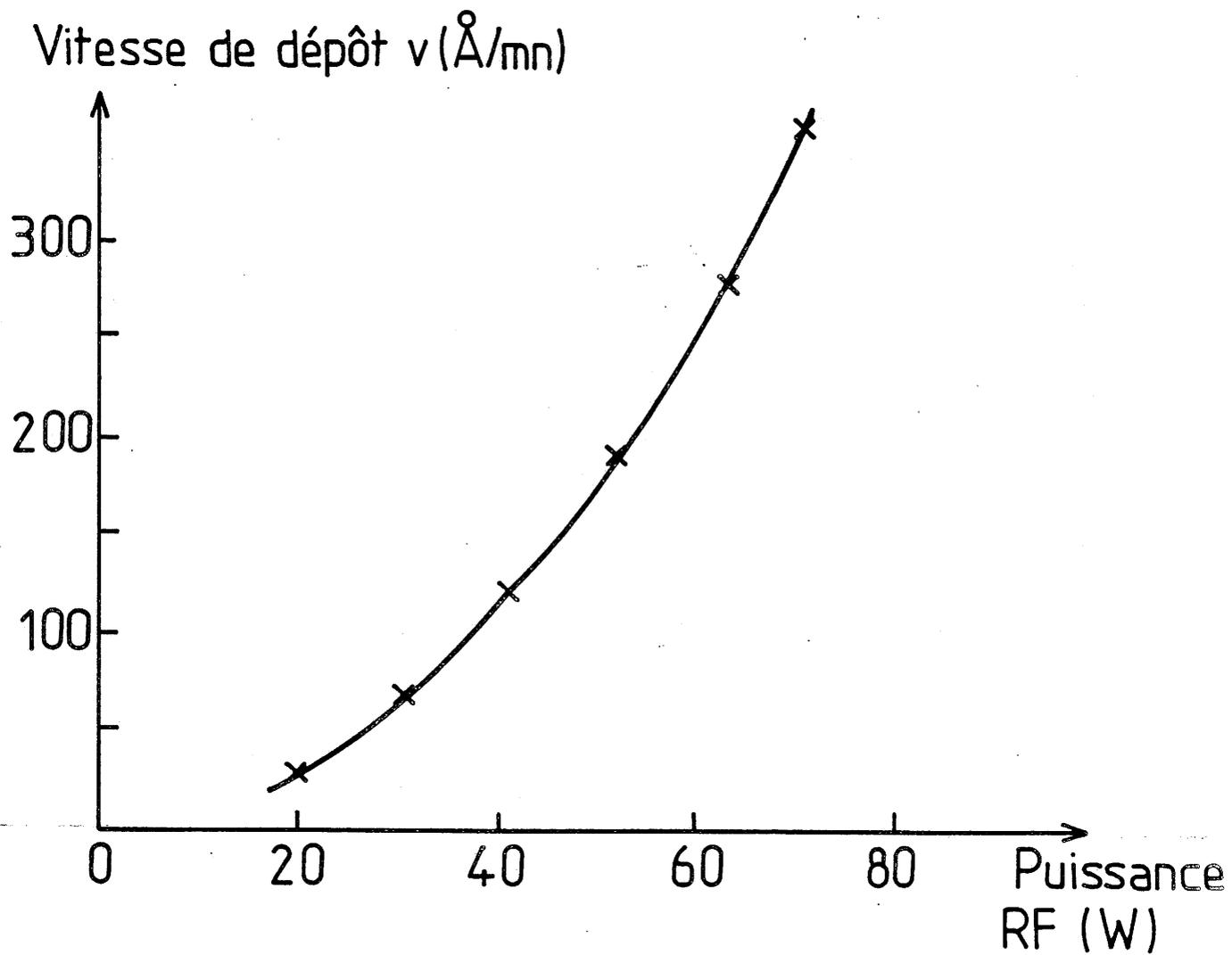


FIG IV - 4 : Influence de la puissance sur la vitesse de dépôt

IV - 5.1.4 Influence de la température de substrat, du recuit, de la puissance et de la nature du plasma sur la cristallinité des films.

Le tableau 3 illustre l'influence de la température du substrat ou du recuit sur la cristallinité des films; Il permet également de voir l'influence de la puissance RF.

Puissance RF (W)	Température du substrat T_s (OC)	Recuit Température T_r (OC)	Etat Cristallin
25	ambiante	—	amorphe
50	ambiante	—	amorphe
60	ambiante	—	cristallisé
70	ambiante	—	cristallisé
50	380	—	cristallisé
50	550	—	cristallisé
25	ambiante	1 heure sous vide 10^{-5} mB à $T_r = 450$	cristallisé
50	ambiante	" "	cristallisé
70	ambiante	" "	cristallisé
25	ambiante	1 heure sous air à $T_r = 450$	cristallisé
50	ambiante	" "	cristallisé
70	ambiante	" "	cristallisé

TABLEAU IV-3
Influence de la température du substrat ou du recuit sur la cristallinité des films

Nous avons également étudié l'influence de la nature du plasma sur la cristallinité des films. Les spectres de diffraction X les plus représentatifs sont reportés de la figure 5 à la figure 12.

A l'exception des films obtenus à faible puissance (< 60 w), tous les films sont cristallisés avec la direction préférentielle $\langle 2, 2, 2 \rangle$.

Plus on apporte une énergie importante (chauffage ou/ett puissance RF), plus la cristallisation est marquée.

IV - 5.1.5 Remarques concernant les spectres de diffraction X

Alors que le diffractogramme de la poudre constituant la cible (figure 7), révèle la présence de Sn O₂, les diffractogrammes des couches minces ne présentent que les raies de la structure bixbyite.

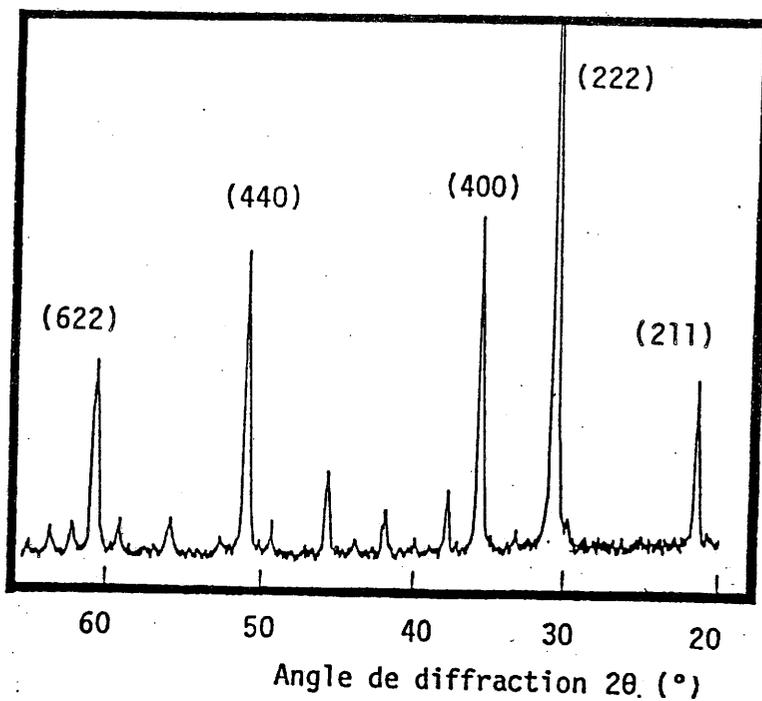


FIG. IV- 5 : Spectre de diffraction X d'une poudre de In_2O_3

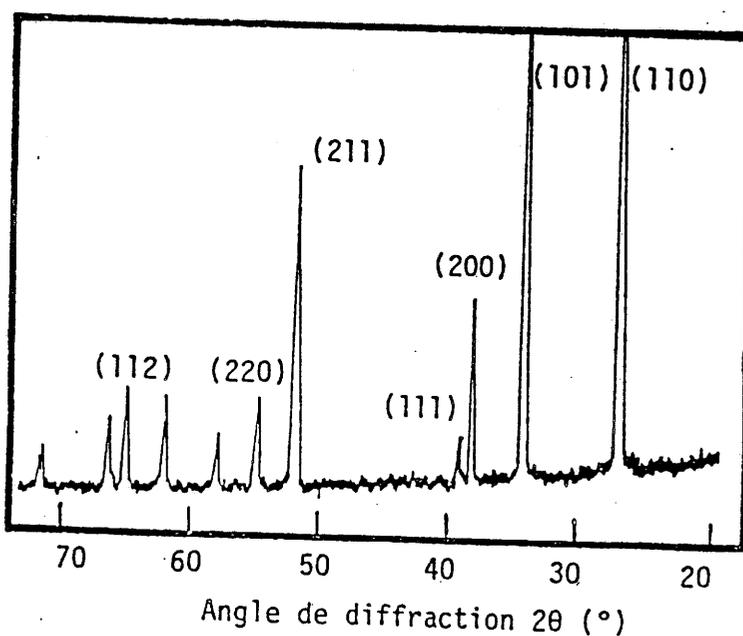


FIG. IV - 6 : Spectre de diffraction X d'une poudre de SnO_2

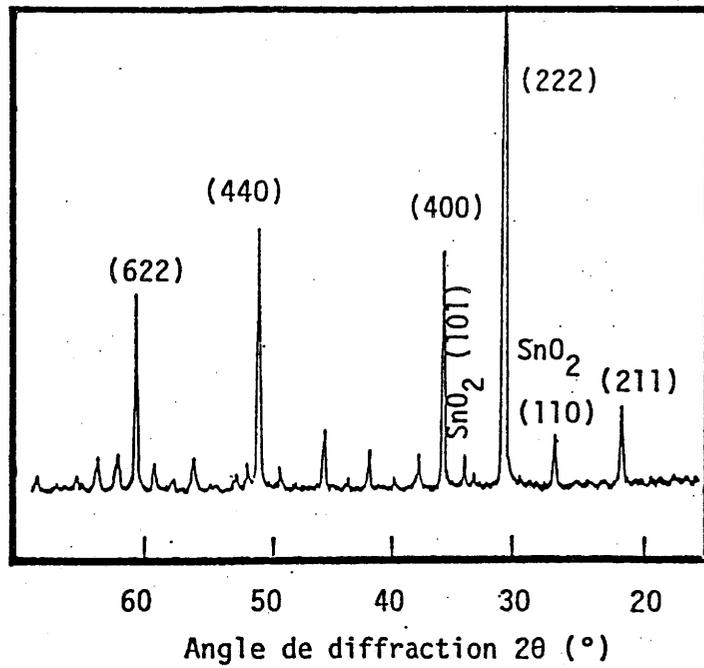


FIG. IV - 7 : Spectre de diffraction X de la poudre d'TTO constituant la cible

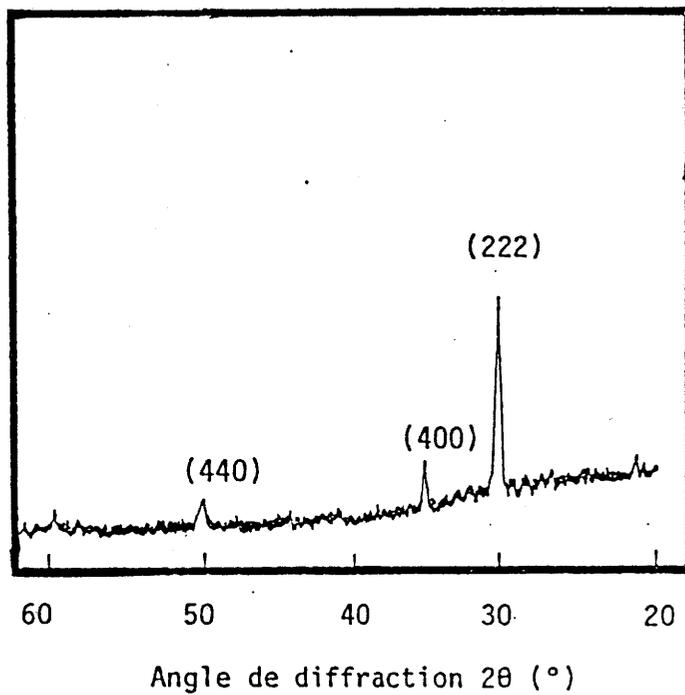


FIG. IV - 8 : Spectre de diffraction X d'un film d'TTO (60 W, T_s ambiante, plasma Ar pur = p. $5 \cdot 10^{-3}$ mb)

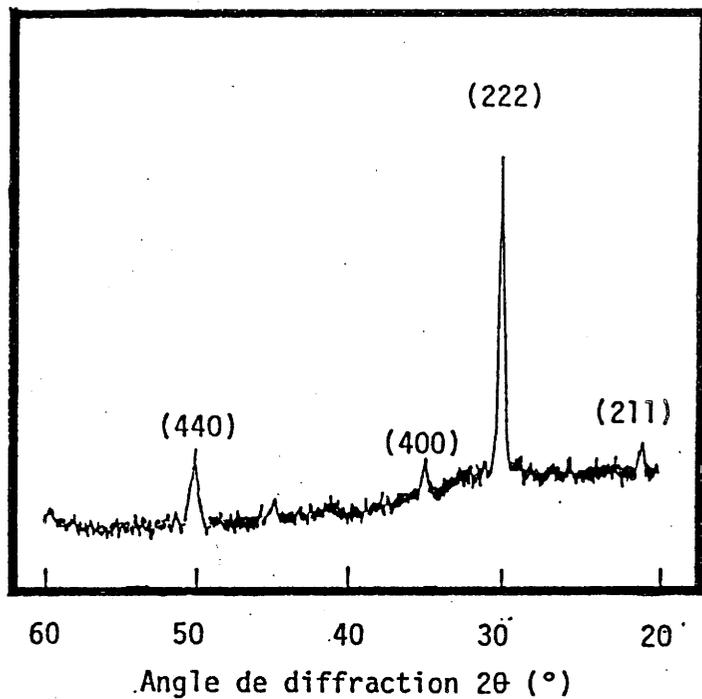


FIG. IV - 9 : Spectre de diffraction X d'un film d'ITO
(60 W, $T_S = 380^\circ \text{C}$, plasma (Ar - O₂ 5 %),
pression $5 \cdot 10^{-3} \text{ mb}$)

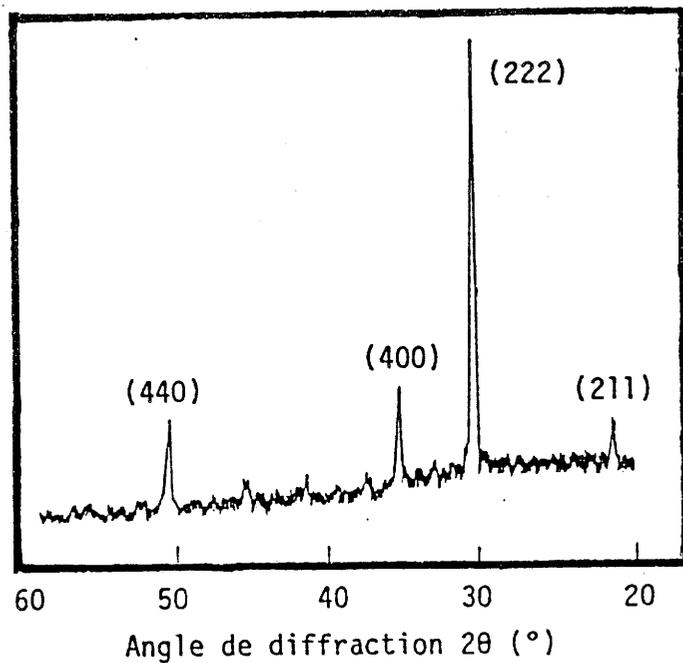


FIG. IV - 10 : Spectre de diffraction X d'un film d'ITO
(50 W, $T_S = 380^\circ \text{C}$ in situ, plasma Ar pur, pression
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ mb}$)

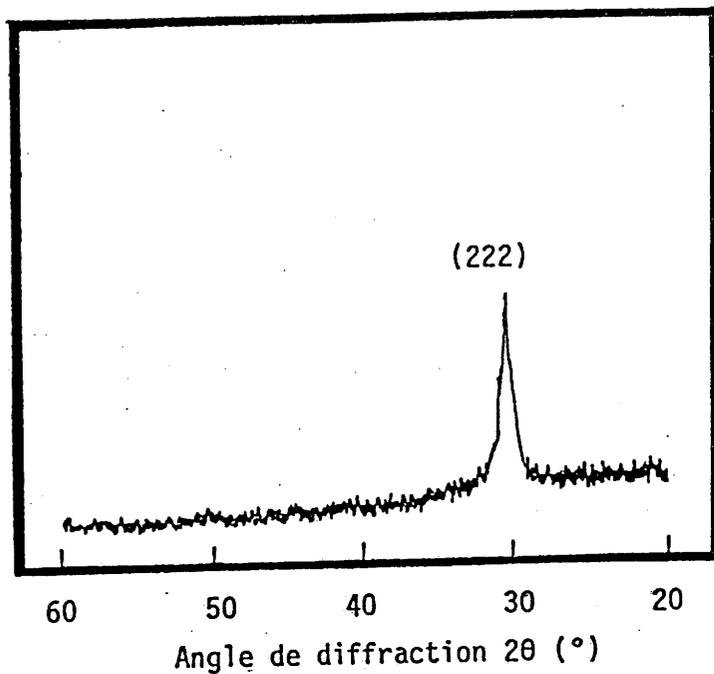


FIG. IV - 11 : Spectre de diffraction X d'un film d'TiO
(60 W, T_S ambiante, plasma Ar. O₂ 5 %, p : 510^{-3} mb)

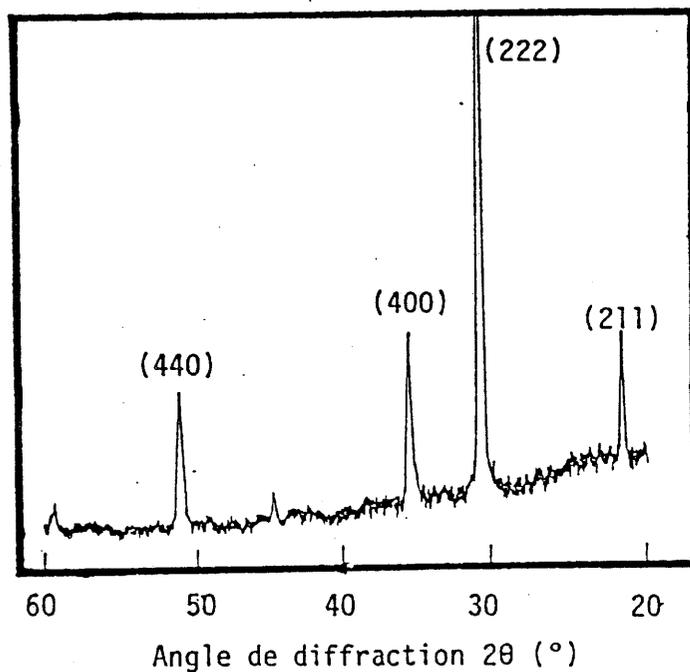


FIG. IV - 12 : Spectre de diffraction X d'un film d'TiO
(50 W, recuit 450 °, Ar. O₂ 5 % 510^{-3} mb)

A partir d'une cible biphasée, la pulvérisation cathodique permet apparemment d'obtenir une couche mince monophasée. Nous verrons dans le paragraphe sur l'analyse des couches que le taux d'étain qui est entré dans la structure In_2O_3 est très supérieur à ce qui rentre dans les monocristaux de structure bixbyite ($\sim 2\%$).

Une autre remarque importante est l'augmentation du paramètre de maille déduit des spectres X (Tableau 4). En effet les valeurs trouvées oscillent entre 10,1 et 10,41 Å. En règle générale, le paramètre de maille est supérieur à celui de In_2O_3 pur ($a = 10,12$ Å).

Ce phénomène ne peut s'expliquer que par la présence d'étain + 2. L'électronégativité de l'étain légèrement plus élevée que celle de l'indium pourrait expliquer l'existence de niveaux donneurs " $\text{Sn}^{2+} - \text{O}$ " et a fortiori " $\text{Sn}^{2+} - \square$ " non ionisés.

Puissance RF (W)	Température du substrat T_s (°C)	plasma	Raie (222) $2\theta_{222}$ (°)	Paramètre de maille a (Å)
50	ambiante		29.75	10.39
70	ambiante	Ar pur	30.000	10.31
50	380		30.40	10.17
50	450		30.48	10.15
50	ambiante		30.00	10.31
70	ambiante	Ar : 95 %	30.37	10.19
50	450	O_2 : 5 %	30.30	10.21

TABLEAU IV 4
Evolution du paramètre de maille en fonction
des conditions de dépôt

Ces niveaux pourraient être situés dans les queues de bande, loin des bords de bande de conduction.

IV - 5.1.6 Composition des films

Les films analysés sont réalisés dans les conditions suivantes

puissance : 50 w

plasma : Ar pur

Pression : $5 \cdot 10^{-3}$ mb.

L'identification des éléments et la stœchiométrie des couches ont été obtenues à partir des spectres RBS (figure 13) et en utilisant des étalons internes à l'aide des spectres Auger. (figure 14). La proximité des éléments indium et étain entraîne un recouvrement complet et inévitable des pics RBS relatifs à ces deux éléments. La résolution insuffisante du détecteur (≈ 15 keV) implique qu'il y aura recouvrement quelle que soit l'épaisseur choisie. Néanmoins nous avons dosé le rapport atomique $\frac{[O]}{[In + Sn]}$. Quelle que soit l'épaisseur des films étudiés (2500 à 4000 Å), il reste toujours voisin de 1,5. Pour doser l'indium et l'étain, nous avons eu recours à la microsonde de Castaing (figure 15).

Les informations fournies par les trois techniques d'analyse sont rassemblées dans le tableau 5. Les fluctuations de composition inhérentes aux différentes conditions de dépôt sont prises en compte : les valeurs mentionnées dans le tableau 5 sont des valeurs moyennes. On peut déduire des valeurs du rapport indium/étain que les films sont moins riches en oxyde d'étain que la cible de départ. La composition de cette dernière est définie dans le tableau 6.

IV - 5.1.7 Propriétés électriques des films

Les résultats les plus représentatifs des mesures électriques sont reportés dans le tableau 7.

Les mesures d'effet Hall mettent en évidence une conductivité électronique de type n. Le nombre de porteurs est beaucoup moins important pour les films réalisés à partir d'un plasma Ar (95 %) - O₂ (5 %).

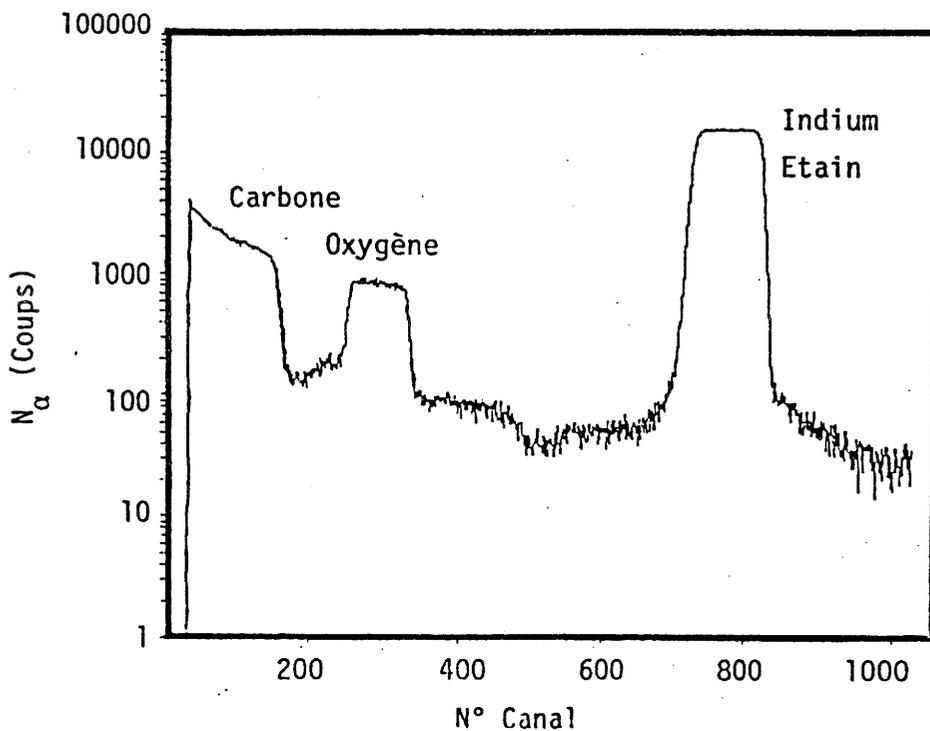


FIG. IV - 13 : Spectre RBS d'un film mince d'ITO (épaisseur 2500 Å)

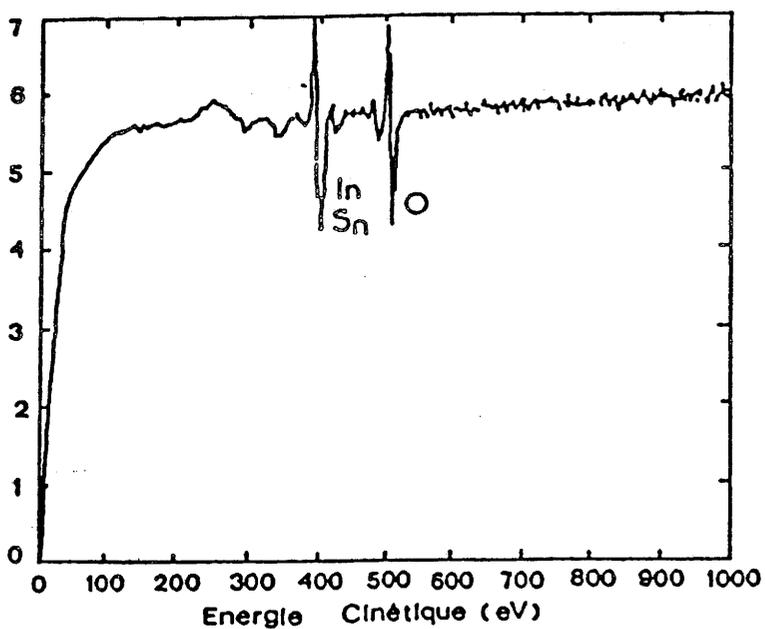


FIG. IV - 14 : Spectre d'émission Anger d'une couche mince d'I.T.O.

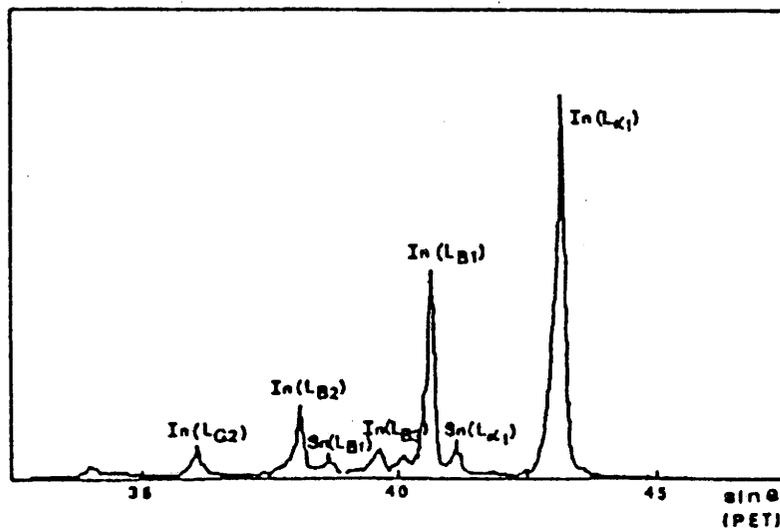


FIG. IV - 15 : Spectre d'émission x d'une couche mince d'ITO

ITO	In/Sn	O/In	O/Sn
CIBLE	9,8	1,7	16,66
FILM	15 ± 1	1,6 ± 0,1	23 ± 2

TABLEAU IV - 5
Composition des films (% atomique)

	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (ou moéculaire) (%)
In ₂ O ₃	90	83.01
SnO ₂	10	16.99
In	74.44	35.62
Sn	7.88	3.65
O	17.68	60.73

TABLEAU IV - 6
Composition théorique de la cible d'TTO

Conditions de dépôt (P = 50 W, p = 5.10 ⁻³ mb)	Epaisseur e (Å)	R □ Ω/□	Comportement	Résistivité ρ(Ω cm*)	Concentration des porteurs N (cm ³)	Mobilité de HALL μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Ar ; T _s ~ 80 °C	2000	50	métallique	10 ⁻³	4 10 ²⁰	16
Ar ; T _s = 380°C	2000	40 14	(S.C. dégénéré)	8 10 ⁻⁴	3 10 ²⁰	29
Ar ; T _s = 550°C	2100	25		310 ⁻⁴	5,5 10 ²⁰	38
Ar ; recuit sous vide à 450°C	1950			510 ⁻⁴	5,2 10 ²⁰	24
Ar (95 %) +O ₂ (5%) ; T _s = 80°C	1750	70		Semi-conducteur	1,210 ⁻³	3 10 ¹⁹

TABLEAU IV - 7

Résultats les plus représentatifs des mesures électriques

Ces films présentent d'ailleurs un comportement de type semiconducteur, alors que les autres présentent une conductivité de type métallique. Il semble qu'un nombre de porteurs de 10¹⁹e⁻ /cm³ ne suffit pas à obtenir une dégénérescence des états. Les niveaux donneurs sont localisés sous le bas de la bande de conduction et la mobilité des électrons est faible.

Les plasmas Argon pur ou Argon-hydrogène favorisent la création de niveaux donneurs de type "Sn²⁺ - Vo" et même "In⁺ -Vo". Le nombre de porteurs devient alors supérieur à 10²⁰ e⁻/cm³. Le niveau de Fermi se trouve alors situé au dessus du bas de la bande de conduction. Les électrons sont délocalisés, leur mobilité est donc considérablement accrue. La conductivité est de type métallique.

Cependant la mobilité des porteurs dans les couches minces reste relativement faible (38 cm² V s⁻¹) comparée à celle obtenue dans les monocristaux d'ITO (200 cm² V⁻¹ s⁻¹). Cela s'explique par les barrières de potentiel que doivent franchir les électrons aux joints de grains. En effet, les couches minces sur substrat chauffé sont des matériaux polycristallins dont la taille et la forme des cristallites varient suivant les conditions de dépôt (chapitre II).

Le nombre de porteurs de $4.10^{20} \text{ cm}^{-3}$ obtenu pour les films de composition équivalente à celle des films analysés chimiquement, montre que tous les niveaux donneurs ne sont pas ionisés. En effet le tableau 5 permet de calculer qu'il existe environ 4.10^{21} niveaux donneurs par cm^3 .

Nous avons également observé pour les films d'ITO que, lorsque le nombre de porteurs devient supérieur à $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, leur mobilité diminue (dans ce cas, tous les niveaux "Sn²⁺ - Vo" sont ionisés, et il existe aussi des niveaux "In⁺¹ - Vo" ionisés). La formule générale de Brooks Herring rend compte de ce phénomène. En effet, dans le régime de température où la mobilité est limitée par l'interaction avec les impuretés ionisées, celle-ci est la forme :

$$\mu_I = \frac{64 \pi^{1/2} \epsilon_0^2 \epsilon^2 (2 K_B T)^{3/2}}{9^3 m^*^{1/2} \sum Z_I^2 N_I} \left[\text{Ln} \frac{24 m^* \epsilon_0 \epsilon k_B^2 T^2}{9^2 \hbar^2 n} \right]^{-1}$$

N_I désigne la concentration des impuretés chargées (donneur et accepteur) et Z_I leur charge effective par rapport au réseau.

n est la concentration de porteurs libres, électrons ou trous.

IV - 5.1.8 Propriétés optiques des films

Rappelons que les spectres de transmission et de réflexion sont enregistrés entre 200 nm et 2,5 μm .

La région 200-400 nm permet de déterminer la largeur de bande interdite. La région 400-750 nm permet d'évaluer la transparence dans le visible et enfin, la zone 0,75 - 2,5 μm donne la réflectivité dans l'infrarouge.

Les spectres présentent des interférences dans le domaine du visible dues à des réflexions multiples dans l'épaisseur de la couche. Ces interférences permettent de déterminer l'épaisseur de la couche.

La transmission moyenne des films dans le visible est d'environ 80 %. Elle résulte de transitions électroniques de la bande de valence à la bande

de conduction. Les films les mieux cristallisés présentent une transmission moyenne supérieure à 90 %. Le gap optique peut être déterminé à partir des spectres de transmission comme cela est décrit en annexe I.

Nous avons constaté que le gap optique des matériaux non dopé était inférieur de 0,1 à 0,2 eV à celui des matériaux fortement dégénérés. En effet, compte tenu de la dégénérescence des films étudiés, $N > 10^{20} \text{ e}^-/\text{cm}^3$, les premiers niveaux électroniques de la bande de conduction sont occupés. Par conséquent, les transitions depuis le haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction ne se produisent pas. Seules peuvent avoir lieu des transitions mettant en jeu des photons d'énergie plus élevée. En supposant paraboliques les bords de bandes, la différence d'énergie entre le gap optique des matériaux fortement dopés et celui des matériaux non dopés s'exprime par la relation de Moss-Burnstein

$$\Delta E = E_g - E_{g_0} = \frac{h^2}{8m_{vc}} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3}$$

ou E_{g_0} représente le gap optique intrinsèque du matériau et E_g le gap optique du matériau dopé.

N est la concentration de porteurs.

Ce décalage mesure donc la position du niveau de Fermi E_F par rapport au minimum de la bande de conduction E_c .

m_{vc} désigne la masse réduite :

$$\frac{1}{m_{vc}} = \frac{1}{m_v + m_c}$$

où m_v et m_c sont respectivement les masses effectives des électrons de la bande de valence et de la bande de conduction.

Sur la figure 16, nous avons représenté la variation du gap apparent E_g en fonction de $N^{2/3}$. La dépendance est linéaire. Par conséquent l'extrapolation à $N = 0$ conduit aux gaps intrinsèques.

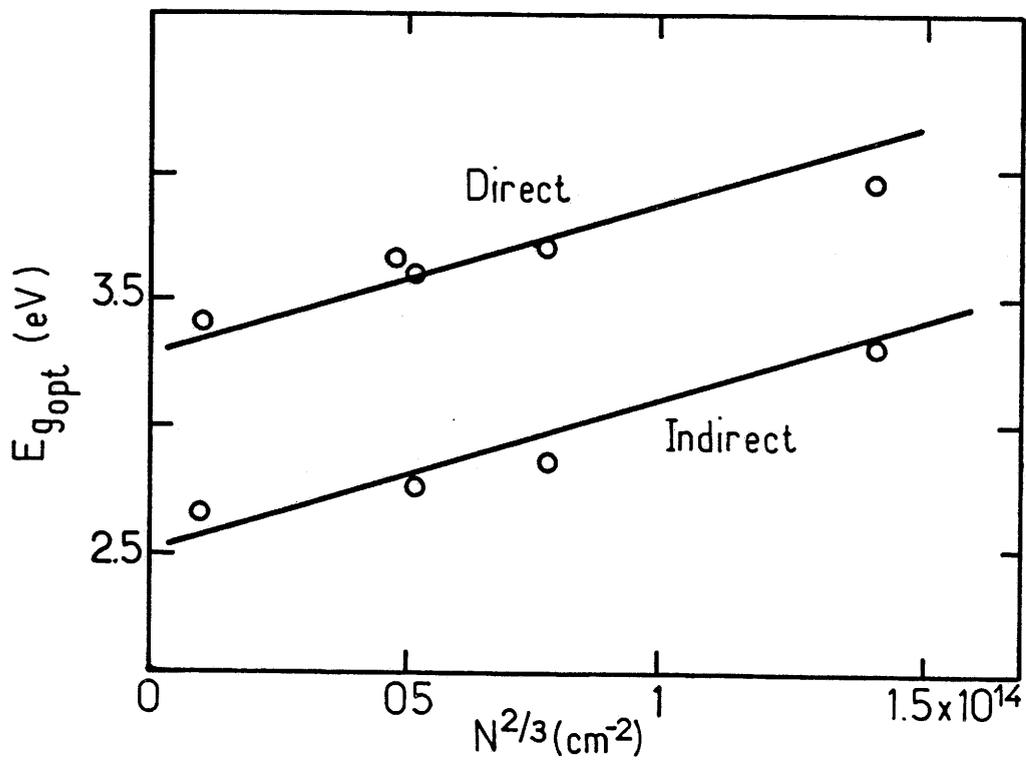


FIG. IV - 16 Variation des gaps optiques direct et indirect avec la concentration des porteurs

La transmission dans le proche I.R. décroît:

- soit lorsque la cristallinité des films augmente,
- soit lorsque les films sont très dopés.

Ce fait est attribué à l'absorption par les porteurs libres (résonance plasma). Ce phénomène peut se décrire par le modèle de Drude (Annexe I). Les mesures de réflectivité dans le proche infrarouge confirment les observations faites en transmission. Un exemple de spectre est donné à la figure 17.

Nous avons étudié l'influence du nombre de porteurs sur le spectre de réflectivité dans le proche infrarouge. Les spectres de réflexion sont donnés à la figure 18.

Nos résultats sont tout à fait en accord avec ce que prévoit le modèle de Drude. La réflectivité croît en effet lorsque le nombre de porteurs n augmente puisque la longueur d'onde plasma est proportionnelle à $n^{-1/2}$.

De la même manière nous avons étudié l'influence de la mobilité sur le spectre de réflexion. La figure 19 représente les spectres des films étudiés. Il semble que la longueur d'onde plasma ne soit pas modifiée ; la mobilité n'a effectivement un effet que sur la pente des courbes $R = f(\lambda)$.

Pour obtenir une réflectivité sélective il est donc nécessaire que les porteurs aient une mobilité élevée.

IV - 5.1.9 Conclusion

Cette étude a permis de montrer que le gap optique des semiconducteurs fortement dopés est supérieur à celui des matériaux non dopés. En effet, la dégénérescence des films étudiés entraîne l'occupation par les électrons des premiers niveaux de la bande de conduction. Par conséquent l'énergie nécessaire pour une transition depuis le haut de la bande de valence vers la bande de conduction est supérieure de 0,1 à 0,2 eV dans le cas des matériaux fortement dopés. Nous avons également montré que les niveaux

donneurs sont de type " $\text{Sn}^{2+} - \text{Vo}$ ". Environ 1/10 de ces niveaux sont ionisés pour la plupart des films étudiés (réalisés sous plasma d'argon pur).

Toutefois dans le cas de films très fortement dégénérés ($> 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) il existe également des niveaux donneurs " $\text{In}^{+1} - \text{Vo}$ " ionisés (" $\text{In}^{+1} - \text{Vo}$ " \rightarrow " $\text{In}^{+3} - \text{Vo}$ " + $2e^-$ dans le BC). Ces films n'ont cependant pas de bonnes propriétés optiques ; leur transmission dans le visible est en effet trop faible. La première publication suivante, illustre quelques uns des résultats originaux que nous venons de présenter.

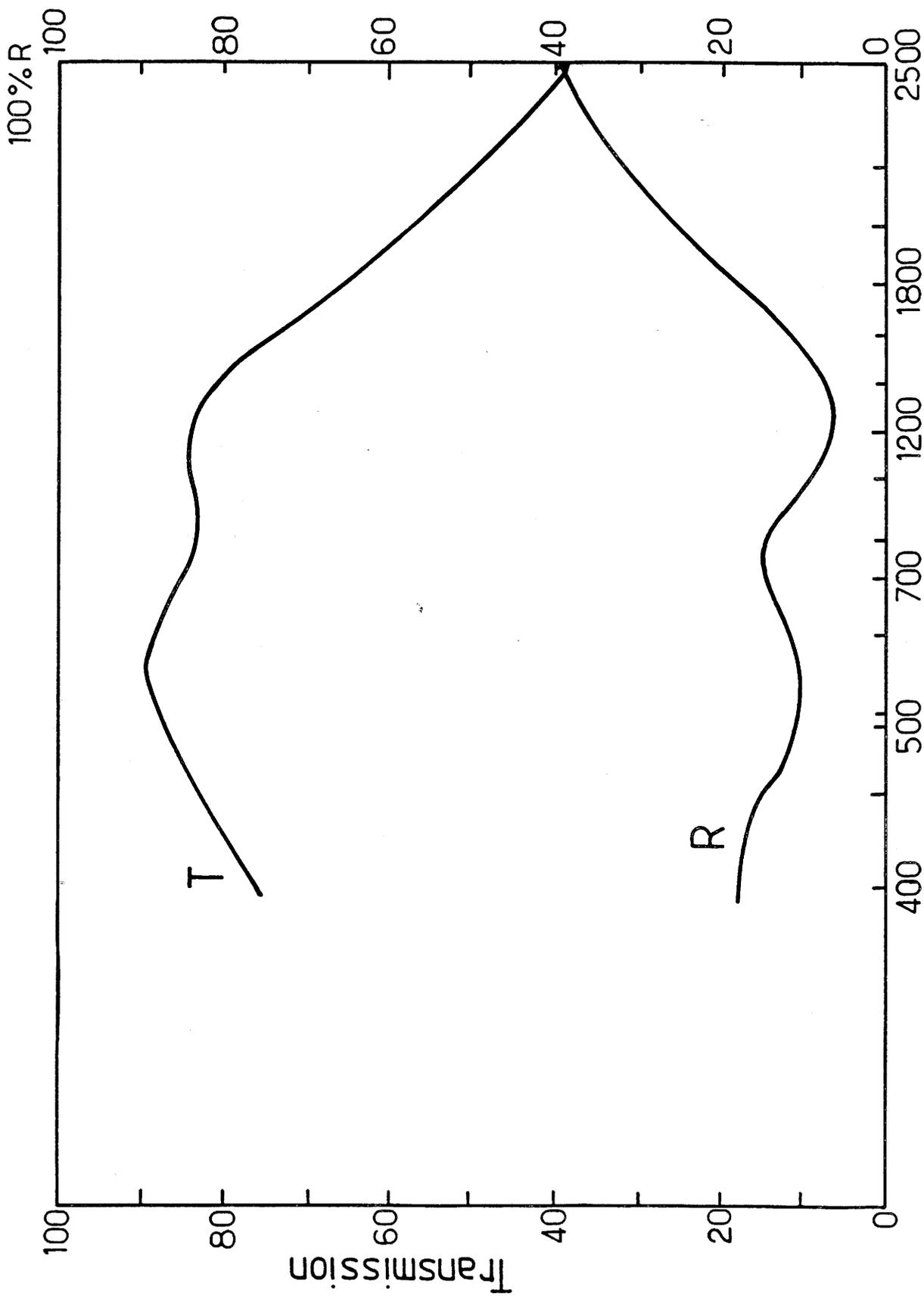


FIG. IV - 17 : Spectre de transmission et de réflexion des films d'ITO (Ar, P = 50 W, p = 5. 10⁻³ mb)

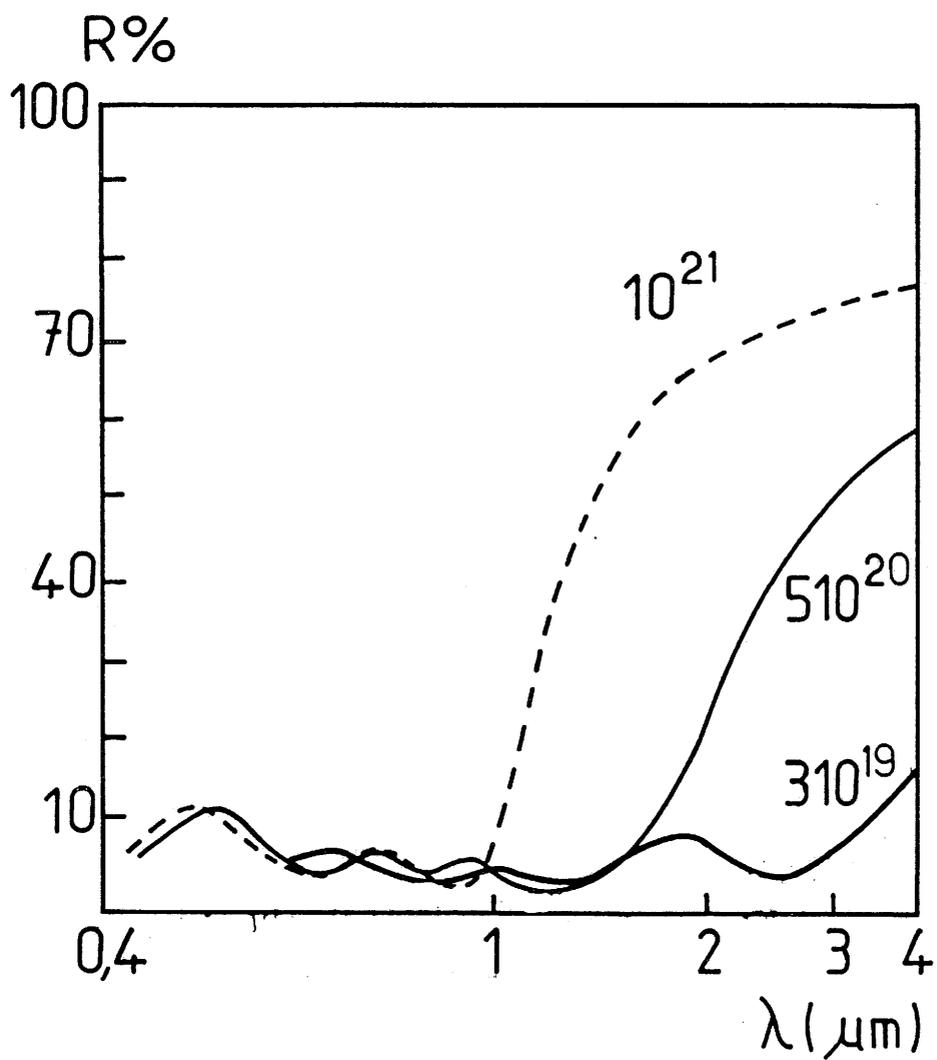


FIG. IV - 18 : $R = f(\lambda)$ en fonction de n (e^-/cm^3)
 ($e = 2000 \text{ \AA}$, $\mu \approx 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

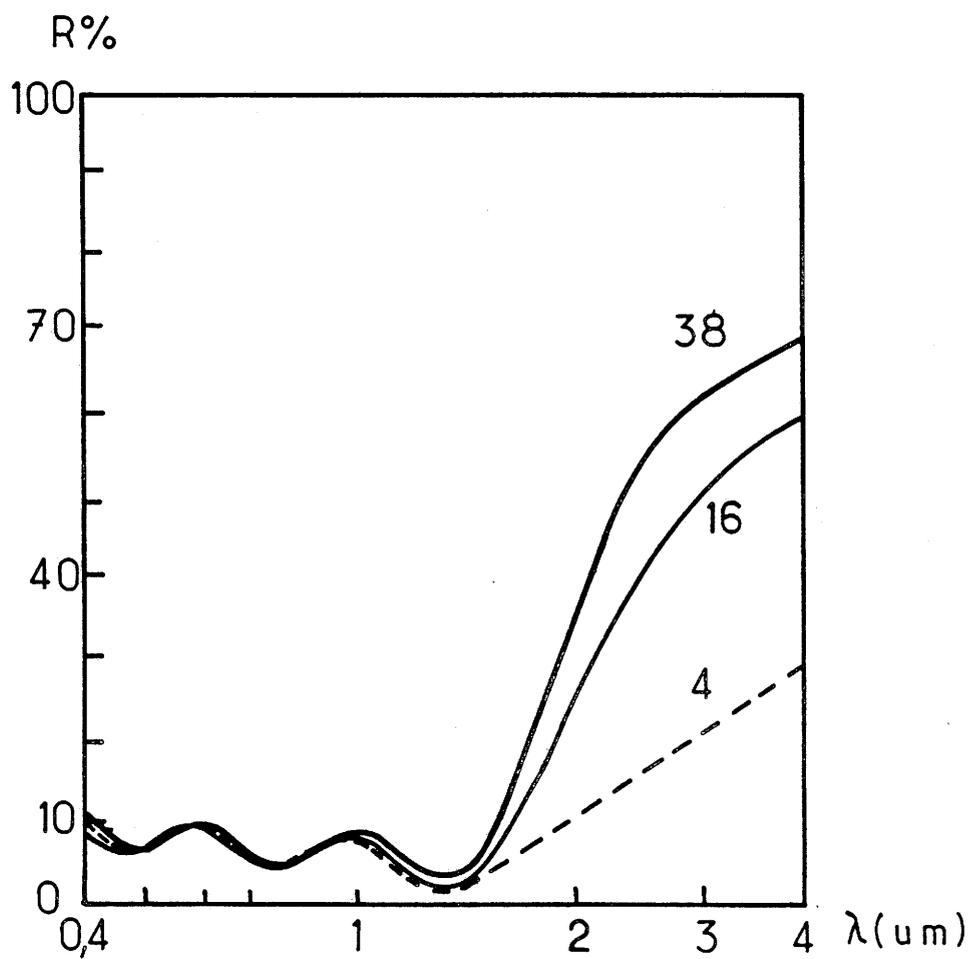


FIG. IV - 19 : $R = f(\lambda)$ en fonction de μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 ($e = 2000 \text{ \AA}$, $n \simeq 4 \cdot 10^{20} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$)

PUBLICATION

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF ITO THIN FILMS OBTAINED BY RF CATHODIC PULVERIZATION. STUDY OF SOLAR CELLS BASED ON SILICON/ (RF SPUTTERED) ITO JUNCTIONS

G. CAMPET*, C. GEOFFROY, S.J. WEN, J. PORTIER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS (LCS), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France.

P. KEOU, J. SALARDENNE

Laboratoire d'Etude des Matériaux pour la Microélectronique (LEMME), Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération—33405 Talence Cédex, France.

Z.W. SUN

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institut de Physique Appliquée, PHB Ecublens, CH-1015 Lausanne (Suisse)

(Received September 10, 1990; in final form November 6, 1990)

ITO (Indium Tin Oxide) thin films obtained by R.F. cathodic sputtering have been studied. The influence of thermal treatment on the electronic properties of the films has been particularly investigated. Electrical measurements were performed between 95 and 600 K. Free carriers concentration in the film were measured by Hall effect coefficient. Optical indices were determined by computer drawing of charts allowing to simplify Manificier method.

Finally study of SIS tunnel solar cells, based on Si/(RF sputtered) ITO junctions is presented.

I. INTRODUCTION

The possible use of ITO thin films in solar energy conversion cells is supported by the excellent properties of these films:

- Good visible light transmission
- Very good mechanical resistance, particularly an excellent adherence to the substrate.
- Excellent electrical conductivity.

Although a conversion rate of 18% was obtained by M.A. Green¹ with Si-Al photovoltaic cells (Schottky type) they turn out to be very fragile due to the very small thickness (<100 Å) of the metal film. Genis et al.² have proposed that a degenerated semi-conducting oxide film like ITO could advantageously replace a metallic thin film². The present manuscript analyzes the influence of thermal treatment on the electrical and optical properties of RF sputtered ITO films and corresponding Si-ITO solar cells.

*To whom correspondence should be addressed.

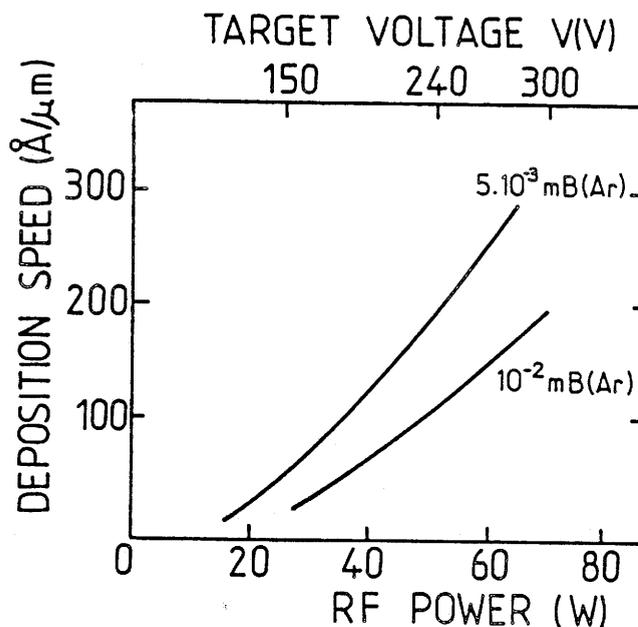


FIGURE 1 Deposition speed of ITO as a function of RF power.

II. FILM PREPARATION

ITO thin films were obtained by R.F. magnetron cathodic sputtering technique, using a ITO (90% In_2O_3 - 10% SnO_2) target ($P = 5\text{w}$, $p = 10^{-3}$ mb, $V = 240$ v). As expected, the deposition rate of ITO increases with RF power (Fig. 1). The rather low deposition rate at high pressure is explained by a decrease of the mean free path of pulverized atoms.

The different types of films investigated are listed in Table I.

TABLE I
Types of films investigated.

SAMPLE		Substrate temp	Plasma	Annealing process
				<ul style="list-style-type: none"> • time • température • pressure
A	A1	300 K	Ar	no
	A2	625 K	Ar	no
	A3	300 K	Ar	1h, 675k, 10^{-5} mB
	A4	300 K	Ar	1h, 675k, Air: 1B
AO	AO1	300 K	Ar + 2% O ₂	no
	AO2	625 K	Ar + 2% O ₂	no
	AO3	300 K	Ar + 2% O ₂	1h, 675k, 10^{-5} mB

III. ELECTRICAL PROPERTIES OF THE FILMS

Electrical properties have been studied under vacuum (10^{-5} mbar), either directly after film deposition, or after thermal treatment. Thermal treatment of the film at 675K under vacuum (10^{-5} mbar), followed by a slow progressive cooling, gives rise to well crystallized-conductive films.

III. 1. Temperature Dependence of Resistivity

Before annealing, thin films deposited at room temperature exhibit a decrease of the resistivity as the temperature increases. This decrease is particularly noticeable above 400 K (Fig. 2a). This strong variation of resistivity results from sample crystallisation (increase of carrier mobility).

A slow aging of the annealed films (when exposed to open air) is observed corresponding to a surface oxidation. Finally, annealing after aging results in a strong decrease of resistivity. Indeed, the resistivity drops from $1,15 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ for non-annealed A_1 films to a value of $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ for annealed A_3 films (Fig. 2b). Such a low value of resistivity is also obtained for A_2 films deposited on a heated substrate (625K).

On the other hand annealing the films in open air (A_4 sample) yields a much greater resistivity (Fig. 2b).

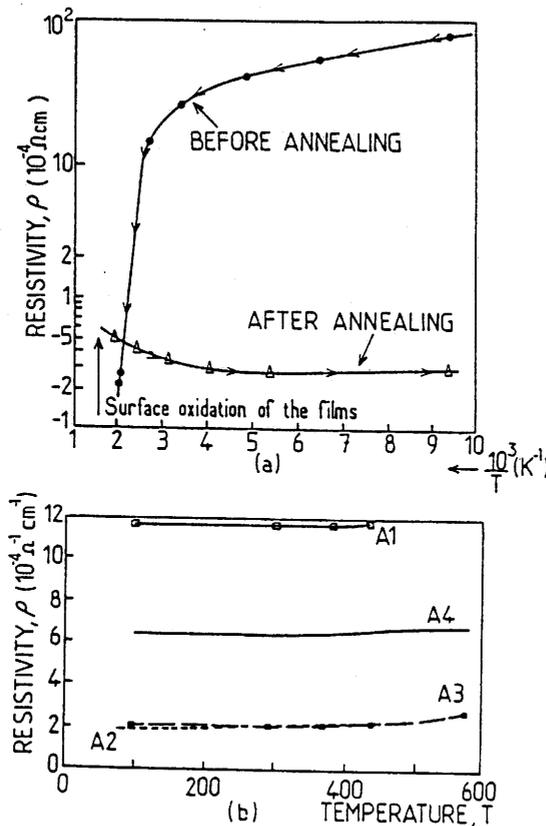


FIGURE 2 Variation of the resistivity as a function of temperature. (a): $\rho = f(10^3/T)$; (b): $\rho = f(T)$.

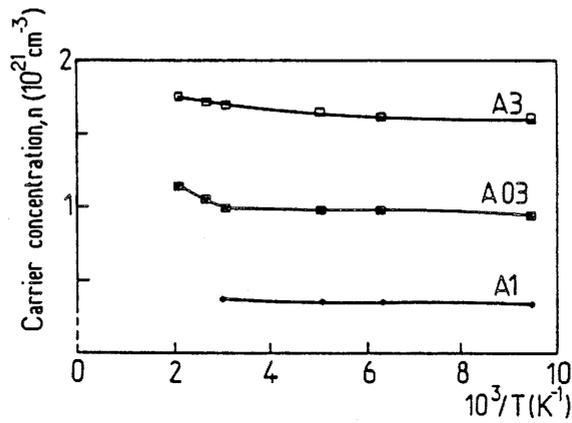


FIGURE 3 Variation of the carrier concentration as a function of temperature.

These phenomena give indirect but strong evidence that efficient n-type doping needs oxygen vacancies. For all films, resistivity versus temperature shows the expected metallic behaviour:

III. 2. Temperature Dependences of Free Carrier Concentration and Mobility

Hall Effect studies give evidence of n-type conductivity. During annealing, one observes a decrease of the R_H Hall coefficient and thus a strong increase of carriers concentration (Fig. 3). This likely corresponds to an increase of crystallinity: it would indeed lead to an increase of carriers by lowering the delocalization energy. However, as annealing occurs in vacuum, it would result in an increase of oxygen vacancies and thereby in an increase of the n-type conductivity. It is noteworthy to consider the very high doping rate obtained on type AO_3 film which have been prepared under $Ar + O_2$ reacting plasma and then annealed in vacuum.

Finally, there is no significant variation of carrier concentration and mobility with temperature as one would expect for a degenerate semiconductor (Figs. 3 and 4).

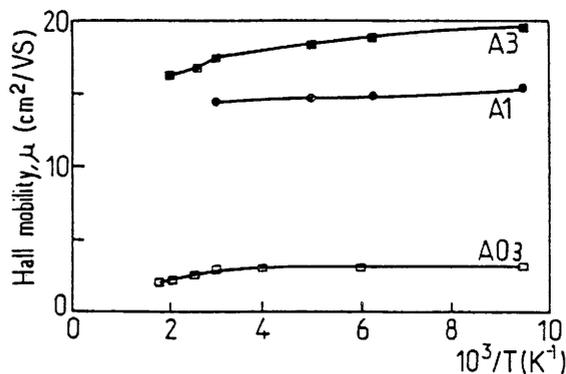


FIGURE 4 Variation of the Hall mobility as a function of temperature.

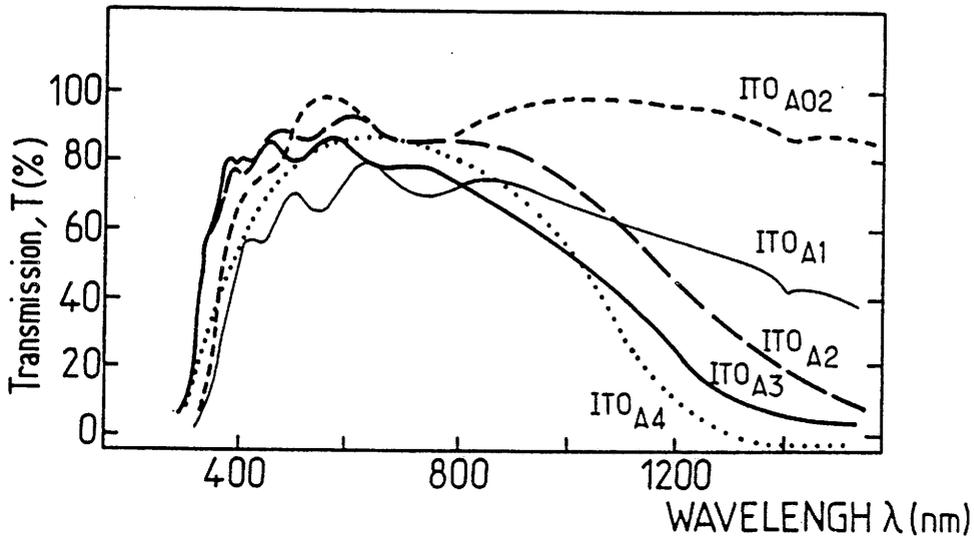


FIGURE 5 Transmission spectra of the films.

IV. OPTICAL PROPERTIES OF THE FILMS

IV. 1. Determination of the Real (n') and Imaginary (k) Part of the Refractive Index

Optical transmission spectra $T(\lambda)$ analysis enables one to determine the variations of the real part (n') and imaginary part (k) of the refractive index as a function of λ in the U.V.-I.R. range (Fig. 5).

Indeed, oscillations corresponding to interferences generally occur, resulting from reflection phenomena at film-glass and/or film-air interfaces. These oscillations can be used to determine the n' and k parameters using Manifacier's theory.

Several computer generated charts, shown in Figure 6, allow a simple determination of optical indices. Results given by this method are illustrated in Figure

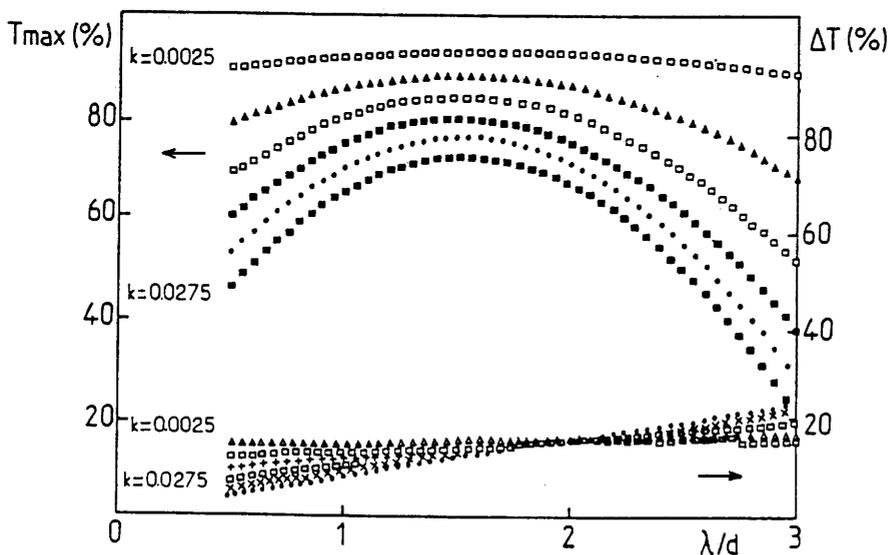


FIGURE 6 Theoretical curve $\Delta T = f(\lambda/d)$ and $T_{max} = f(\lambda/d)$.

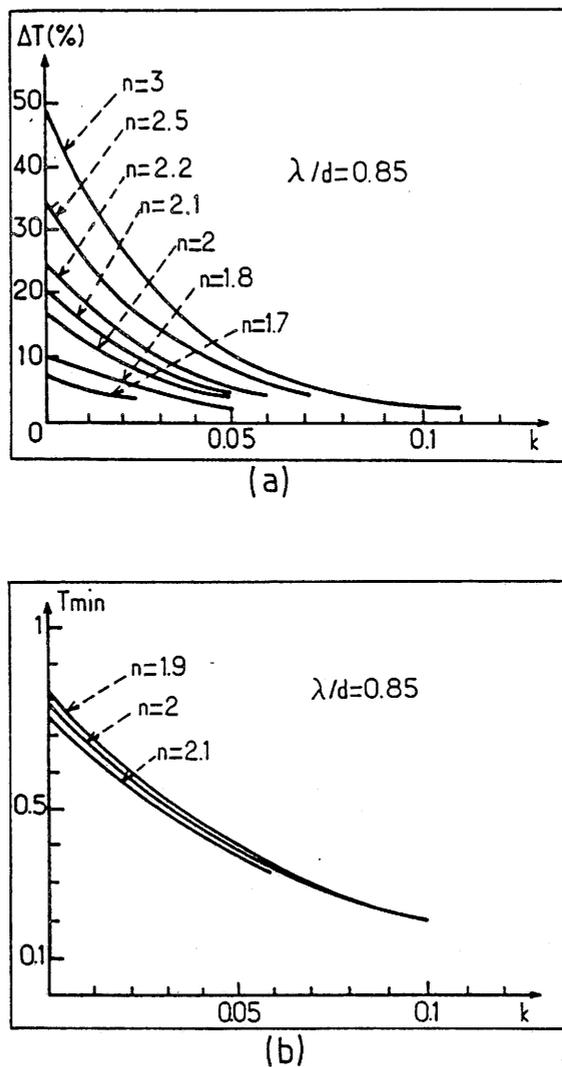


FIGURE 7 Theoretical curves $\Delta T = f(k)$, (a), and $T_{\min} = f(k)$, (b), for $n = c^e$ and $\lambda/d = c^e$.

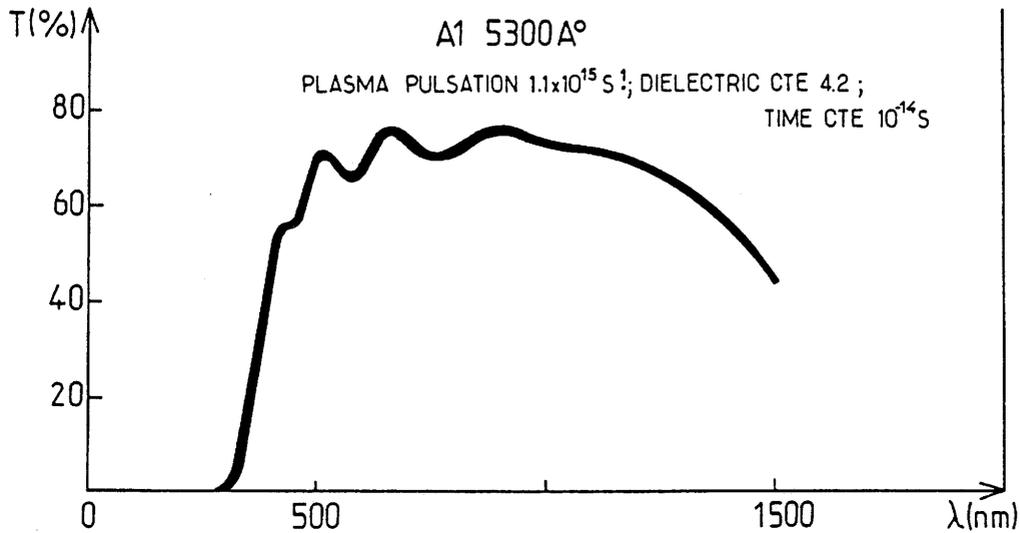
7 and are supported by the calculation of transmission $T(\lambda)$ of a type A_1 layer (Fig. 8) using the experimental n' and k values.

The $n' = f(\lambda)$ and $k = f(\lambda)$ curves in the visible light range in Figure 9 clearly show that the real part n' of the optical index is almost constant for all samples ($n \cong \sqrt{3.9}$). In all cases, the extinction index k remains much smaller than n' .

IV. 2. Influence of Plasma Oscillations on the Optical Transmission, in the near Infra Red Region: Determination of the Dielectric Constant (ϵ_x) and of the Plasma Pulsation (ω_p)

Transmission spectra obtained for type A films demonstrate a transmission in the visible larger than 8% and a strong decrease in the near infrared region (Fig. 5). We have interpreted optical phenomena in this region, with the help of classical Drude model.

According to this model, a metal can be considered as a set of N fixed ions and n free electrons (plasma oscillations) of mass m^* . The energy transfer between the


 FIGURE 8 Theoretical curve $T = f(\lambda)$.

plasma and an electromagnetic wave can be electrically characterized by a complex dielectric constant, ε , such that:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau)} \quad [1]$$

where ω_p defined by

$$\omega_p^2 = ne^2/(\varepsilon_0 m^*) \quad [2]$$

is the resonance pulsation of plasma and τ is the carrier relaxation time (related to the mobility according to $\mu = e\tau/m^*$).

One can electrically characterize the plasma by considering the total current as a displacement current: $-i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E$. One deduces that the dielectric constant is:

$$\varepsilon = \varepsilon_x (1 - ne^2/[\varepsilon_0 \varepsilon_x m^* (\omega^2 + i\omega k)]) = (n' + ik)^2 \quad [3]$$

The influence of plasma oscillations on the optical transmission of ITO films is illustrated in Fig. 10.

Knowing the variation of n' and k versus λ (Fig. 9), one can deduce the dielectric constant ε_x of the material and the pulsation ω_p (Table II).

IV. 3. Influence of Doping on Band Structure

The first element to be considered in U.V. region is the band gap shift ($\Delta\zeta$) given by the Burstein–Moss theory. It is given in the quasi-free electron model by:

$$\Delta\zeta = (1/8)h^2(m_{vc}^*)^{-1}(3n/\pi)^{2/3}, \quad [4]$$

where:

$$m_{vc} = (1/m_c + 1/m_v)^{-1} \quad [5]$$

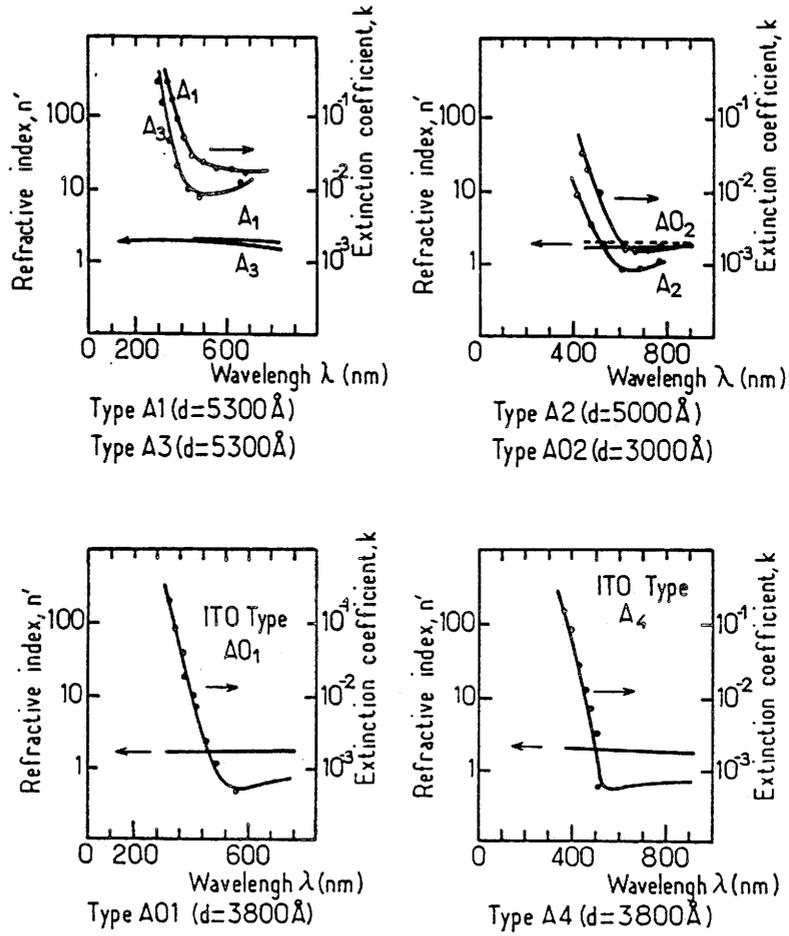


FIGURE 9 Wavelength dependence of the optical constants n' and k .

m_c and m_v are respectively the reduced effective mass in conduction and valence bands.

The observed values for $\Delta\zeta$ are smaller than the one predicted by the Burstein-Moss effect and corresponds to $1/m_{vc} < 1/m_c$. The value of m_{vc} obtained ($\approx 0,6 m_0$) leads to a negative value of m_v . This anomaly can be avoided³ by taking into

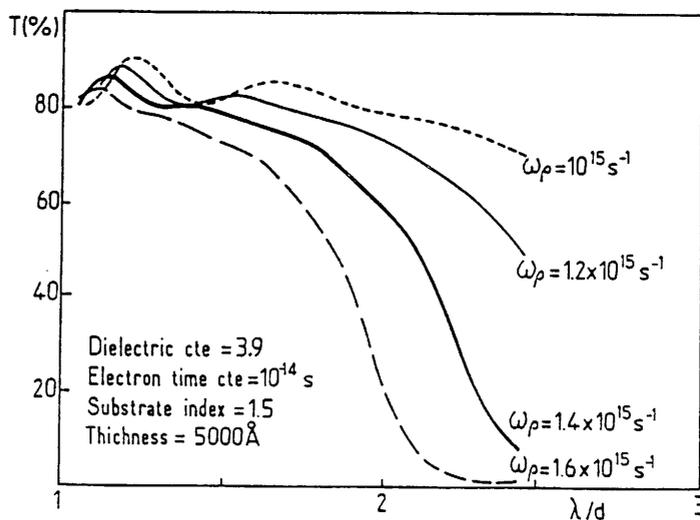


FIGURE 10 Influence of plasma oscillations on the optical properties of ITO films (theoretical curve).

TABLE II
Dielectric constant (ϵ_x) and pulsation (ω_p) of several films.

Film type	A1	A2	A3	AO1
ϵ_x	4,2	3,7	3,9	4,1
ω_p (s ⁻¹)	9,4.10 ¹⁴	1,2.10 ¹⁵	1,4.10 ¹⁵	6,8.10 ¹⁴

account the other effects which are responsible for a decrease of the absorption threshold. At first, what we may call electron-electron interactions increase with free carrier concentration. The resulting screening of the periodic potential lattice induces a significant decrease of the band gap width. Moreover, one must take into account electron-impurity interactions.

V. STUDY OF SIS (SEMICONDUCTOR-INSULATOR-SEMICONDUCTOR) TUNNEL SOLAR CELLS, BASED ON Si/(RF SPUTTERED) ITO JUNCTIONS

Because of their transparency, electrical conductivity and electron affinity⁴, A2-type ITO films were deposited onto p-Si((100) face), to fabricate SIS (Semiconductor/Insulator/Semiconductor: p-Si/SiO_x/ITO) tunnel-solar-cells (Fig. 11).

The ohmic back contact is assured by silver paste on p-Si; indeed, silver forms the ohmic contact on p-Si because of the alloying effects between Ag and SiO_x⁵.

Different etching processes of silicon surfaces have been used in order to minimize the influence of the interface states⁶. Thus, there is no Fermi level pinning effects observed, as shown in Table III.

The solar-to-electrical photoconversion efficiency of the p-Si/SiO_x/ITO (1000Å) cell is small ($\eta < 1\%$) because of the existence of a thick insulating interfacial layer of SiO_x⁶ ($d > 20\text{Å}$) which is inherent to the experimental conditions (Fig. 12).

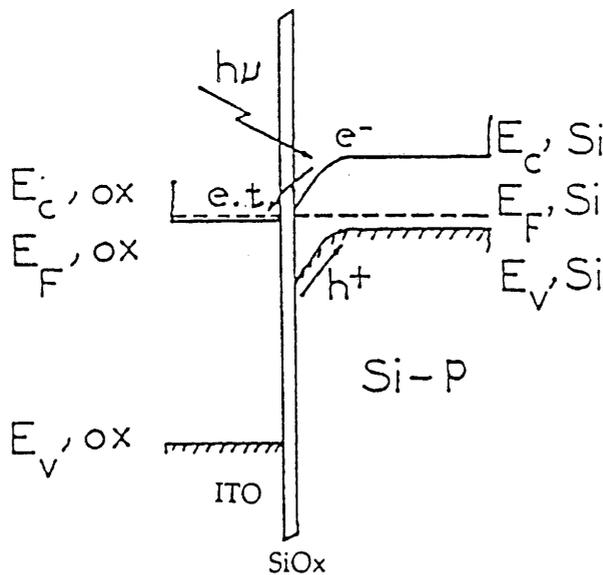


FIGURE 11 Energy band diagram of SIS solar cells.

TABLE III
The Schottky-barrier heights (ϕ_B) of the solar cells.

Cell	ϕ_B measured by transient photocurrent	ϕ_B calculated from the difference of E_F
Si-p/SiO _x /ITO	0.90 eV	0.93 eV

VI. CONCLUSION

Our work allowed us to optimize the preparation conditions of ITO thin films and obtain resistivities as low as $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ together with a transmission in the visible greater than 80% and with a strong reflectivity in the IR region.

Such an efficient n-type doping was reported elsewhere⁷; however, we have shown that oxygen vacancies are required. Indeed, the oxygen vacancies introduce donor centers which can be likened to electrons in cationic 5s orbitals; these donor energy states are located in the vicinity of the conduction band edge so that for high oxygen vacancy concentration ($\geq 10^{20} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$) the Fermi energy lies well above ($\sim \Delta\zeta$ eV) the conduction band edge. We attempted to theoretically account for the electrical and optical properties of the films. We observed that preparation conditions strongly affect the mobility. In particular one may notice that films prepared in oxidizing atmosphere, then annealed in vacuum, yield a weak mobility. Indeed ITO films prepared in oxidizing Ar - O₂ atmosphere would have a lower value of the oxygen vacancy concentration, and thereby a lower value of the Fermi

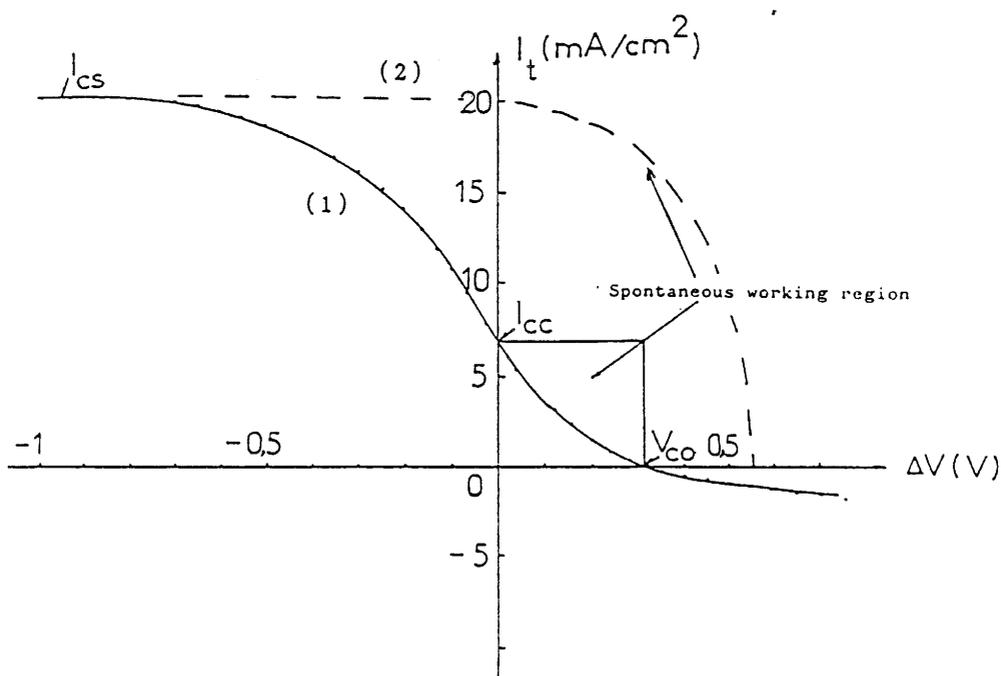


FIGURE 12 I-V Characteristics of the Si-p/SiO_x/ITO cells:
(1) Experimental curve
(2) Expected curve if $d_{\text{SiO}_x} < 20 \text{ \AA}$.

energy, than those deduced for films prepared in Ar atmosphere. Consequently the Fermi level would lie below the mobility edge for the former films only.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank Dr. R. Castellano, editor, Active and Passive Electronic Components, for very helpful discussions.

REFERENCES

1. M.A. Green et al., Proc. 14th Photov. Spec. Conf. San Diego, CA IEEE, New York 684 (1980).
2. A.P. Genis et al., Proc. 9th Intern. Conf. on electron and ion beam Science and Technology, Electrochem. Soc., Princeton, NJ (1980).
3. R. Aitchison Austr. J. Appl. Sci. 5, 10 (1954).
4. G. Campet, C. Geoffroy, J.P. Manaud, J. Portier, Z.W. Sun, J. Salardenne and P. Keou, Mat. Sc. and Engineering (accepted 1990).
5. T.E. Sullivan, R.B. Childs, J.M. Ruths, S.J. Fonash in the "Physics of SiO₂ and its interfaces" edited by S.T. Pantelides, Pergamon Press, New York, 454 (1978).
6. G. Campet, Z.W. Sun and P. Keou. J of Act. and Pass. El. Comp. 14, 47 (1990).
7. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films, 102, 1 (1983).

IV - 5.2 ÉTUDE DES FILMS MINCES DE In_2O_3 NON STOECHIOMÉTRIQUES

IV - 5.2.1 Introduction

Dans le cadre de l'étude générale sur les matériaux pour électrodes transparentes, il nous a semblé important d'étudier les films minces d' In_2O_3 non stœchiométriques.

IV - 5.2.2 Elaboration des films de $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$

Les films ont été élaborés par pulvérisation cathodique R.F. à partir d'une cible d'oxyde d'indium pur et stœchiométrique. Nous avons utilisé des conditions de dépôt voisines de celles donnant les meilleures couches d'ITO. Nous avons donc choisi une puissance de 50 W, une pression dans l'enceinte de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar et un temps de pulvérisation de 15 à 25 minutes de manière à obtenir une épaisseur voisine de 2000 Å.

La nature du plasma, la température du substrat et l'influence du recuit ont été étudiés. Dans le tableau 8 sont répertoriées les diverses couches réalisées.

Film	Plasma	T subs (°C)	T recuit sous vide (°C)	Puissance (W)	P_T (mb)	épaisseur (Å)	Cristall. (R.X)
1	Ar pur	380	—	50	$5 \cdot 10^{-3}$	2400	oui
1	Ar pur	380	450	—	—	2350	oui
3	Ar- H_2 (1 %)	380	—	—	—	2250	—
4	Ar- H_2 (5 %)	380	—	—	—	2100	—
5	Ar- H_2 (10 %)	380	—	—	—	2400	—
6	Ar- H_2 (5 %)	380	—	—	—	2050	—
7	Ar- (pur)	(20-80)	—	—	—	2000	non
8	Ar- H_2 (5 %)	(20-80)	—	—	—	2500	—
9	Ar- O_2 (5 %)	(20-80)	—	—	—	2400	—
10	Ar pur	(20-80)	380	—	—	1950	oui
11	Ar- H_2 (5 %)	20-80	380	—	—	2000	—
12	Ar- O_2 (5 %)	20-80	380	—	—	2500	—

TABLEAU IV - 8

IV - 5.2.3 Cristallinité des films

Les couches réalisées sur substrat non chauffé sont amorphes. En revanche, les films déposés sur substrat chauffé ou les films recuits présentent une cristallinité avec une orientation préférentielle dans la direction (222). Le spectre de diffraction X du film 1 est représenté à la figure 20.

IV - 5.2.4 Composition des films

La RBS, L'ESCA et la spectroscopie d'électrons Auger ont été utilisés.

Les résultats obtenus par ces différentes techniques sont en accord. En effet le rapport In/O est égal à 2/3 pour les films réalisés à partir d'un plasma contenant de l'oxygène. Pour l'ensemble des autres films le rapport In/O augmente d'autant plus que le plasma est réducteur (aucune trace d'indium métallique n'a été trouvé par ESCA).

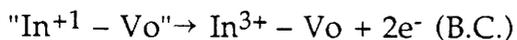
IV - 5.2.5 Propriétés électriques des films $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$

Les résultats des mesures effectuées sont reportées au tableau 9.

IV - 5.2.6 Nature des porteurs

Dans tous les films considérés, les mesures d'effet Hall ont toujours indiqué une conductivité de type n.

On peut donc considérer que les niveaux donneurs sont de type "In⁺¹ - Vo" :



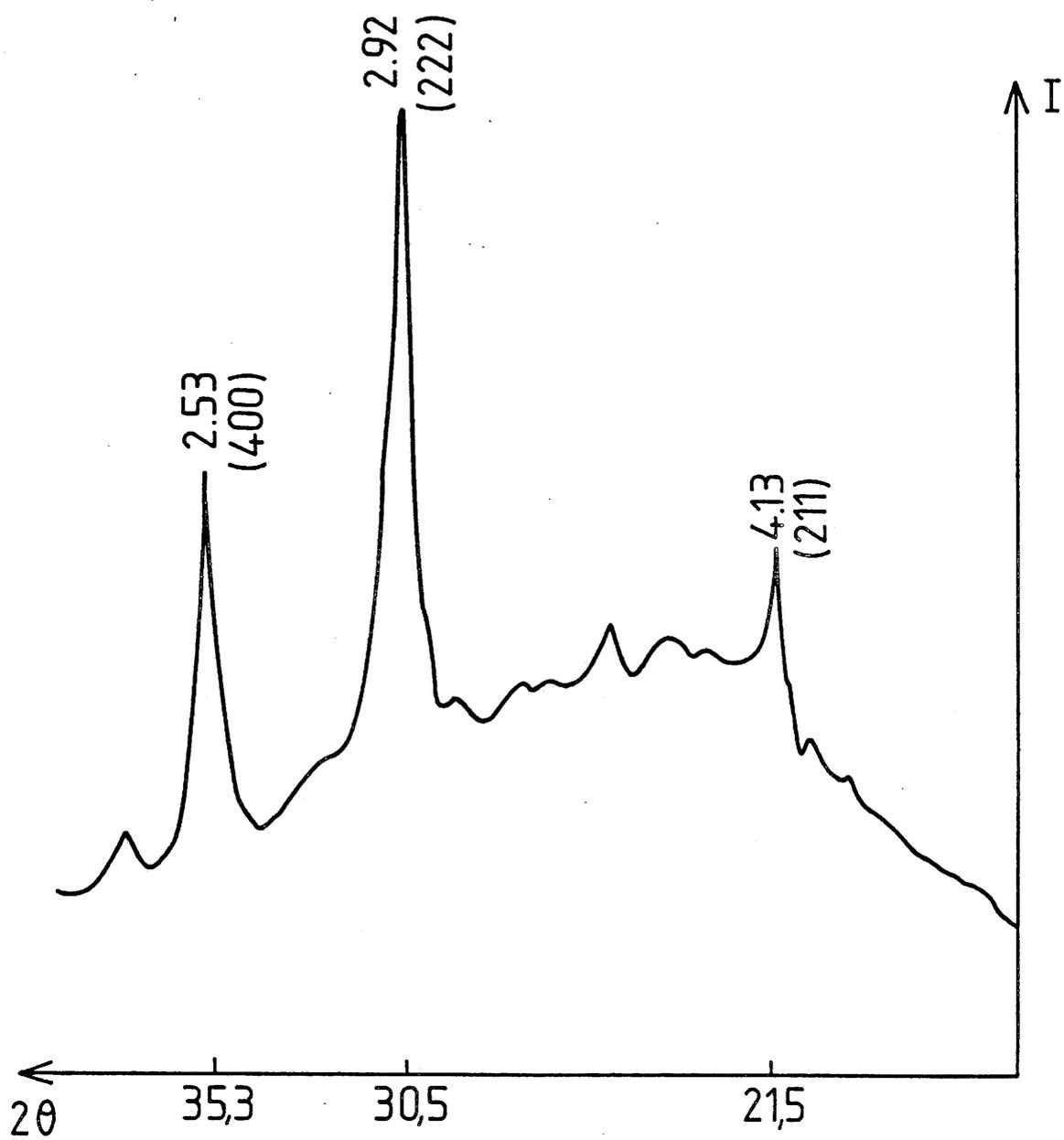


FIG. IV- 20 : Spectre de Diffraction du film n° 1

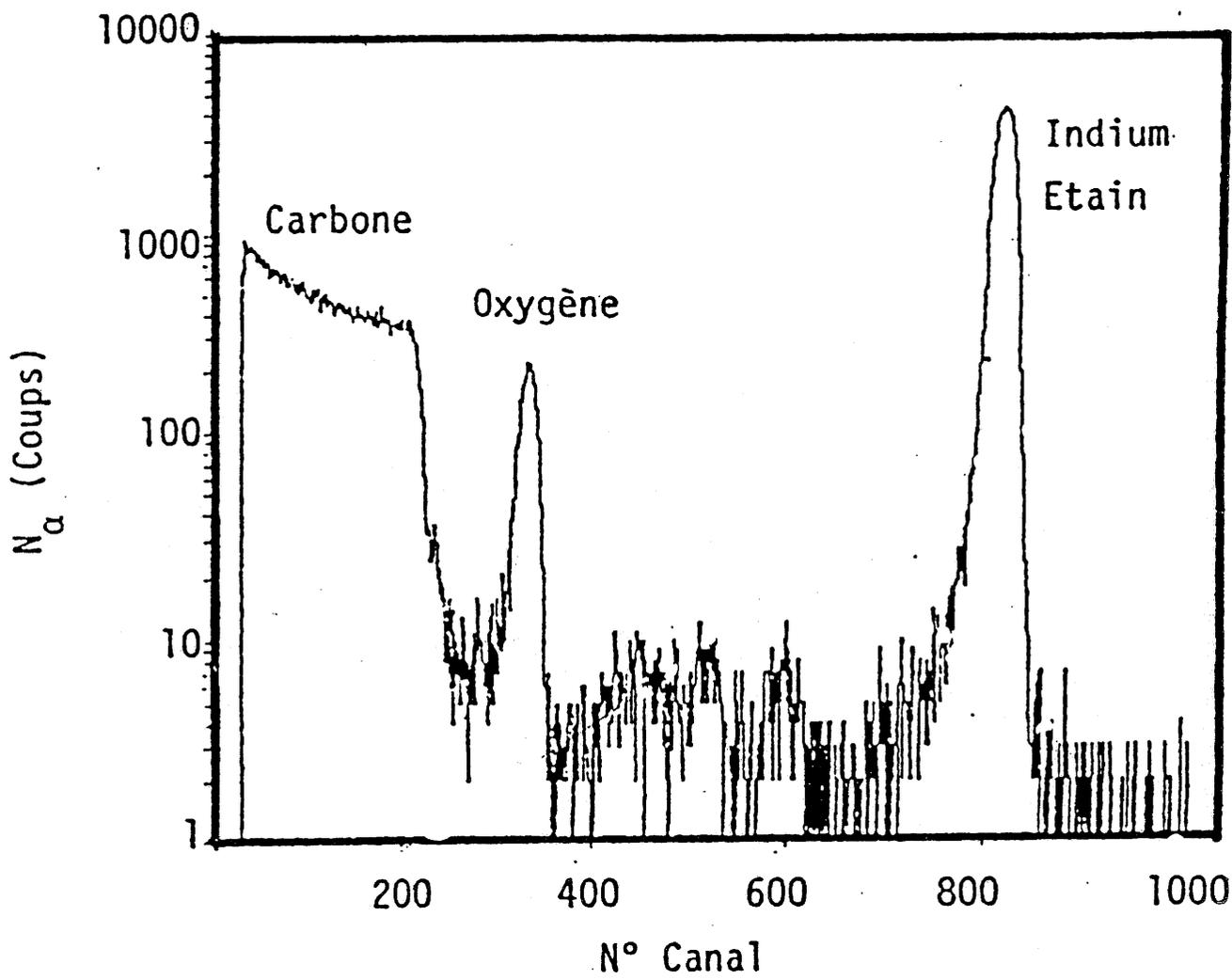


FIG. IV - 21 : Spectre RBS d'un film réalisée sous Ar pur (épaisseur 500 Å)

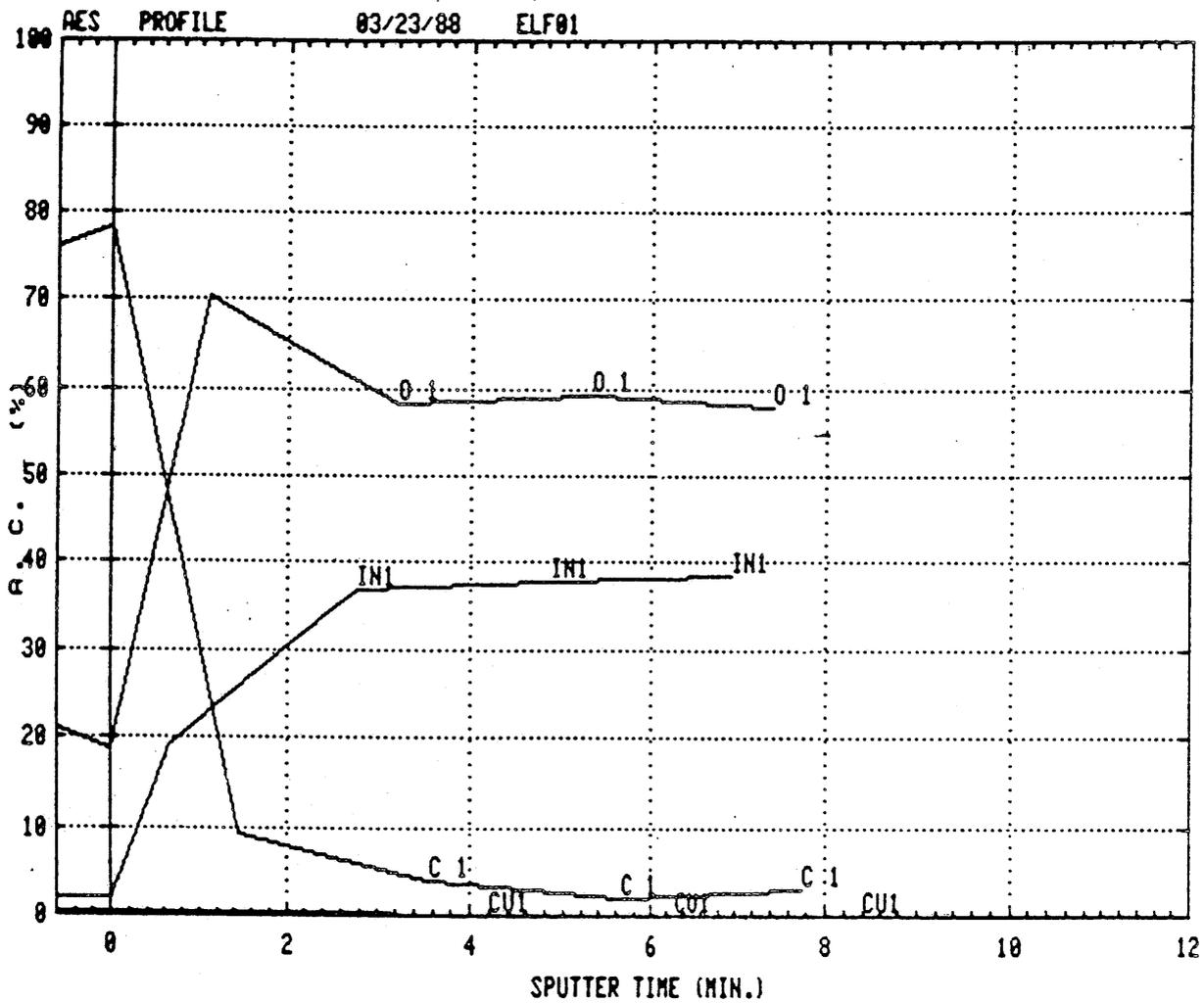


FIG. IV- 22 : Profil AES

Film	Epaisseur (Å)	R Γ (Ω)	ρ (Ω . cm)	n e $^-$.cm $^{-3}$	μ Cm 2 . V $^{-1}$. s $^{-1}$
1	24	40	9,6 . 10 $^{-4}$	4 . 10 20	12,5
2	2200	29	6,4 . 10 $^{-4}$	3 . 10 20	33
3	2250	35	7,9 . 10 $^{-4}$	3,3 . 10 20	24
4	2100	90	1,2 . 10 $^{-3}$	3 . 10 20	17
5	2400	113	2,7 . 10 $^{-3}$	7 . 10 19	33
6	2050	10 4	21 . 10 $^{-2}$	—	—
7	2000	13 6	2,7 . 10 $^{-3}$	3 . 10 20	8
8	2500	10 8	2,7 . 10 $^{-3}$	2,7 . 10 20	10
9	2400	450	1,1 . 10 $^{-2}$	1,3 . 10 19	43
10	1950	41	9 . 10 $^{-4}$	1,3 . 10 20	60
11	2000	45	9 . 10 $^{-4}$	2 . 10 20	36
12	2500	41	10 $^{-3}$	3,8 . 10 21	1,6

TABLEAU IV - 9

IV - 5.2.7 Etat de dégénérescence

Les mesures de résistivité des films en fonction de la température montrent qu'une conductivité de type métallique est obtenue pour une densité de porteurs relativement modérée (figure 23 et 24).

A nombre de porteurs équivalents, les films d'In $_2$ O $_{3-x}$ ont des mobilités électroniques plus élevées que celles des films d'ITO (60 au lieu de 40 cm 2 v $^{-1}$ s $^{-1}$. Les niveaux donneurs de type "In $^{+1}$ - Vo" sont donc moins stabilisés sous le bas de la bande de conduction que les niveaux "Sn $^{2+}$ - Vo" présents dans ITO

IV - 5.2.8 Evaluation des propriétés électriques des films réalisés sous atmosphère réductrice ou recuits sous vide

Dans le cas des couches réalisées sous plasma Ar-H₂, les analyses RBS et AES montrent clairement que le rapport In/O est plus élevé que dans le cas des couches réalisées sous Ar pur. Le nombre de niveaux donneurs "In⁺ - Vo" est donc plus élevé sous plasma Ar-H₂. Cependant, le nombre de porteur libres reste pratiquement constant.

Un recuit sous vide ne conduit pas à une augmentation du nombre de porteurs libres. En revanche leur mobilité est considérablement accrue. (10 → 60 cm² V⁻¹ s⁻¹, tableau 9). Ces constatations nous amènent à faire intervenir l'interaction entre niveaux donneurs "In⁺ - Vo". Lorsqu'on augmente le nombre de niveaux donneurs le nombre de porteurs libres reste constant. En revanche la mobilité de ces derniers est considérablement accrue ; les électrons sont donc plus "délocalisés" dans la bande de conduction.

Il faut donc considérer qu'il existe un équilibre entre les défauts isolés "In⁺¹ - Vo", et les défauts interagissants (figure 25). Quand le nombre de défauts isolés augmente, ils interagissent et il y aurait création de niveaux profonds et de niveaux "délocalisés".

IV - 5.2.9 Propriétés optiques

Les spectres de transmission et de réflexion des couches les plus représentatives sont présentés à la figure 26. Il s'agit des films n° 1, 2, 3 et 10 (tableaux 8 et 9). Les conclusions que l'on peut en déduire sont les mêmes que celles présentées pour les films d'ITO. C'est ainsi que le modèle de Drude s'applique. La pente est plus abrupte quand la mobilité augmente comme prévu.

Les mobilités sont plus importantes dans In₂ O_{3-x} que dans ITO ou dans les autres oxydes semi-conducteurs.

Cela implique une réflectivité plus importante pour les films d'oxyde d'indium sous stœchiométriques.

IV - 5.2.10 Conclusion

Cette étude démontre que la structure bixbyite présente un intérêt tout particulier pour réaliser des électrodes transparentes. En effet elle permet d'obtenir une conductivité de type métallique pour un faible taux de donneurs. Ces derniers de type "In⁺ - V_o" sont pratiquement tous ionisés car très peu stabilisés sous la bande de conduction (écranage de la lacune d'oxygène en position 5 vis-à-vis du cation, par les oxygènes en positions 2, 4, 6).

Une autre conséquence de cette faible stabilisation est la forte délocalisation des porteurs (électrons) et par conséquent des mobilités électroniques accrues. Ce dernier point confère un autre avantage aux films d'oxyde d'indium réduits. La réflectivité dans le proche infrarouge est plus sélective, en effet la pente des courbes de réflectivité est d'autant plus grande que les mobilités sont plus élevées.

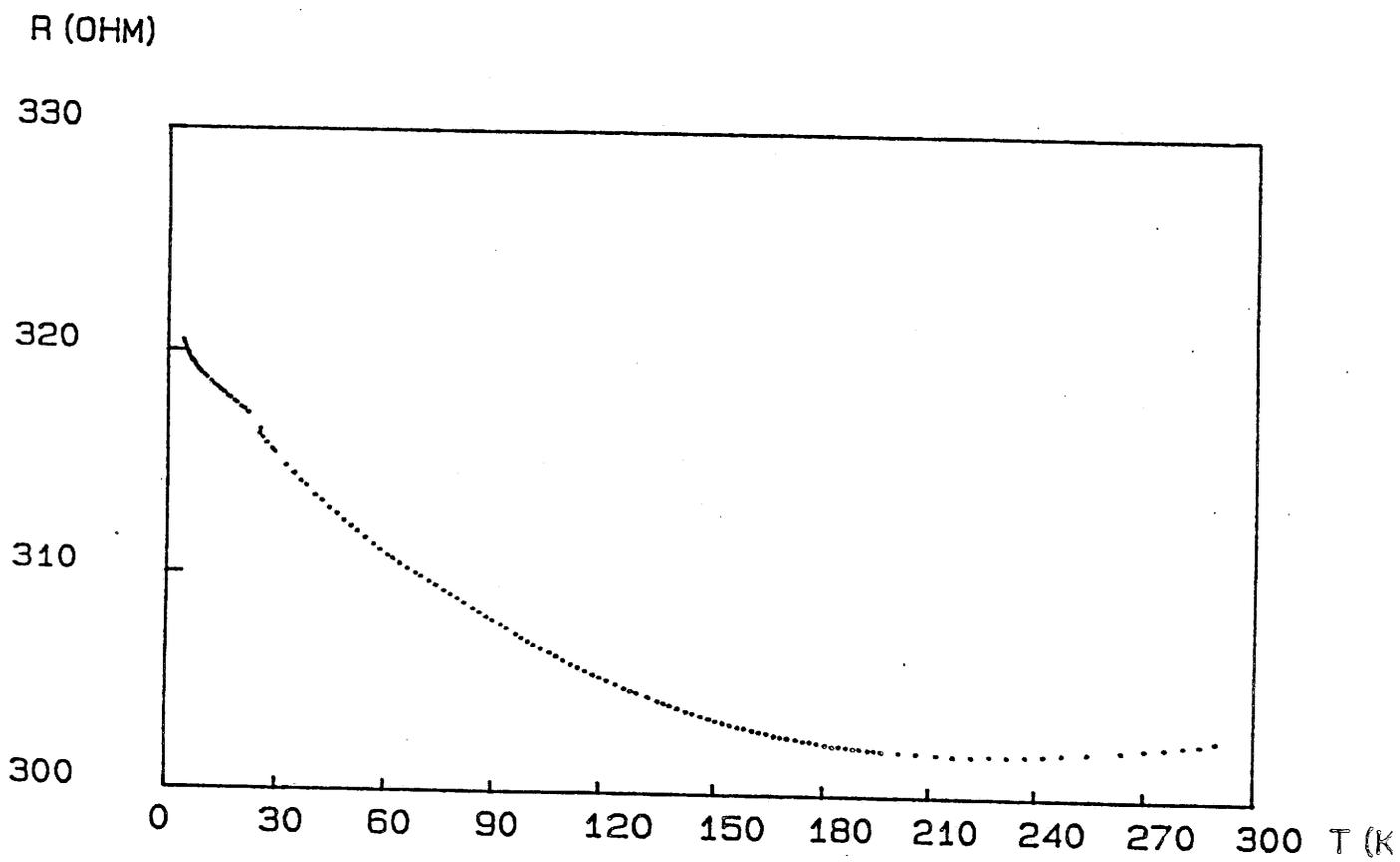


FIG. IV - 23 : Evolution de la résistance en fonction de la température ($N = 10^{18} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$)

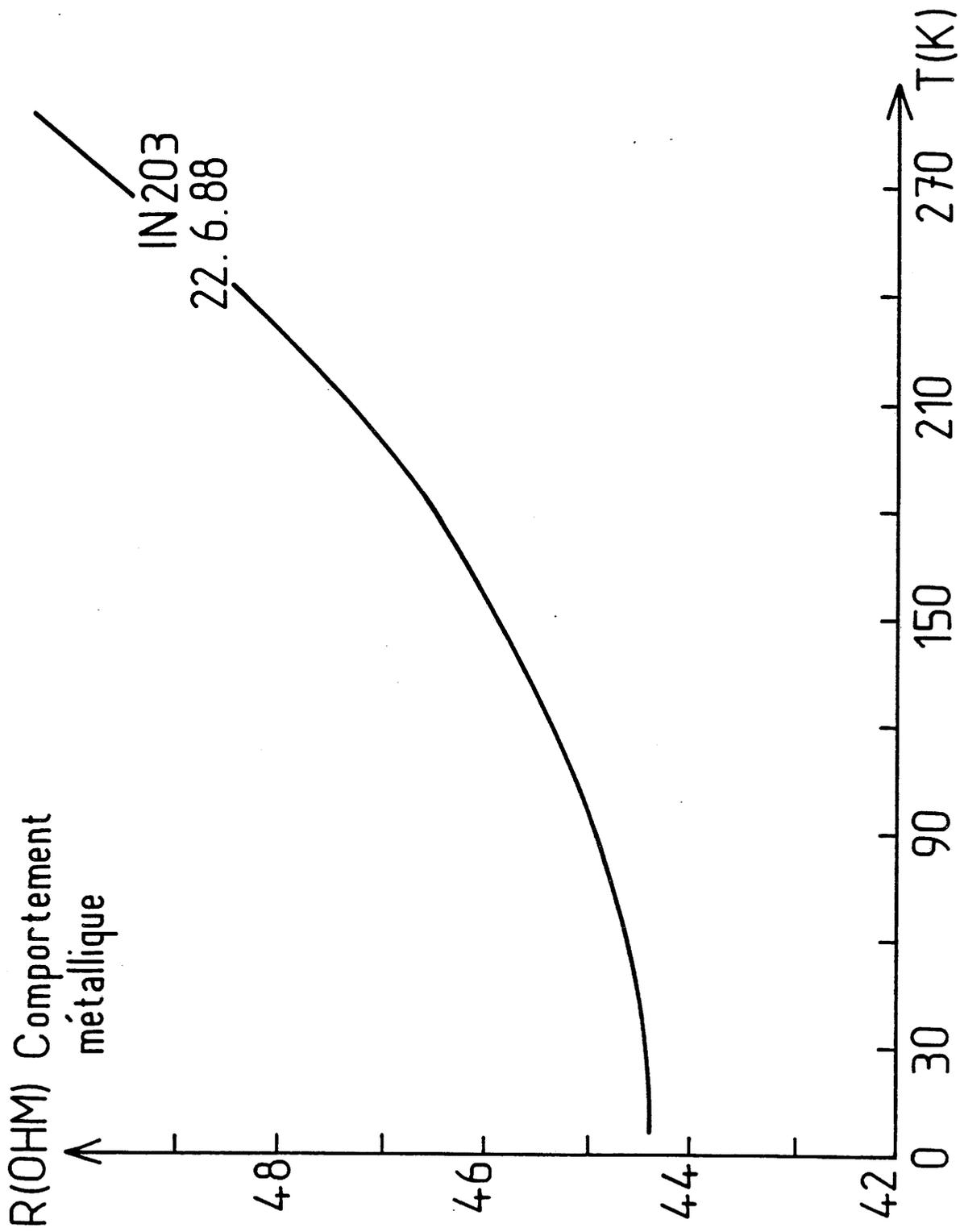


FIG. IV - 24 : Evolution de la résistance en fonction de la température ($N = 7.10^{18} \text{ e. cm}^{-3}$)

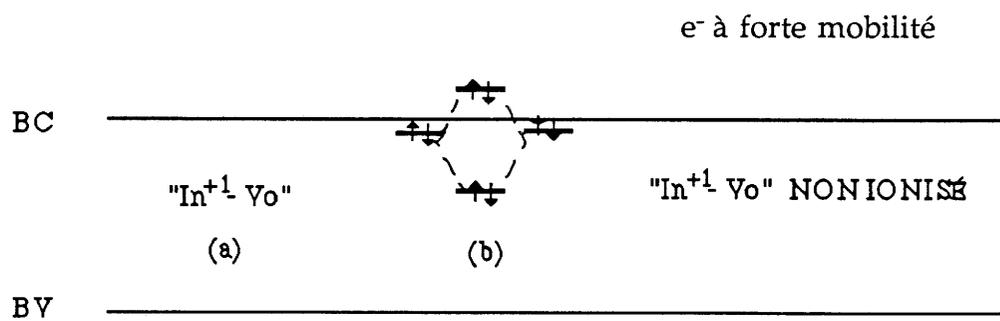


FIG. IV - 25 : Défauts "isolés" (a) et "interagissants" (b) dans In₂O_{3-x}

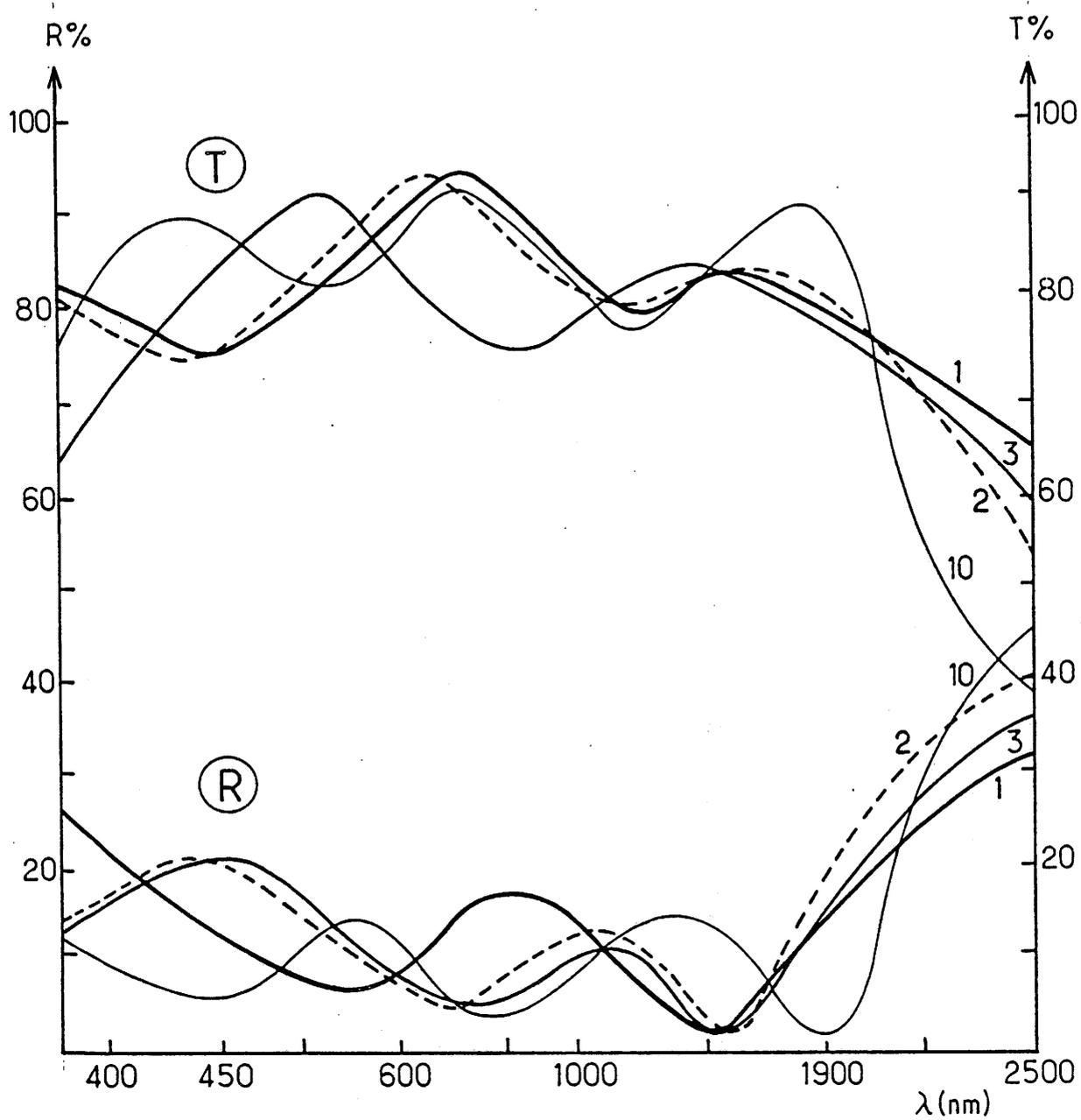


FIG. IV - 26 : Spectre de transmission et de réflexion des couches les plus représentatives

PUBLICATION

On new indium tin oxihalides

C. Geoffroy, G. Campet and J. Portier

Laboratoire de Chimie du Solide, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

M. Bourrel

G.R.L. Elf Aquitaine, B.P. No. 34, Lacq, 64170 Artix (France)

J. Salardenne

LEMME, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Received October 17, 1990)

Abstract

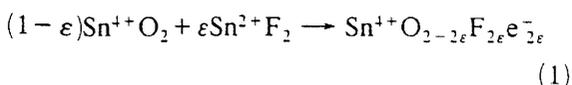
The reaction at room temperature of solid indium trioxide with tin (II) fluoride, chloride and bromide, either solid or in aqueous or alcohol solutions, leads to new indium tin oxihalides. These materials are degenerate semiconductors like indium tin oxide and fluorine tin oxide.

1. Introduction

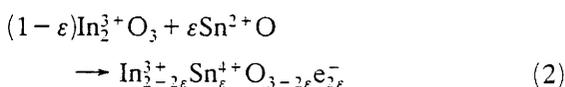
Transparent electronic conductors have been widely investigated during the last half century [1, 2]. Some exotic materials can be used as electrodes in optoelectronic devices in which it is simultaneously necessary to collect electrons or to apply an electrical voltage and to transmit an optical beam through electrodes. For these applications, metal and alloy-based films cannot be used as electrodes because they reflect visible light. Most heavily doped n-type or p-type semiconducting films (n^+ -TiO₂, n^+ -SrTiO₃, p^+ -NiO, ...) having the proper sheet resistance needed for electrode materials strongly absorb visible light and therefore cannot be used as transparent electrodes.

Some unusual materials combine high optical transparency in the visible and elevated electrical conductivity. That is the case for ITO, namely tin-doped In₂O₃, and for FTO, namely fluorine-doped SnO₂ ($n \approx 10^{20}$ - 10^{21} cm⁻³, $\mu \approx 10$ - 50 cm² V⁻¹ s⁻¹) [1, 2].

For FTO, the formation of conduction band electrons can be schematized as:

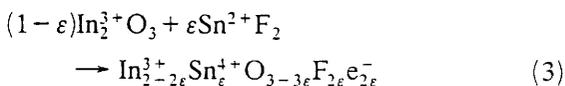


By analogy, for ITO, one can write:



In reaction (2), SnO results from the preliminary reduction of SnO₂.

It was considered worthwhile to dope ITO with fluorine by analogy with FTO. In this case, the mechanism of formation of conduction band electrons can be described by the following reaction:



The present work is related to the study of the solid state reaction of tin(II) halides (fluoride, chloride, bromide) with indium sesquioxide. By analogy with the acronyms ITO and FTO, we propose that the oxihalide be called XITO (X ≡ F, Cl, Br).

2. Experimental details

Powders of oxihalides were prepared by grinding for 1 h in a planetary grinder In₂O₃ (Aldrich, purity 99.99%) and tin halides (SnF₂, Cerac,

purity 99.9%; SnCl_2 , Alpha Products, purity 99.99%; SnBr_2 , Aldrich, purity 99.9%). They were also prepared by impregnation of In_2O_3 powder into aqueous or alcohol solutions of saturated tin halide. The best electrical performances were obtained with the materials prepared by the dry process. The obtained powders were studied by X-ray diffraction ($\text{Cu K}\alpha$).

Pellets (diameter 1 cm, thickness 0.1 cm) were prepared by pressing ($p = 2 \times 10^3$ Pa) the oxihalide powders at room temperature. Silver electrodes were painted on both faces with silver lacquer. The electrical resistance was measured and the corresponding pellet resistivity calculated. In the following, in order to compare the various materials, we will use the dimensionless number W defined by:

$$W = -\ln(\rho_{\text{XITO}}/\rho_{\text{IO}})$$

where ρ_{XITO} is the resistivity of a given oxihalide and ρ_{IO} that of a pellet made of pure In_2O_3 .

3. Results and discussion

An unexpected strong increase in the conductivity is observed when In_2O_3 and tin halides are put into contact. As an example, Fig. 1 shows the variation of W vs. the molar percentage of tin fluoride mixed with In_2O_3 . A conductivity maximum is obtained for 17.5%. Similar variations occur for tin chloride and tin bromide.

Figure 2 compares maximum values of W for the three oxihalides to that of pure indium oxide ($W=0$) and to that of a mixture of SnO_2 and In_2O_3 prepared under the same experimental conditions. The highest conductivity is obtained for the oxihalide based pellets.

However, the X-ray diffraction patterns contain lines corresponding to indium oxide and to tin halides (about 1–2 mol.%, taking into account the sensitivity of the apparatus). One can conclude that the obtained materials are a mixture, out of equilibrium due to the weak ion diffusion at room temperature, of insulating indium oxide and tin halide, and a conducting oxihalide phase. The conductivity maximum observed for 17.5 mol.% content of halide probably corresponds to the fact that the conduction pathway created by the contact of conducting grains is shorter for this mixture.

It is difficult to determine the composition of the oxihalide phase in the polyphasic mixture. Consequently, FITO thin films were prepared by

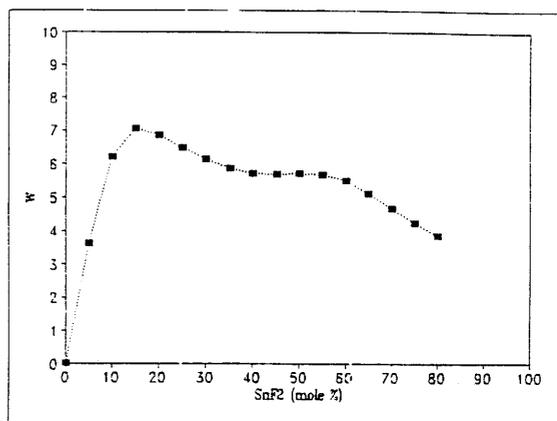


Fig. 1. W vs. molar percentage of SnF_2 .

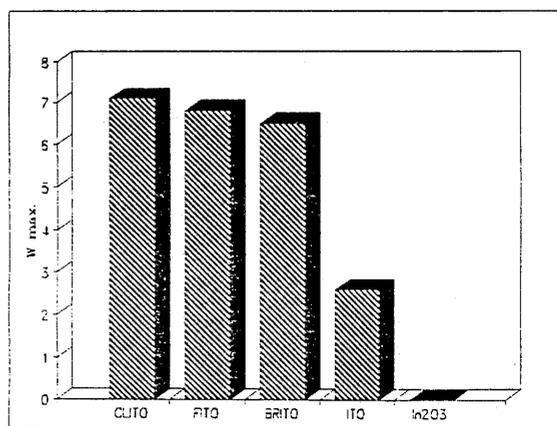


Fig. 2. W maxima for XITO ($X \equiv \text{F, Cl, Br}$) and ITO. The zero value corresponds to In_2O_3 .

r.f. sputtering from a target made of a mixture of 90mol.% In_2O_3 -10mol.% SnF_2 [3]. A unique oxifluoride phase was obtained. Its conductivity decreases with increasing temperature, as observed for degenerate semiconducting oxides. The number of fluorine atoms was determined by Rutherford backscattering spectrometry [4] and the number of free electrons by Hall effect measurements. Depending on the sputtering parameters, the number of fluorine atoms varied between 2.6 and 4.7×10^{21} atoms cm^{-3} and the number of free electrons varied between 2.8 and 4.1×10^{21} cm^{-3} . These results are in good agreement with the chemical schema of reaction (3), the number of conduction electrons being close to the number of fluorine atoms. Consequently, it is possible to estimate the coefficient ϵ in the formula $\text{In}_{2-2\epsilon}\text{Sn}_\epsilon\text{O}_{3-3\epsilon}\text{X}_{2\epsilon}$; ϵ is of the order of 0.1 ± 0.05 .

References

- 1 K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
- 2 A. Bhardwaj, B. K. Gupta, A. Raza, A. K. Sharma and O. P. Agnihotri, *Sol. Cells*, 5 (1981-1982) 39.
- 3 C. Geoffroy, M. Bourrel, G. Campet, G. Couturier, J. Portier and Jean Salardenne, *J. Active Passive Electron. Components*, (1991) in the press.
- 4 L. C. Feldman and S. T. Picraux, in J. W. Mayer and E. Rimini (eds.), *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press, New York, 1977, pp. 166-169.

PUBLICATION

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FLUORINATED INDIUM TIN OXIDE FILMS PREPARED BY R.F. SPUTTERING

C. GEOFFROY, G. CAMPET AND J. PORTIER

LCS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

J. SALARDENNE AND G. COUTURIER

LEMME, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

M. BOURREL, J. M. CHABAGNO, D. FERRY AND C. QUET

GRL, Elf Aquitaine, B.P. 34, 64170 Artix (France)

(Received August 1, 1990; revised December 21, 1990; accepted January 23, 1991)

Fluorinated indium tin oxide (FITO) films have been produced by r.f. magnetron sputtering of a target made of a mixture of indium sesquioxide and tin difluoride. The optical and electrical properties of the films have been investigated and correlated with the composition. The performances of FITO films have been compared with those of ITO films.

1. INTRODUCTION

Conductive transparent coatings have to be prepared for devices for which both light transmission and electron collection are needed. This is the case for example in photovoltaic cells, in electrochromic devices or in displays. Owing to the presence of free electrons, these types of materials also have the property of reflecting IR wavelengths and consequently are used to coat solar collectors or as IR mirrors for heat insulation^{1,2}.

Among the materials possessing these electrical and optical properties, In_2O_3 doped with SnO_2 (indium tin oxide (ITO)) and SnO_2 doped with fluorine (fluorinated tin oxide (FTO)) have been chosen for practical devices. ITO is used for high grade applications (optoelectronic). When it is necessary to coat large surfaces (heat mirrors) FTO is preferred because of the lower cost of tin oxide.

It is well known that doping SnO_2 with fluorine enhances its performance^{1,2}. Therefore we tried to dope In_2O_3 with SnF_2 and to investigate the influence of fluorine on the electrical and optical properties. In addition, a more basic interest was to compare the relative role of anionic vacancies in ITO and fluorine in fluorinated ITO (FITO).

2. FILM PREPARATION

ITO films are generally prepared by r.f. sputtering from two types of targets: In-Sn alloys with an oxygen plasma³ or In_2O_3 - SnO_2 ceramics with a hydrogenated plasma⁴. In a previous publication, we investigated different ways of sintering targets for FTO thin films prepared by r.f. sputtering⁵. In this work we have used one

of the proposed methods: hot pressing of mixtures of indium oxide and tin difluoride at 260 °C under an argon atmosphere. The composition was 90 wt.% In₂O₃-10 wt.% SnF₂.

The thin films have been deposited on glass substrates with r.f. sputtering equipment with a magnetron cathode (ALCATEL; r.f. power, 50 W). The gas pressure in the chamber was about 10⁻² Torr. Various plasmas have been tested: non-reactive (argon), reducing reactive (90% Ar, 10% H₂) and oxidizing reactive (x% Ar, (100-x)% O₂; 0 < x < 100). The substrate temperature (from 80 °C to 380 °C) was kept constant during sputtering. Some samples were annealed at 380 °C, and one of them at 550 °C, for 3 h (Table I).

TABLE I

EXPERIMENTAL PREPARATION CONDITIONS AND THICKNESS OF THE STUDIED FLUORINATED INDIUM TIN OXIDE FILMS

Sample	Atmosphere composition (vol.%)	Substrate temperature (°C)	Annealing	Thickness (Å)
1	Ar	380	No	1200
2	O ₂	380	No	400
3	Ar, 90; O ₂ , 10	380	No	1500
4	Ar, 95; O ₂ , 5	380	No	1800
5	Ar, 90; H ₂ , 10	380	No	1800
6	Ar	80	No	2100
7	Ar, 95; O ₂ , 5	80	No	1600
8	Ar, 90; H ₂ , 10	80	No	1300
9	Ar	80	380 °C	2100
10	Ar, 95; O ₂ , 5	80	380 °C	1700
11	Ar, 95; H ₂ , 5	80	380 °C	1350
12	Ar	80	550 °C	2100

Sample thickness was measured with an α -step 100 (Tencor Instruments) instrument.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) has permitted us to determine the atomic In:Sn ratio; it varies from 6.9 to 9.7. It was not possible to detect fluorine by this method because of the strong interaction between electrons and the weakly lattice-bonded fluorine anions. We have used the nuclear reaction ¹⁹F(p, α)O to determine the fluorine content in the films⁶. The measurements were performed on the Van de Graaff accelerator of Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan using protons with energy about 1.35 MeV and detection of the α particles at $\theta_{lab} = 150$ K. The fluorine content was found to vary from 2.6×10^{21} to 4.7×10^{21} atoms cm⁻³ depending on the plasma composition. This corresponds to an atomic O:F ratio varying from 13 to 8.7. One can deduce that the F:Sn ratio varies from 1.75 to 1 when it is equal to 2 in the target.

The number of free carriers has been determined at room temperature by Hall effect measurements. In the case of unheated samples 6, 7 and 8 respectively prepared under pure argon, argon plus oxygen and argon plus hydrogen (Table I) the number of free carriers varies from $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ with an oxidizing plasma to $4.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ with a reducing plasma.

In the last case (sample 8), there is a good correlation between the number of tin atoms, equal to the number of fluorine ions⁷, and half the number of free carriers. That is consistent with the hypothesis that the carriers are produced by the mechanism



On the contrary, for an argon or argon plus oxygen plasma, the number of free carriers is about two to ten times lower than the number of fluorine ions. That could appear surprising. It is possible to understand this on the basis of the influence of the deposition conditions on the FITO film composition.

Firstly, one can think that reducing plasma conditions promote the introduction in the film of formally divalent tin ions. The corresponding mechanism of formation of FITO, leading to the ratio $[\text{Sn}]/[\text{F}] = 1$, could be the result of the substitution of $2\text{In}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ by $2\text{Sn}^{2+} + \text{O}^{2-} + 2\text{F}^{-}$. According to this hypothesis, carriers would be present without needing F^{-} or O^{2-} vacancies and the atomic ratio of cations to anions in the compound would be $2/3$ as in the bixbyite structure. In this case, FITO could be considered as a solid solution of In_2O_3 with a hypothetical compound Sn_2OF_2 (SnO , SnF_2).

Under neutral and especially under oxidizing plasma conditions, formally tetravalent tin ions will also be introduced. Various mechanisms are possible. The ratio $[\text{Sn}]/[\text{F}] = 1$ could still be reached if FITO could be considered as a solid solution between In_2O_3 and the hypothetical compound SnOF (SnO_2 , SnF_2). The solid solution would then result from the substitution of $2\text{In}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ by $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn}^{2+} + 2\text{O}^{2-} + 2\text{F}^{-}$. In this case, the atomic ratio of cations to anions would be lower than $2/3$ and the carrier and F^{-} concentrations would be the same. Another mechanism of formation could correspond to the substitution of $2\text{In}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ by $2\text{Sn}^{4+} + 2\text{O}^{2-} + 4\text{F}^{-}$. FITO could then be considered as a solid between In_2O_3 and the hypothetical compound SnOF_2 (SnO_2 , SnF_4). According to this mechanism, the ratio $[\text{F}]/[\text{Sn}]$ would be 2 and the corresponding carrier concentration would be very low, being only the result of anion vacancies. This description is summarized in Table II.

Moreover, it must be noted that sample 7 has a higher mobility than samples 6

TABLE II
COMPOSITIONS OF FLUORINATED INDIUM TIN OXIDE FILMS FOR VARIOUS PLASMA CONDITIONS

Plasma conditions	Reducing	Neutral	Oxidizing
FITO composition	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sn}_2\text{OF}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sn}_2\text{OF}_2$ and/or SnOF	$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sn}_2\text{OF}_2$ and/or SnOF and/or SnO_2F_2
$[\text{F}]/[\text{Sn}]$ ratio	1	→	2
Carrier concentration n	$2[\text{F}]$	$[\text{F}]$	Low

and 8. Thus the very low value obtained for the carrier concentration cannot result from a high delocalization level in the conduction band.

As observed in previous publications concerning ITO films^{3,4}, heat treatment in a non-oxidizing atmosphere tends to improve the performances of FITO (Table III). Comparing the behaviours of samples 6, 9 and 12 for instance, one observes that such heat treatment causes a strong increase in the mobility, leading to an improved conductivity (lower sheet resistance) and IR reflectance (Fig. 1). As proposed for ITO films, this behaviour can be understood as an increase in the carrier relaxation time^{3,4}. It is worth noting that sample 12 has similar electrical and optical characteristics to those of the best performing ITO films^{3,4}.

It is possible to fit the observed transmittance and reflectance and calculated curves on the basis of the Drude model. Such a fit is shown in Fig. 2 for sample 12 where the calculated curves have been obtained supposing an electron effective mass

TABLE III
ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SOME FLUORINATED INDIUM TIN OXIDE FILMS

Sample	R_{\square} (Ω)	ρ (Ω cm)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n (cm^{-3})	R ($2.5 \mu\text{m}$) (%)
1	50	6×10^{-4}	25	7×10^{20}	7
2	1000	4×10^{-3}			10
3	3000	4.5×10^{-2}			15
4	35	6.3×10^{-4}	21	4.4×10^{20}	11
5	65	1.2×10^{-3}	27	1.3×10^{20}	11
6	145	3×10^{-3}	0.8	2.8×10^{21}	9
7	700	11×10^{-2}	21	1.2×10^{19}	19
8	320	4.2×10^{-3}	16	4.1×10^{21}	9
9	36	7.5×10^{-4}	15.5	5×10^{20}	58
10	72	1.2×10^{-3}	6.5	7×10^{20}	31
11	56	7.5×10^{-4}	11.9	7×10^{20}	
12	31	6.51×10^{-4}	16	6×10^{20}	70

Sheet resistance R_{\square} ; resistivity ρ ; mobility μ ; carrier concentration n ; reflectance R .

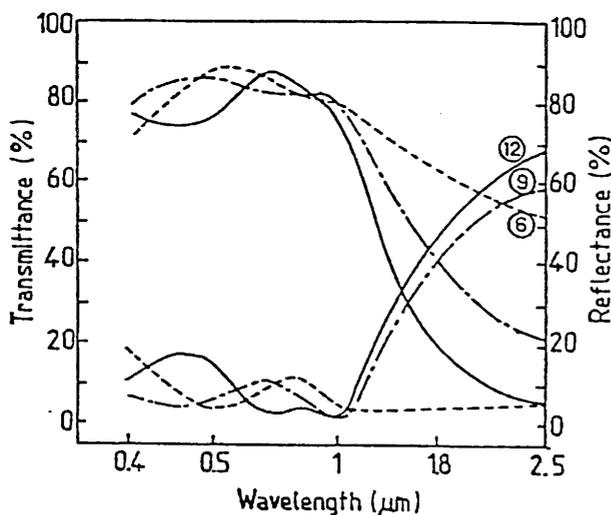


Fig. 1. Plot of the transmittance T and reflectance R vs. the wavelength λ (μm) for some FITO films.

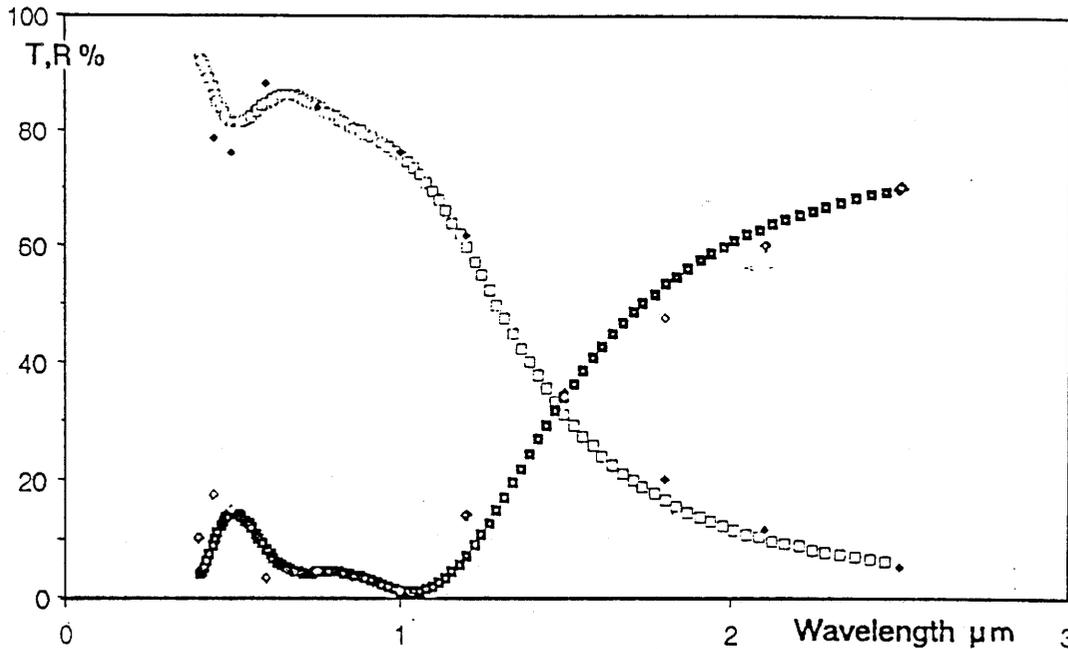


Fig. 2. Experimental (\blacklozenge , \diamond) and calculated (\square , \blacksquare) optical transmittance and reflectance vs. wavelength for sample 12 (thickness, 2100 Å; $n = 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; $m^* = 0.25 m$; $\epsilon = 3.9$; $\tau = 4 \times 10^{-15} \text{ s}$).

m^* of about $0.25m$, a carrier relaxation time of $4 \times 10^{-14} \text{ s}$ and a dielectric constant $\epsilon \approx 3.9$. We should mention that the values of m^* and τ would correspond to a mobility greater than that obtained from conductivity and Hall measurements.

Finally, it must be noted that for several samples the reflectivity is very low compared with that calculated from the free electron concentration and the relaxation time deduced from electrical measurements. This point will be discussed elsewhere⁷.

4. CONCLUSION

FITO films with high performances ($R_{\square} < 100 \Omega$, $T_{\text{visible}} > 90\%$, $R_{2.5\mu\text{m}} > 60\%$), comparable with those of classical ITO have been prepared by r.f. magnetron sputtering an In_2O_3 - SnF_2 mixture target.

The proposed preparation method results in very reproducible and well-performing films, particularly if a neutral argon atmosphere only is used; other previously proposed processes need either an oxygen or a hydrogen atmosphere^{3,4}. Finally, the carrier concentration was correlated with the SnF_2 content.

REFERENCES

- 1 K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
- 2 A. Bhardwaj, B. K. Gupta, A. Raza, A. K. Sharma and O. P. Agnihotri, *Sol. Cells*, (1981-1982) 39.
- 3 J. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, D. De and A. K. Pal, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 231.
- 4 S. Naseem and I. J. Coutis, *Thin Solid Films*, 138 (1986) 65.
- 5 C. Geoffroy, G. Campet, G. Couturier, J. Portier and J. Salardenne, submitted to *Active Passive Electron. Compon.*

- 6 L. C. Feldman and S. T. Picraux, in J. W. Mayer and E. Rimini (eds.), *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press, New York, 1977, pp. 166–169.
- 7 J. Salardenne, C. Quet, G. Couturier, C. Geoffroy, J. Portier and G. Campet, *Thin Solid Films*, to be published.

CHAPITRE V

LES ELECTRODES ECA (Li⁺)

V -1- LES ÉLECTRODES ECA (Li^+) : DEUX APPROCHES

Nous avons justifié, au chapitre III, le choix de Li^+ , comme espèce mobile, et celui de WO_3 comme ECC (Li^+).

Nous rappellerons également qu'il n'existait aucune électrode ECA (Li^+) suffisamment performante, tout au moins à l'époque où ces travaux étaient entrepris (ch. III). Cela pourrait sembler surprenant au premier abord. En effet, il existe de nombreux composés au lithium, à base d'éléments de transition, ayant une conductivité de type p (ch. III).

Nous avons choisi d'effectuer, parmi ces composés au lithium, une double approche de recherche d'électrodes ECA (Li^+) performantes.

- La première, la plus logique au premier abord, consiste à s'orienter vers des matériaux d'électrodes :

- qui aient une structure lamellaire ou (et) à tunnels, (ch. II), permettant ainsi la (des)intercalation des ions Li^+ .

- qui soient transparents à l'état totalement inséré (ch. II).

- que l'on puisse préparer sous forme de couches minces avec une orientation préférentielle favorable.

- L'intérêt d'une autre approche s'est progressivement imposé au vu des résultats expérimentaux obtenus sur les premiers matériaux étudiés. En effet nous inspirant de travaux antérieurs (thèse R. Garié, Univ. Bordeaux I, 30-10-1986), nous avons utilisé une procédure dite de "formatage" qui consiste à opérer, dans une cellule à électrolyte liquide, un ou plusieurs cycles d'insertion-désinsertion d'ions dans la couche électrochrome avant son intégration au dispositif tout-solide. Il a été constaté que ce "formatage" permet, même pour des couches amorphes de matériaux ne remplissant pas a priori les conditions nécessaires à l'insertion, de fonctionner comme contre-électrode avec des échanges de charge réversibles suffisamment importants.

Nous avons d'une part cherché à caractériser et à comprendre ce mécanisme et d'autre part à l'utiliser à la préparation de contre-électrodes. Nous avons ainsi pu réaliser des films amorphes :

— qui sont obtenus par la pulvérisation cathodique sur des cibles constituées des matériaux cristallisés correspondants ; c'est-à-dire obtenus par "arrachement" des atomes de cibles).

- qui ont, du fait de la technique de dépôt choisie, une densité accrue de liaisons pendantes sur lesquelles les ions Li^+ se "grefferaient" réversiblement.

Remarquons que les cibles peuvent être à base de composés cristallisés :

— soit qui intercalent de façon réversible,

— soit qui n'intercalent pas réversiblement les ions Li^+ .

V -2- LA PREMIERE APPROCHE : RECHERCHES DE CONTRE ÉLECTRODES RÉVERSIBLES

V - 2.1 LE CHOIX

Par souci de clarté nous nous limiterons ici aux composés de structure lamellaire.

Les oxydes $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2^*$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), très étudiés au LCS par Claude Delmas, figurent parmi les matériaux d'électrode les plus connus (1).

* - Nous adoptons ici l'écriture $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$, plutôt que Li_xMO_2 , par souci de cohérence : en effet la conductivité électrique de type p s'accroîtrait lorsque x augmente à partir de zéro, (évidemment si $x \gg 0.5$ on s'attend à observer un comportement électronique de type n).
— Certaines variétés, telle que la variété lamellaire de Li FeO_2 , sont métastables et conduisent irréversiblement à la variété de type NaCl, lors d'une élévation de température.

Les capacités d'intercalation réversible des ions Li^+ sont étroitement corrélées au type de conductivité (conduction de type hopping entre états localisés ou par porteurs délocalisés dans les bandes), (2).

C'est ainsi que les composés $\text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{1-x} \text{NiO}_2$, ayant une conduction de type métallique par porteurs délocalisés, peuvent accommoder d'importantes variations de concentration en ions Li^+ (fig. 1).

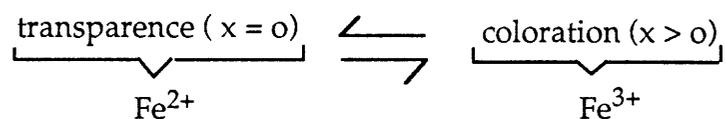
Un comportement similaire est observé pour le titanate $\text{Li}_{1-x} \text{TiS}_2$ (3), (fig. 1).

Les capacités d'intercalation des composés $\text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x} \text{NiO}_2$ et $\text{Li}_{1-x} \text{TiS}_2$ sont plus grands que celles des oxydes $\text{Li}_{1-x} \text{CrO}_2$ et $\text{Li}_{1-x} \text{FeO}_2$ (2,3).

Cependant, le critère, nécessaire, de transparence à l'état inséré, ne serait respecté que pour les couches minces $\text{Li}_{1-x} \text{CrO}_2$ et $\text{Li}_{1-x} \text{FeO}_2$ ($x = 0$). Toutefois, on conçoit que dans le cas de LiFeO_2 , le fer doive adopter la configuration high spin exclusivement.

Remarquons d'autre part que les composés lamellaires, $\text{Li}_{1-x} \text{MOX}$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$; $x = \text{Cl}, \text{Br}$) (des)intercalent également les ions Li^+ (4). A priori, seuls pourraient convenir les composés $\text{Li}_{1-x} \text{FeOCl}$ et $\text{Li}_{1-x} \text{FeOBr}$, pour lesquels le potentiel d'intercalation des ions Li^+ serait plus anodique que le potentiel de réduction de l'électrode ET (§ III-2.2.1)

Toutefois il est nécessaire que les films correspondants respectent le critère :



Il faudrait alors que le fer ait la configuration low spin exclusivement, à la fois à l'état divalent et à l'état trivalent. Malheureusement cela ne semble pas être le cas (4).

Il s'ensuit donc qu'aucun des composés $\text{Li}_{1-x} \text{MOX}$ précités ne saurait être retenu dans le cadre de cette étude.

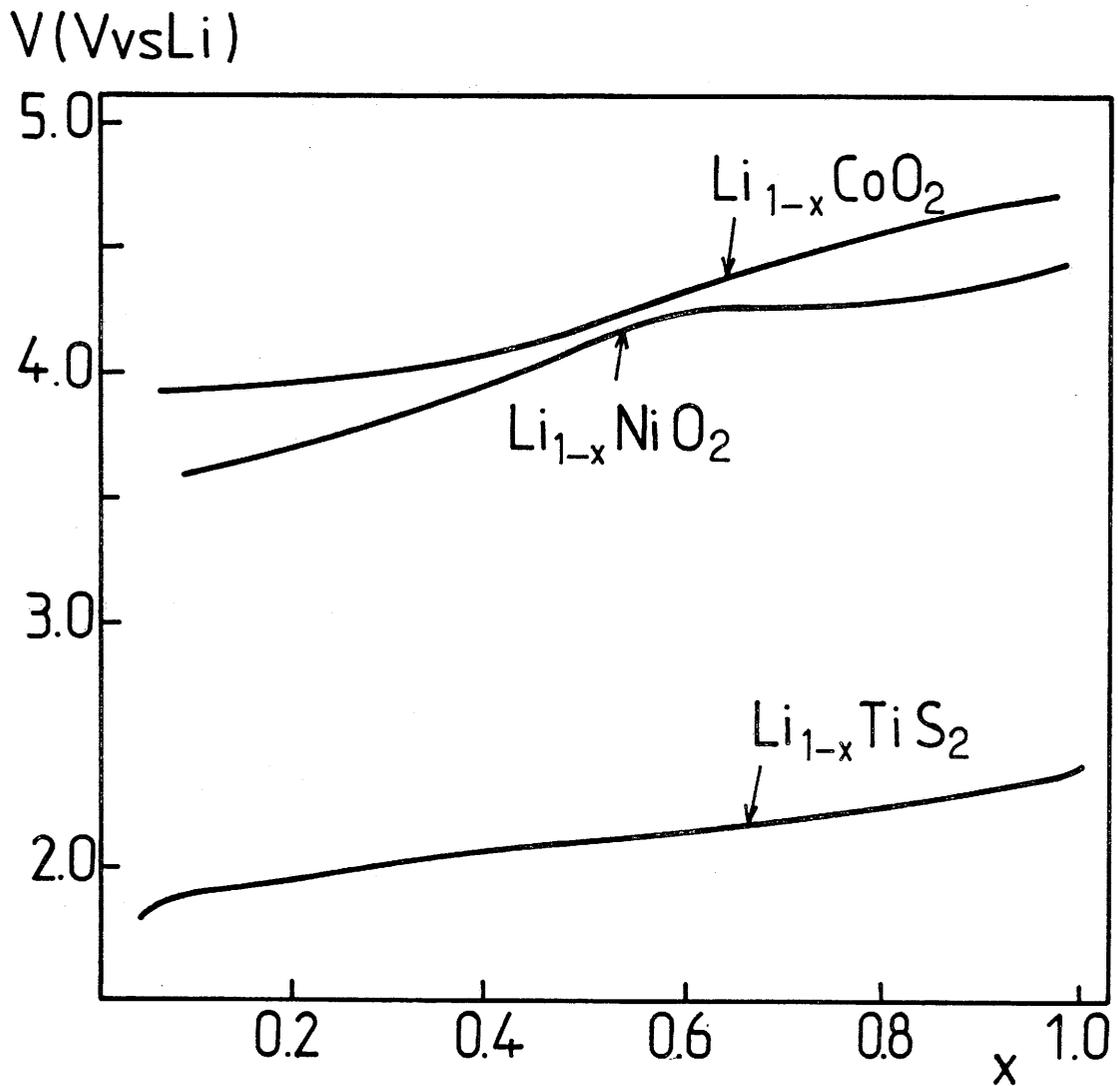


FIG. V - 1 : Courbe de décharge pour $Li_{1-x}CoO_2$, $Li_{1-x}NiO_2$, $Li_{1-x}TiS_2$, d'après J. Molenda et al (2).

V - 2.2 LES FILMS $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$ ($0 \leq x \leq 0.4$; $y \simeq 1$; $z \simeq 2$)

Il est donc raisonnable de nous limiter ici à l'étude des propriétés électrochromiques des films à base de $\text{Li}_{1-x} \text{Cr} \text{O}_2^*$.

Les potentiels de " (dé)greffage" des ions Li^+ seraient fixés par l'affinité électronique du couple $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{4+}$, en première approximation (en négligeant l'adsorption d'espèces sur la surface des films...).

V -3- LA SECONDE APPROCHE : FONCTIONNEMENT EN SUPERCONDENSATEUR

V - 3.1 LE "FORMATAGE" DES COUCHES AMORPHES

Lors d'études précédentes (thèse de R. Garié Bordeaux 1986), portant sur des systèmes WO_3 / conducteur protonique / IrO_x , l'influence bénéfique d'un prétraitement des couches minces amorphes d'oxyde de tungstène ou d'irridium avait été observée. Ce prétraitement, que nous avons précédemment appelé "formatage", consistait ici à effectuer plusieurs cycles d'insertion-désinsertion d'ions (H^+ ou $\text{H}_3 \text{O}^+$) dans un électrolyte liquide et permettait ainsi d'améliorer très nettement le fonctionnement des dispositifs tout-solide utilisant les électrodes ayant subi ce traitement.

Nous nous sommes inspirés de ces résultats pour tenter de favoriser l'insertion réversible de Li^+ dans les couches amorphes de WO_3 ou de $\text{Li} \text{Cr} \text{O}_2$. Le formatage a été opéré sous forme de plusieurs cycles d'insertion-désinsertion de Li^+ dans une solution anhydre de LiClO_4 . Le rôle bénéfique de ce traitement a pu être systématiquement établi, ce qui nous a conduit à

* Toutefois, les films étant déposés par pulvérisation cathodique RF d'une cible de $\text{Li} \text{Cr} \text{O}_2$, nous montrerons que leur composition est sensiblement différente de la composition $\text{Li}_{1-x} \text{Cr} \text{O}_2$. Leur formulation $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$ est, de ce fait, plus représentative.

effectuer une étude comparative des couches avant et après formatage et à essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu.

V - 3.1.1 Microanalyse nucléaire

V - 3.1.1. a - *Analyse RBS (Rutherford Back Scattering)*

Elle est fondée sur la détection, dans un angle solide $d\Omega$, des particules (α dans notre cas) ayant subi une collision élastique avec un des atomes de la cible ; la probabilité de collision est faible, mais l'énergie de la particule rétrodiffusée est caractéristique de l'atome heurté et permet donc de l'identifier. Parallèlement, une interaction avec les couches électroniques de grande probabilité, est responsable d'une perte d'énergie proportionnelle à l'épaisseur traversée. Ce "pouvoir d'arrêt" est fonction de l'énergie des particules α et dépend de la nature et de la concentration des éléments dans la cible. Finalement, à chaque élément présent dans la cible (avec $M > 4$) correspond un pic dans le spectre RBS. La localisation en énergie de ce pic est caractéristique de la nature de cet élément.

La hauteur du pic pour chaque canal dépend du profil de concentration de cet élément, mais aussi des autres éléments présents dans la cible. Enfin, le nombre total de coups détectés sous le pic est proportionnel au nombre total d'atomes de cet élément.

V - 3.1.1. b - *Réaction nucléaire ${}^7\text{Li} (p, \alpha) {}^4\text{He}$*

Le lithium de masse atomique $M = 3$ ne peut être observé en rétrodiffusion de particules α ($M = 4$). Par ailleurs la section efficace de rétrodiffusion de protons par Li étant faible, nous avons préféré utiliser la réaction nucléaire ${}^7\text{Li} (p, \alpha) {}^4\text{He}$ pour suivre l'évolution de la concentration en Li dans les couches "insérées" ou "désinsérées" en Li^+ .

L'ensemble des résultats obtenus en microanalyse nucléaire montre que le formatage s'accompagne d'un changement de la forme des pics correspondant aux différents éléments, consécutif à une variation de la composition des couches analysées. Il y a bien incorporation de lithium dans la couche (que ce soit WO_3 ou LiCrO_2) lors d'un cycle d'insertion, mais en même temps la concentration en oxygène varie et on observe la présence de Cl en quantité plus ou moins importante. Le formatage s'accompagne aussi d'un phénomène de diffusion plus ou moins marqué de la couche analysée dans le substrat de carbone utilisé pour ce type d'analyse.

Ces résultats peuvent s'interpréter en termes de modification de la texture de la couche amorphe sous l'effet de l'énergie mise en jeu lors de "l'insertion" électrochimique de Li^+ . Il en résulterait une texture plus ou moins poreuse permettant la pénétration d'entités chargées qui seraient ensuite fixées à la surface des grains formés. La surface effective de contact entre l'électrode et l'électrolyte deviendrait très grande et permettrait "l'insertion" de Li^+ avec des taux très élevés.

V - 3.1.2 Méthodes électriques

L'hypothèse permettant d'interpréter l'allure des spectres obtenus en microanalyse nucléaire pour des électrodes amorphes laisse supposer que *les ions Li^+ sont "fixés" à la périphérie des grains et ne sont donc pas réellement "insérés" dans le matériau.*

Dans ces conditions, il nous est apparu nécessaire de vérifier si de telles électrodes fonctionnaient comme :

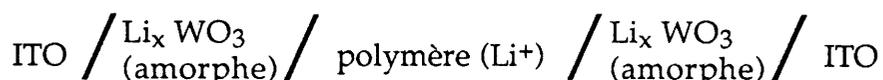
(i) *des électrodes réversibles* (pour lesquelles la différence de potentiel nécessaire à l'insertion est constante, ou ne varie que légèrement en fonction de la quantité de charge insérée) ;

(ii) *des électrodes bloquantes*, avec une très grande surface effective d'électrode, comme dans les supercondensateurs.

Nous avons pour cela utilisé deux méthodes : la spectroscopie d'admittance et la charge à courant constant.

V - 3.1.2. a - La spectroscopie d'admittance

A la figure 2 est donnée à titre d'exemple la "réponse en fréquence" entre 10^{-4} et 10^{-6} Hz de la cellule symétrique.



Un programme de modélisation nous a permis de simuler ces réponses en fréquence par des admittances fractionnaires $A (j\omega)^n$. Le schéma équivalent reporté sur la figure 2 a été obtenu en essayant de *mettre séparément en évidence les rôles des interfaces et du volume*.

Comme l'on pouvait s'y attendre, la réponse en fréquence est celle d'une *cellule à électrodes bloquantes* avec une capacité d'interface, C_i , très élevée ;

$$C_i \simeq 0,01 \text{ F/cm}^2$$

pour une épaisseur
 $e (\text{Li}_x\text{WO}_3) \simeq 1200 \text{ \AA}$

Cette valeur, très supérieure à celles observées usuellement sur des systèmes électrochimiques tout-solide, signifie bien que la surface effective de stockage de la charge aux interfaces est très grande devant la surface géométrique et confirme donc la discussion des résultats de microanalyse nucléaire.

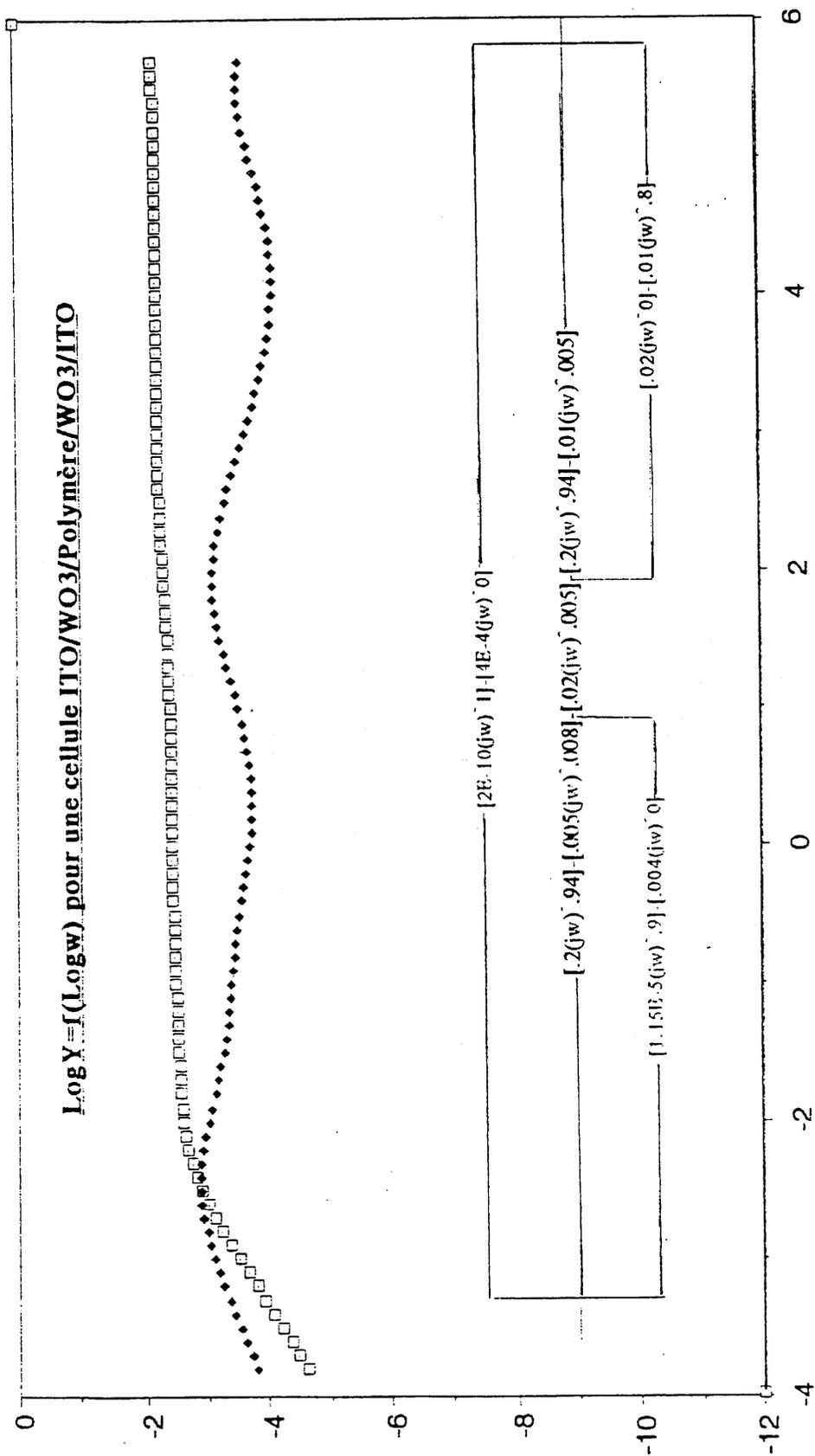
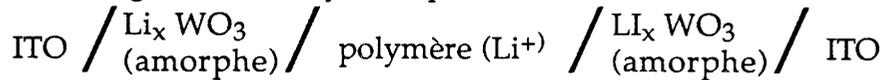


FIG. V - 2 : Réponse en fréquence de la cellule symétrique
 ITO / Li_x WO₃ / polymère (Li⁺) / ITO / Li_x WO₃ / (amorphe) / ITO

- ◆ Log Y_r = f (Log w)
- ◆ Log Y_i = f (Log w)

V - 3.1.2. b - Charge à courant constant

On charge la cellule symétrique



prise précédemment comme exemple illustratif, à courant constant $i = i_0$.

La tension aux bornes de la cellule peut s'écrire

$V(t) = 1/C_i \int i_0 dt + R i_0 = i_0 t/C + R i_0$ s'il s'agit d'une charge capacitive (cellule à électrodes bloquantes), alors qu'on aurait

$$V(t) \simeq E + R i_0$$

S'il s'agissait d'électrodes réversibles.

La courbe de la figure 3 montre sans ambiguïté qu'il s'agit d'électrodes bloquantes.

Le terme $R i_0 = V(t=0)$ permet de déterminer R qui correspond bien à l'inverse de la partie réelle de l'admittance pour $\omega \rightarrow 0$.

La pente de la droite $V(t)$ permet de déterminer C_i (constituée des deux capacités d'interface en série).

C_i dépend de i_0 , c'est-à-dire de la vitesse de charge ; la valeur obtenue est légèrement supérieure à celle obtenue, en spectroscopie d'admittance, pour $\omega \rightarrow 0$. Ce comportement est tout à fait normal puisque la partie imaginaire de l'admittance basse fréquence correspond à une admittance fractionnaire de pente 0.94, c'est-à-dire que :

$$C_i \omega = A / 0.94 \times \frac{\pi}{2} \times \omega^{0.94}$$

soit

$$C_i \equiv \frac{0.996 A}{\omega^{0.06}}$$

C_i est donc une fonction décroissante de ω et la mesure à courant constant qui correspond à une mesure avec un spectre de fréquences dans le domaine des très basses fréquences donne une capacité équivalente plus élevée et ceci d'autant plus que la vitesse de charge est faible.

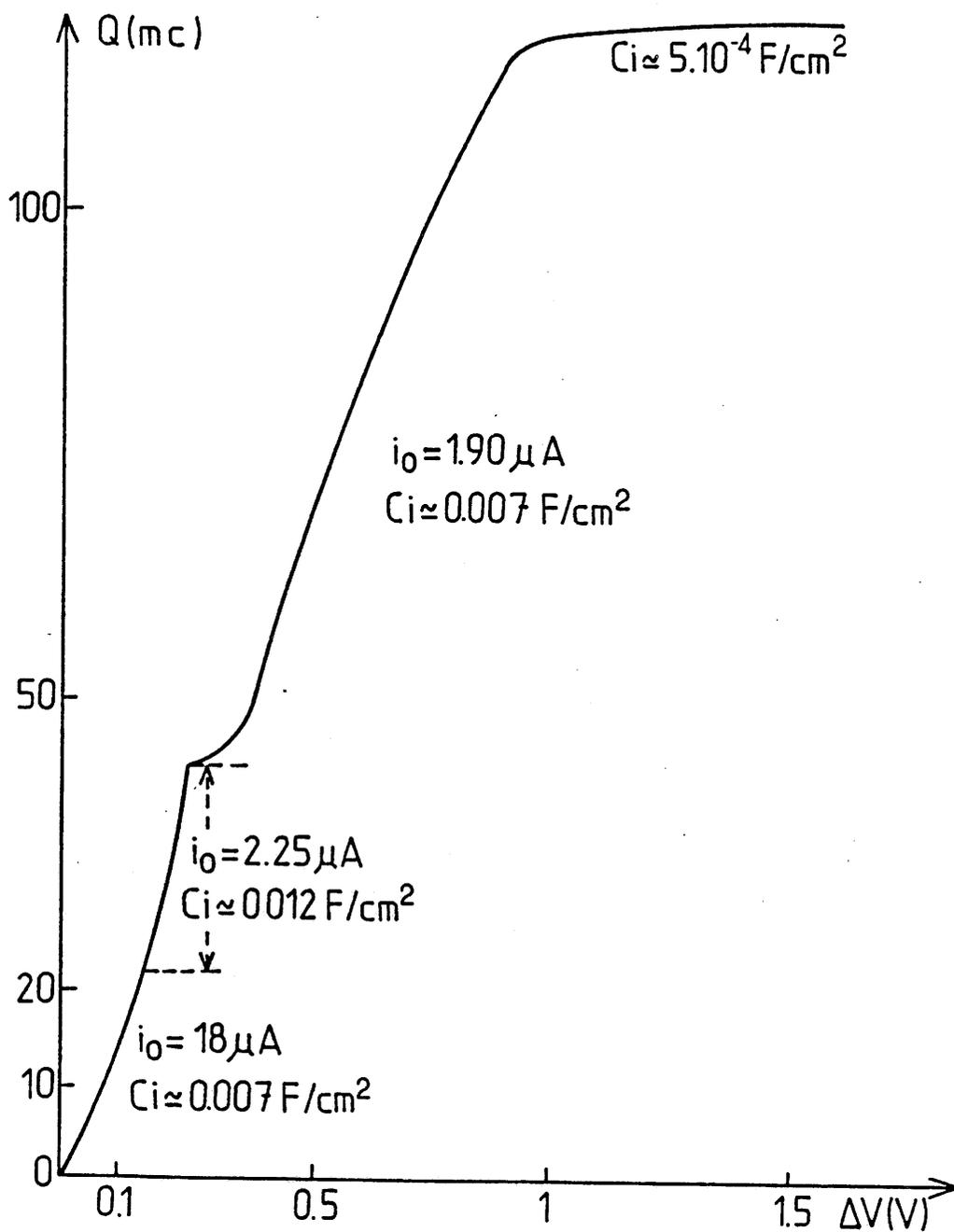


FIG. V- 3 : Charge à courant constant de la cellule symétrique :
ITO / $Li_x WO_3$ (amorphe) / polymère (Li^+) / $Li_x WO_3$ (amorphe) / ITO

On peut comprendre qualitativement ce comportement en imaginant la difficulté pour les ions Li^+ d'atteindre les zones les plus internes de contact entre l'électrode et l'électrolyte : quand la fréquence croît, ces zones participent de moins en moins à la capacité d'interface; de ce fait, la surface effective de contact décroît et la capacité diminue.

On notera enfin qu'au-delà d'une certaine quantité de charge, la pente $V(t)$ croît fortement et donc la capacité équivalente devient beaucoup plus faible. Ceci se produit à partir de $V = 1$ volt et correspond probablement à l'épuisement à l'électrode des charges Li^+ qui avaient été stockées lors du formatage.

V - 3.2 TENTATIVE D'INTERPRETATION

V - 3.2.1 Intervention des liaisons pendantes dans les processus électrochimiques

Les exemples connus suivants illustreront notre propos, bien qu'ils concernent des oxydes de type n , c'est-à-dire se comportant, à l'état de films minces, comme des ECC (Li^+) et non comme des ECA (Li^+).

V - 3.2.1. a - $\text{SrTiO}_3 - n$

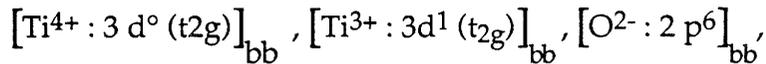
Généralement, la conduction dans $\text{SrTiO}_3 - n$ s'effectue par excitation d'électrons dans la bande de conduction à partir de niveaux donneurs, $\text{Ti}^{3+} : 3d^1 (t_{2g})$, peu profonds (5) ; elle n'est pas due à un processus de hopping entre états localisés.

Toutefois, des études antérieures effectuées au laboratoire, sur des céramiques et des films de $\text{SrTiO}_3 - n$, ont montré que des niveaux profonds peuvent être aisément créés dans la bande interdite de SrTiO_3 :

- au voisinage de la surface, dans le cas des céramiques, par simple abrasion mécanique de cette dernière (6) ;

- au sein, et à la surface, des couches minces amorphes obtenues par pulvérisation cathodique (7,8).

Ces niveaux profonds :



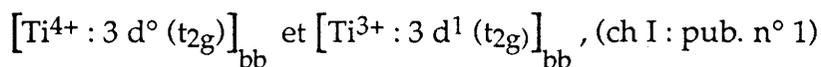
(bb \equiv "broken bond"), ont pour origine des liaisons Ti - O rompues, c'est-à-dire des défauts Ti - \square et O - \square ; ceux-ci seraient localisés essentiellement à la surface des cristallites (7).

Le modèle de bandes classique de Sr Ti O₃ est conservé ; toutefois, le niveau de Fermi serait fixé par les niveaux $[\text{Ti}^{4+} : 3 d^0 (t_{2g})]_{bb}$, (fig. 4), (8).

Rappelons également que les niveaux $[\text{Ti}^{3+} : 3 d^1 (t_{2g})]_{bb}$ confèrent au semiconducteur une absorption dans le visible et l'infra-rouge (7).

En outre les défauts associés facilitent, dans le cas des cellules photélectrochimiques avec les photoanodes hybrides Ga As - n / Sr Ti O₃ - n, l'absorption d'espèces ionisées (présentes dans l'électrolyte) sur les sites Ti - \square (8).

Finalement la conduction électronique s'effectue par hopping, au voisinage du niveau de Fermi, entre les états localisés



On pouvait ainsi naturellement justifier l'effet électrochromique, non explicité à ce jour, observé sur des films amorphes de Sr Ti O₃ par C.M. Lampert (9).

Les propriétés électrochromiques résulteraient de l'injection d'électrons dans les niveaux $[\text{Ti}^{4+} : 3 d^0 (t_{2g})]_{bb}$, associés aux sites Ti⁴⁺ - \square donnant alors naissance aux niveaux (partiellement) localisés $[\text{Ti}^{3+} : 3 d^1 (t_{2g})]_{bb}$. Cette injection d'électrons serait accompagnée de l'absorption des cations Li⁺, provenant de l'électrolyte, au voisinage des sites Ti - \square , stabilisant les niveaux $[\text{Ti}^{3+} : 3 d^1 (t_{2g})]_{bb}$.

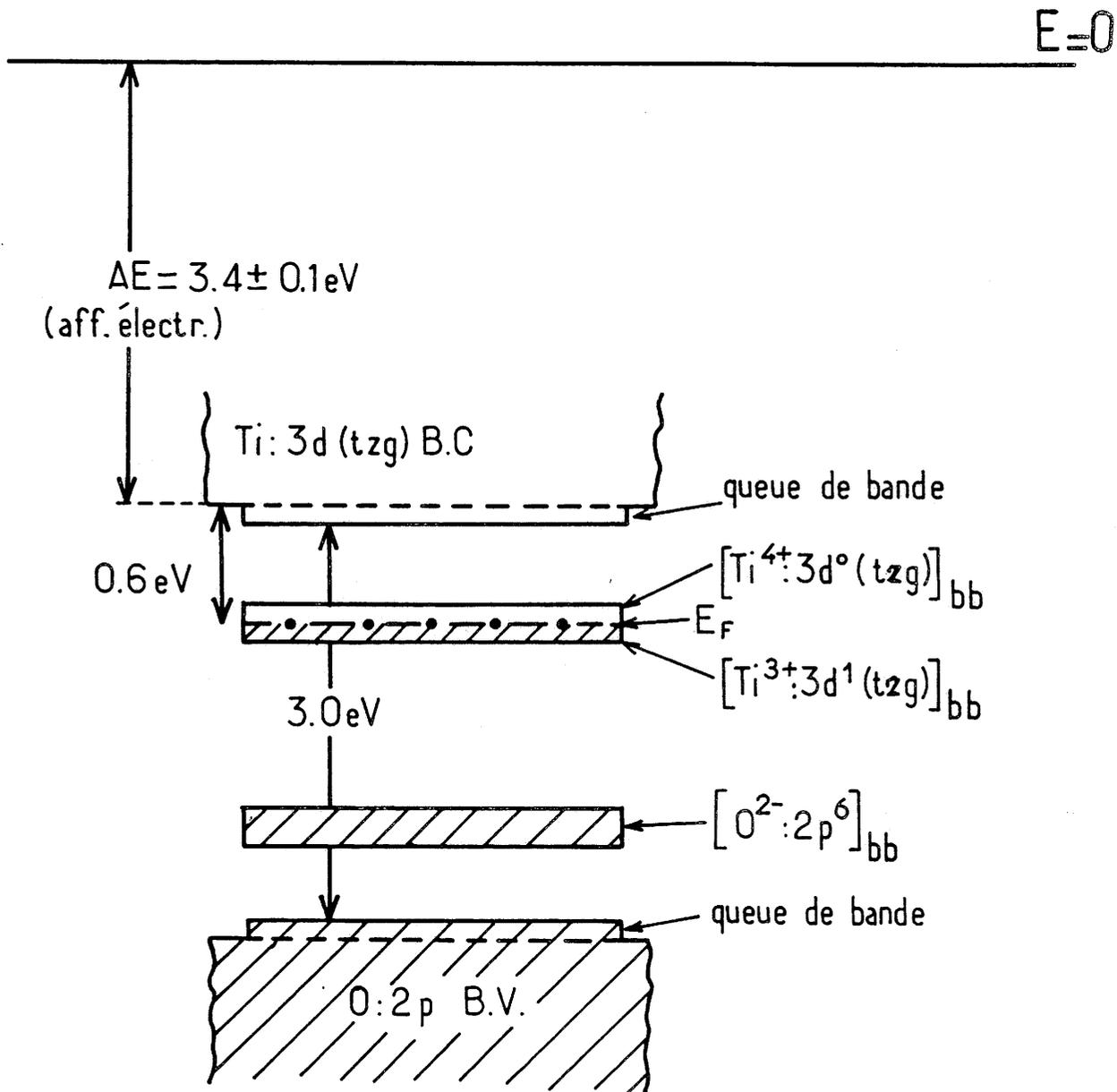


FIG. V - 4 : Mécanisme de transport dans les films amorphes de SrTiO_3-n (8, publ. 1).

Un modèle simple d'électrocoloration des films, que nous proposerions, est reporté sur la figure 5.

V - 3.2.1. b - $WO_3 - n$

On pouvait également de la même manière rendre compte des propriétés électrochromiques de films de WO_3 amorphes : le diagramme énergétique établi pour WO_3 amorphe par W.C. Smith (10) rend effectivement compte de l'existence de niveaux profonds. Toutefois ce dernier ne précise pas l'origine de ces niveaux.

Par analogie avec $SrTiO_3 - n$, nous suggérons de les associer aux états $[W^{6+} : 5 d^0 (t_{2g})]_{bb}$ et $[W^{5+} : 5 d^1 (t_{2g})]_{bb}$, qui auraient pour origine des liaisons $[W-\square]_{bb}$ (liaisons W - O rompues), localisées essentiellement à la surface des cristallites.

Le modèle d'électrocoloration des films serait ainsi semblable à celui établi pour $SrTiO_3$: l'électrocoloration résulterait de l'absorption des ions (H^+ , Li^+ ...) au voisinage de $W - \square$, induisant une stabilisation accrue des niveaux $[W^{5+} : 5 d^1 (t_{2g})]_{bb}$.

V - 3.2.2 Extension du modèle

Il nous a semblé judicieux d'étendre ce modèle simple à des films amorphes de type p, à base d'oxydes d'éléments de transition, dont les performances électrochromiques potentielles n'avaient pas été envisagées à ce jour.

Ces oxydes seraient ainsi complémentaires des oxydes $SrTiO_3 - n$ et $WO_3 - n$, puisqu'ils se coloreraient, — en présence d'un électrolyte conducteur cationique (H^+ , Li^+ ...) — sous l'effet d'une polarisation anodique.

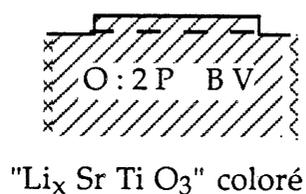
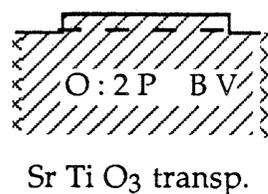
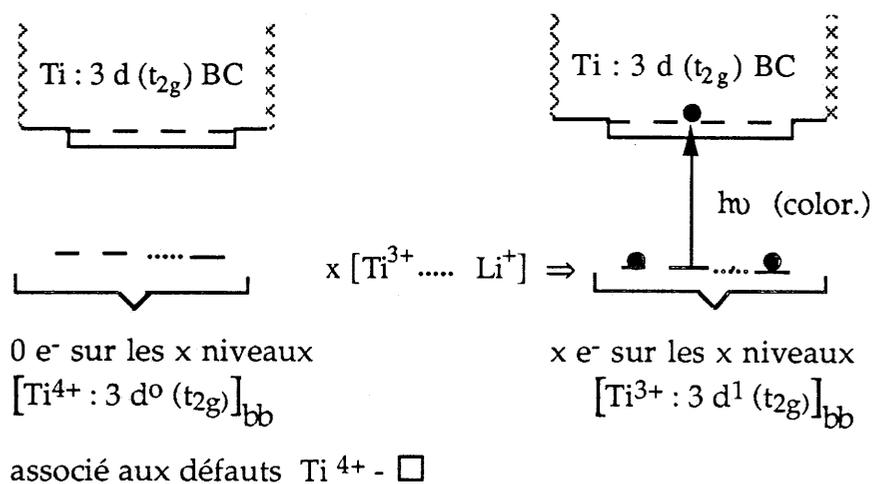
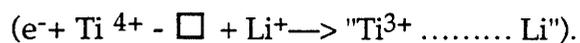
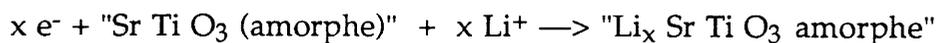


FIG. V - 5 : Le modèle de la coloration sur les films amorphes de Sr Ti O₃ porte sur la formation de centres de couleur obtenus par piégeage d'électrons sur les défauts : "Ti³⁺ ... Li⁺".

V - 3.3 LE CHOIX

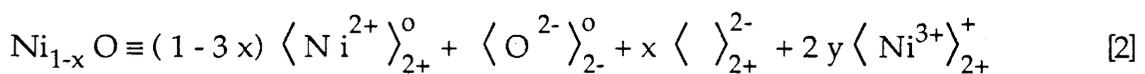
Nous ne porterons ici notre attention que sur les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, $Ni_{1-x}O$, qui est effectivement un semiconducteur de type p (11). Toutefois sa structure (de type Na Cl) ne permet pas, en principe, l'intercalation réversible des ions Li^+ (12). Cependant le passage de l'état cristallisé à l'état amorphe (modèle microcristallin, Ch II : § I-2) devrait se traduire par l'apparition de propriétés électrochromiques.

Les paramètres de préparation des cibles, à partir desquelles seront déposés les films, seront reportés plus loin (§V - 4.1). Toutefois, afin de pouvoir définir ultérieurement ces paramètres, il convient de rappeler ici les principaux mécanismes connus d'incorporation du lithium dans l'oxyde de nickel. Nous présenterons brièvement, au préalable, l'oxyde de nickel suivant les notations bien connues de Besson (13).

V - 3.3.1 L'oxyde de nickel

L'oxyde de nickel stœchiométrique NiO de couleur verte est un isolant électrique. Cependant, chauffé à l'air à des températures suffisantes, il peut fixer de l'oxygène selon l'équation $(1-x)NiO + x/2O_2(g) \rightarrow Ni_{1-x}O$ [1] et devenir ainsi un semiconducteur de type p.

La réaction [1] traduit en effet une augmentation du nombre de Ni^{3+} , et donc du nombre de trous d'électrons, exprimée suivant le formalisme de Besson par :



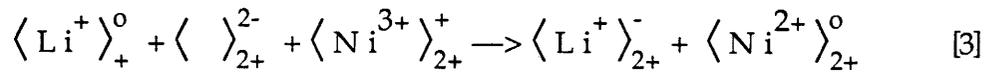
$\langle Ni^{2+} \rangle_{2+}^0$ et $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$ représentent respectivement un ion nickel et un ion oxygène situés en position nodale dans le réseau ; $\langle \rangle_{2+}^{2-}$ et $\langle Ni^{3+} \rangle_{2+}^+$ désignent respectivement une lacune cationique et un trou d'électrons (p).

V - 3.3.2 Mécanismes d'incorporation du lithium dans l'oxyde de nickel

V - 3.3.2. a - Mécanisme selon Parravano et Boudard (14)

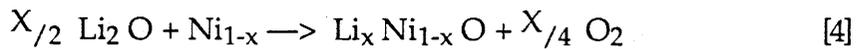
Ces auteurs montrent que généralement le niveau de Fermi s'élève, — donc que la concentration en trous diminue —, pour des teneurs en dopant inférieures à 0,1 % environ.

Cela peut s'expliquer si les ions lithium incorporés comblerent les lacunes cationiques de l'oxyde de nickel non stœchiométrique (réaction [2]), selon l'équation :



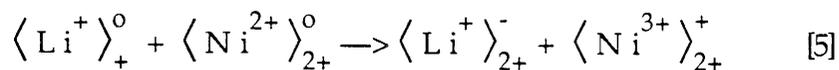
où $\langle \text{Li}^+ \rangle_+^0$ représenté un ion Li^+ dans le réseau Li_2O et où $\langle \text{Li}^+ \rangle_{2+}^-$ désigne un ion Li^+ en substitution au nickel.

Cette équation, exprimant la disparition des trous d'électrons au profit de l'électroneutralité du réseau, peut s'exprimer sous sa forme plus générale par :



V - 3.3.2. b - Mécanisme selon Novotny (15)

Pour des teneurs en dopant supérieures à 0,1 % Novotny a mis en évidence que l'incorporation d'ions lithium dans l'oxyde de nickel, en présence d'air, accroît le caractère semiconducteur p. (fig. 4). Reliant la conductivité à la concentration de trous d'électrons. $[p] = [\text{Ni}^{3+}]$, l'auteur propose alors le mécanisme suivant :



Cette équation rend compte effectivement de l'accroissement du nombre de trous d'électrons.

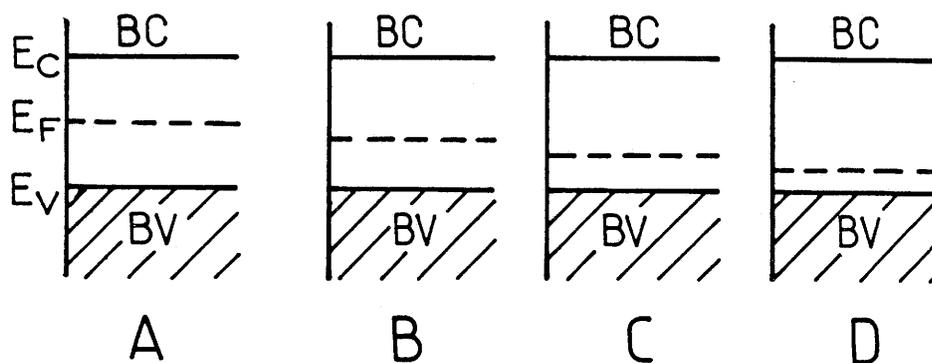
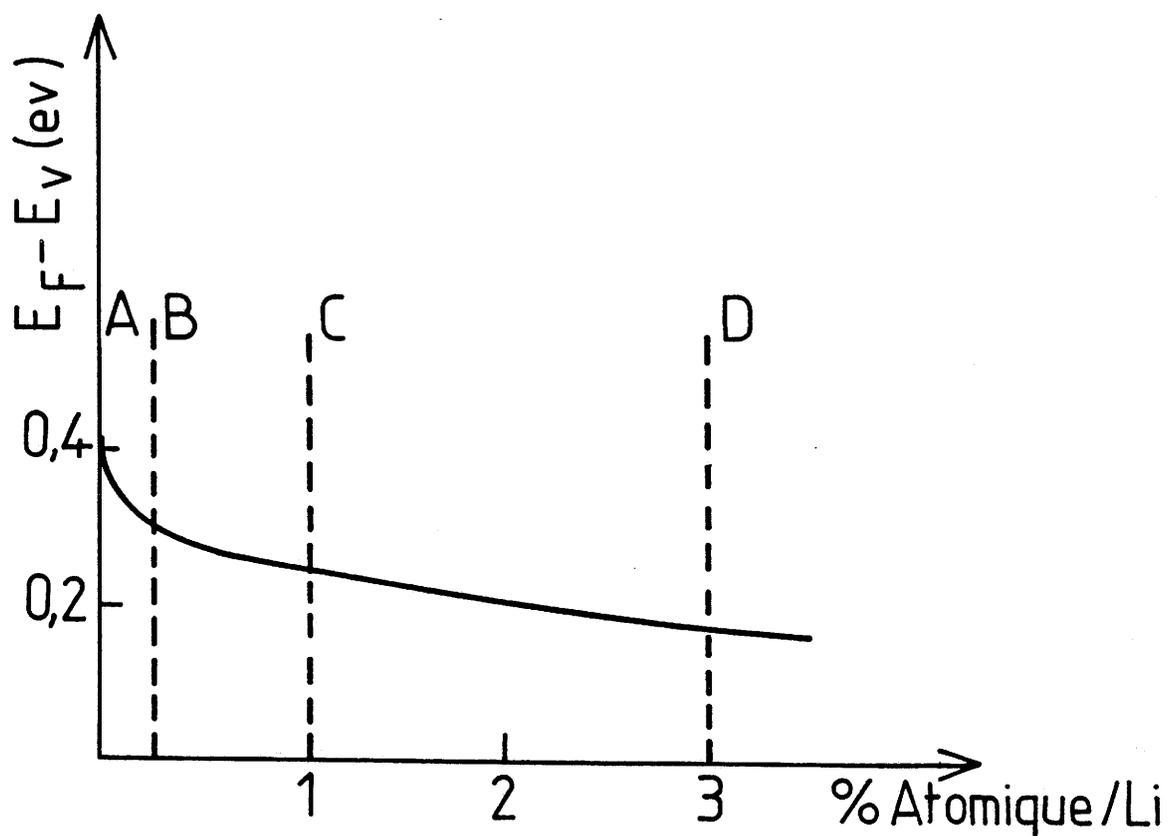
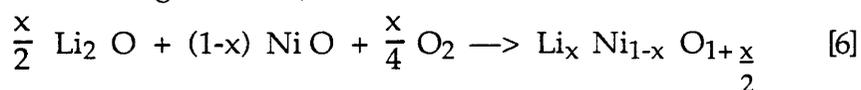


FIG. V - 6 : Position du niveau de Fermi, E_F , dans $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}_{1+x/2}$, en fonction du pourcentage atomique de lithium (15).

Sa forme générale s'écrit :

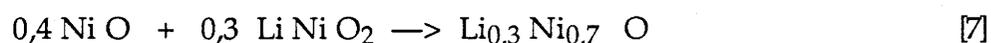


x peut être aussi élevé que 0,3 environ (15)

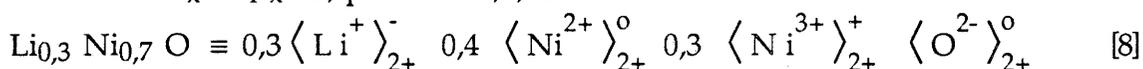
V - 3.3.2. c - Remarque : le système Li Ni O₂ - Ni O

Pizzini et al. (12) ont montré que la phase

Li_x Ni_{1-x} O (réact. [4]) pouvait en fait être obtenue avec une teneur en lithium aussi élevée que 30 %, à partir de Li Ni O₂ et Ni O suivant la réaction :



Li_x Ni_{1-x} O, pour x = 0,3, s'écrit selon le formalisme choisi :



V - 3.3.3 Les films Li_{2x-y} Ni_{1-x} O_z (x ≈ 0,3 ; y < 2x ; 1 ≤ z ≤ 1 + x/2)

Les remarques précédentes justifient notre intérêt porté sur les films



avec : $x \approx 0,3 ; y < 2x ; 1 \leq z \leq 1 + \frac{x}{2}$.

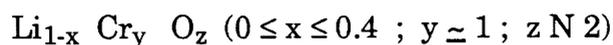
qui pouvaient constituer, à l'état amorphe des ECA (Li⁺) performantes, c'est-à-dire :

- transparentes à l'état inséré (y = 0 et Ni²⁺ présent exclusivement),
- colorées à l'état désinséré (y > 0) en raison de la présence de Ni³⁺.

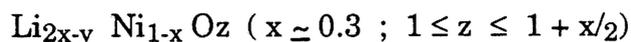
Nous expliciterons plus en détail les propriétés électrochromiques de ces films (§V-4.3.).

Quant aux potentiels de (de)greffage "des ions Li⁺", ils seraient fonction de l'affinité électronique du couple Ni²⁺ / Ni³⁺ (en négligeant l'adsorption d'espèces, autres que les ions Li⁺, sur la surface des films...).

V - 4- ETUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHROMES DES COUCHES MINCES :



et



V - 4.1 PRÉPARATION DES FILMS

V- 4.1.1 $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$

V- 4.1.1. a - Réalisation de la cible

La phase choisie pour réaliser la cible est LiCrO_2 , obtenue selon

$$\text{la réaction : } \frac{1}{2} \text{Li}_2 \text{CO}_3 + \frac{1}{2} \text{Cr}_2 \text{O}_3 \xrightarrow[800^\circ\text{C (6 h)}]{\text{Air}} \text{LiCrO}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2$$
↑

Le composé obtenu est broyé puis comprimé, dans un moule de 75 mm de diamètre, avec une force de 1 tonne appliquée pendant 1 minute.

La pastille de poudre compactée, ainsi obtenue, est frittée à 850°C à l'air (le spectre de diffraction X résultant est caractéristique de la phase LiCrO_2).

V - 4.1.1. b - Réalisation des films

Une fois mise en place dans l'appareil de pulvérisation cathodique RF Alcatel, les films amorphes (fig. 7) de composition LiCrO_2 (fig. 8) ont effectivement été déposés selon les conditions de dépôt :

- . P = 80 W
- . P = 5.10^{-3} mb
- . Atmosphère : Argon
- . Substrat "non intentionnellement" chauffé ($t \simeq 80^\circ\text{C}$)

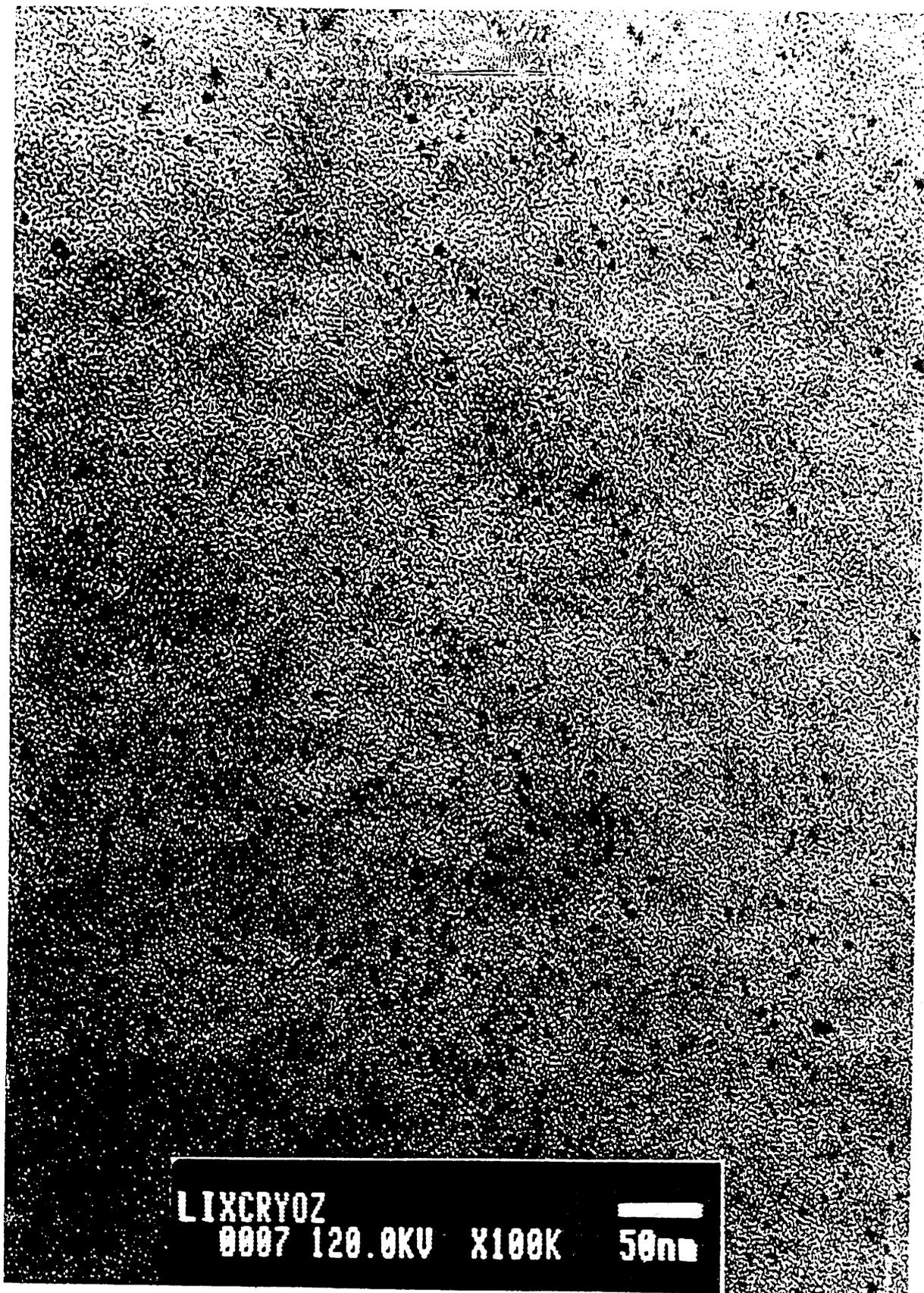


FIG. V - 7 : Cliché de microscopie électronique, visualisant la morphologie de la surface des films.

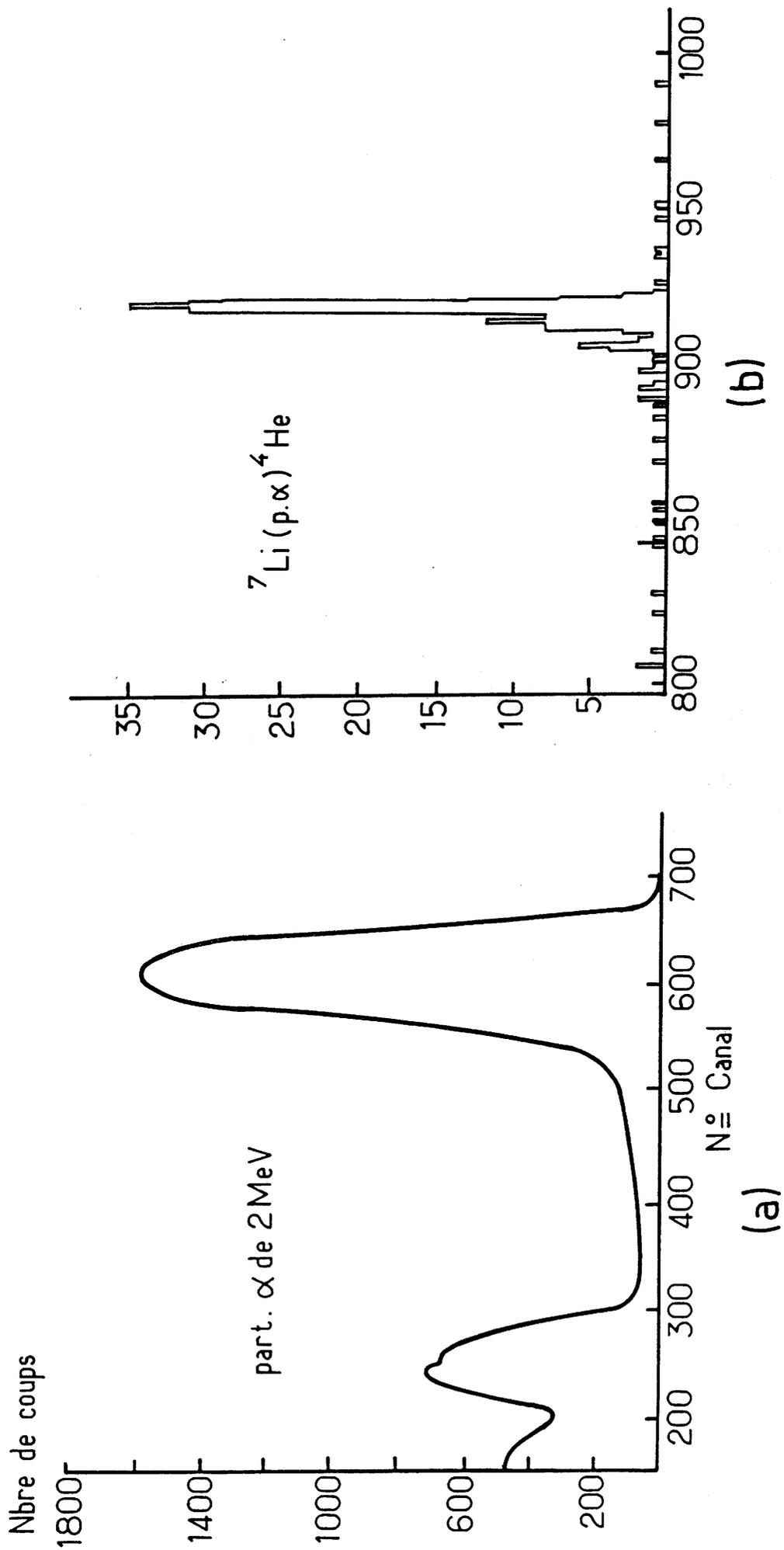
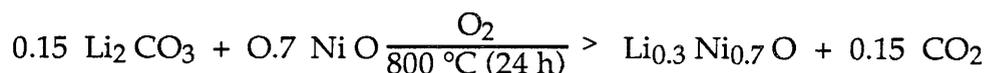


FIG. V - 8 : Spectres RBS (a) et NRA (b) (nucl. react. analysis) des films de composition proche de Li Cr O₂

V - 4.1.2 $\text{Li}_{2x-y} \text{Ni}_{1-x} \text{O}_z$

Pour les raisons évoquées précédemment (§ V-3.3.2. c), nous avons réalisé une cible de composition $\text{Li}_{0.3} \text{Ni}_{0.7} \text{O}$ obtenue selon la réaction :



Les films amorphes (aux R.X et pour lesquels les clichés de microscopie électronique sont semblables à ceux des films de LiCrO_2) de composition $\text{Li}_{0.3} \text{Ni}_{0.7} \text{O}$ (fig. 9) ont effectivement été déposés selon les conditions de dépôt :

- . P = 30 W
- . P = 5 mb
- . Atmosphère : Ar (95 %) - O_2 (5%)
- . Substrat "non intentionnellement" chauffé* ($t \simeq 80^\circ\text{C}$)

V - 4.2 Propriétés électrochromiques des films

Nous ne présenterons ici que les performances électrochromes en lumière monochromatique des films* :



ayant, donc, pratiquement la composition optimale. Le montage de la figure 10 a été utilisé pour mesurer les performances électrochromes des films. Il peut être divisé en trois parties : la cellule à deux électrodes, la partie optique et la partie électronique.

La cellule est formée de :

- une cuve en quartz à faces parallèles,

* Les films déposés sur des substrats chauffés à $t > 450^\circ\text{C}$ sont cristallisés.

* L'étude approfondie des propriétés électroniques des films fera l'objet de la thèse de Bertrand Morel.

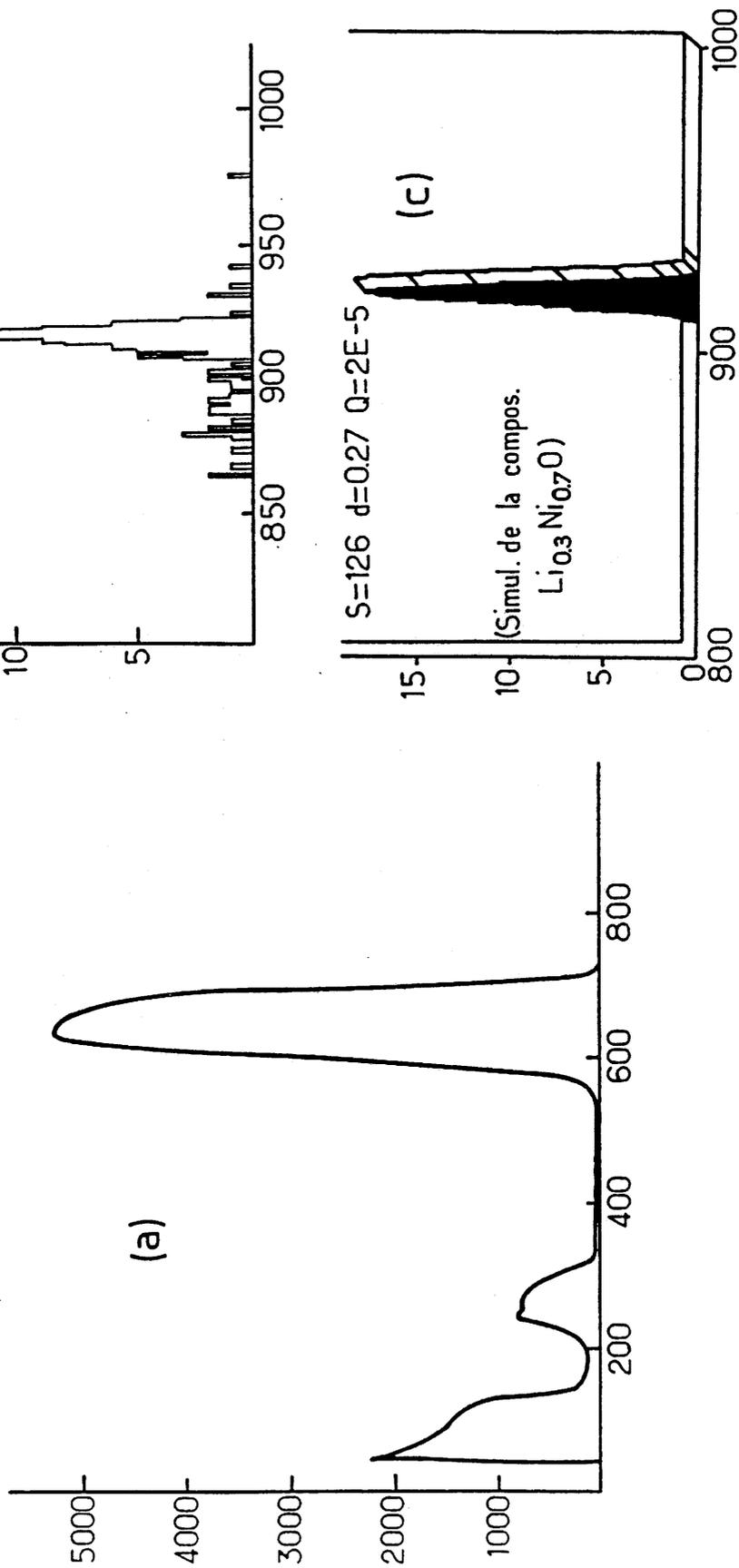


FIG. V - 9 : Spectres RBS (a), NRA expérimental (b) et théorique (c'est-à-dire simulé) (c) des films de composition proche de Li_{0.3} Ni_{0.7} O.

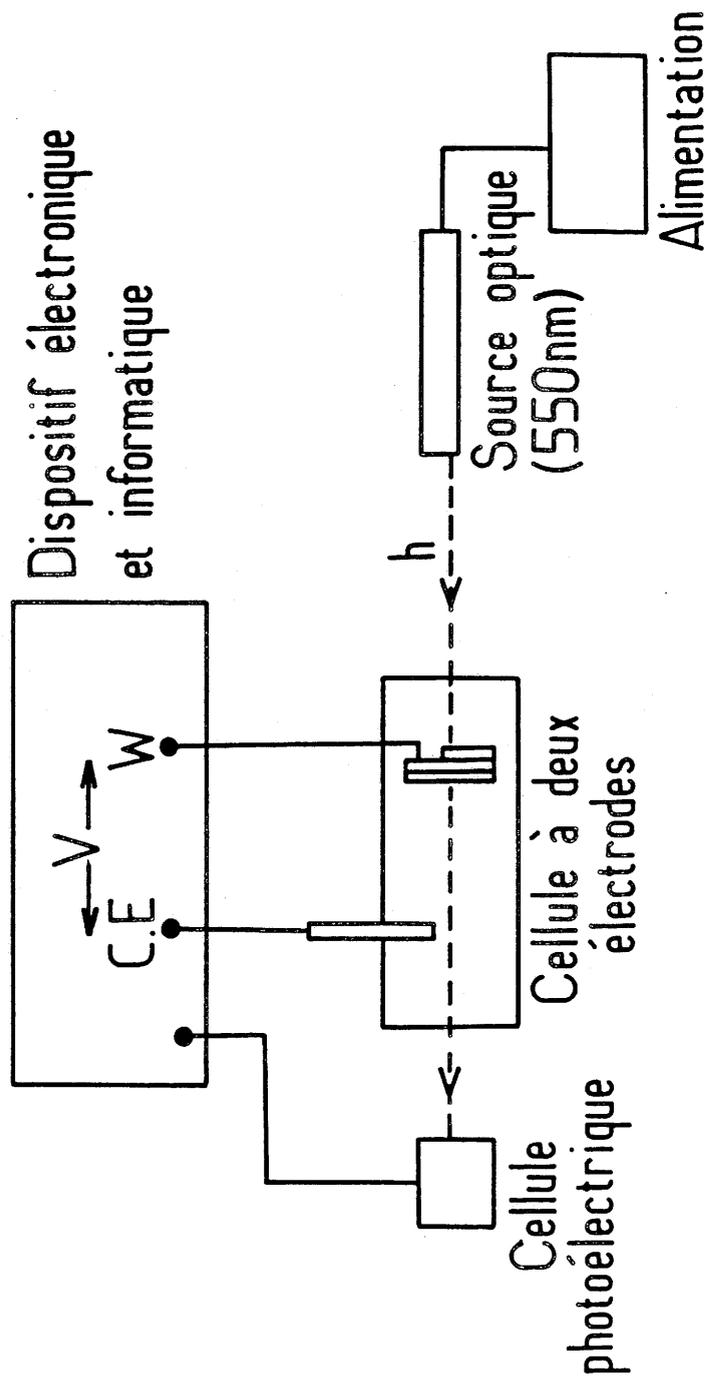


FIG. V - 10 : Schéma de principe du montage utilisé pour la mesure des performances électrochromes des couches de WO₃ en lumière monochromatique

— l'électrolyte qui est une solution organique de Li Cl O_4 (1 M)/PC (PC \equiv carbonate de propylène)

— l'électrode de travail (W) constituée par la configuration électrochrome, c'est-à-dire formée par une couche de 1000 Å de $\text{Li}_{1-x} \text{Cr O}_2$ ($\text{Li}_{0,6-y} \text{Ni}_{0,7} \text{O}$) déposée sur un support de verre ; celui-ci était préalablement recouvert d'une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (ou ITO) dont une partie avait été masquée pour permettre l'amenée du courant par un contact de cuivre.

— La contre électrode en lithium (CE), jouant également le rôle d'électrode de référence.

La partie optique du système était constituée :

— d'une source polychromatique filtrée à 550 nm (cette longueur d'onde correspondant à la sensibilité maximale de l'œil) qui éclaire la configuration électrochrome,

— d'une cellule photoélectrique au silicium monocristallin qui mesure le flux lumineux transmis à travers le système.

Enfin la partie électronique et informatique du montage a été décrite dans la deuxième partie.

V- 4.2.1 Les films amorphes

Leurs performances électrochromes sont illustrées sur la figure 11 qui montre l'évolution de la transmission en fonction du temps, pour différentes tensions de coloration (V_c) et décoloration (V_d), appliquées entre W et CE pour :

- les premiers cycles
- au-delà de 1000 cycles.

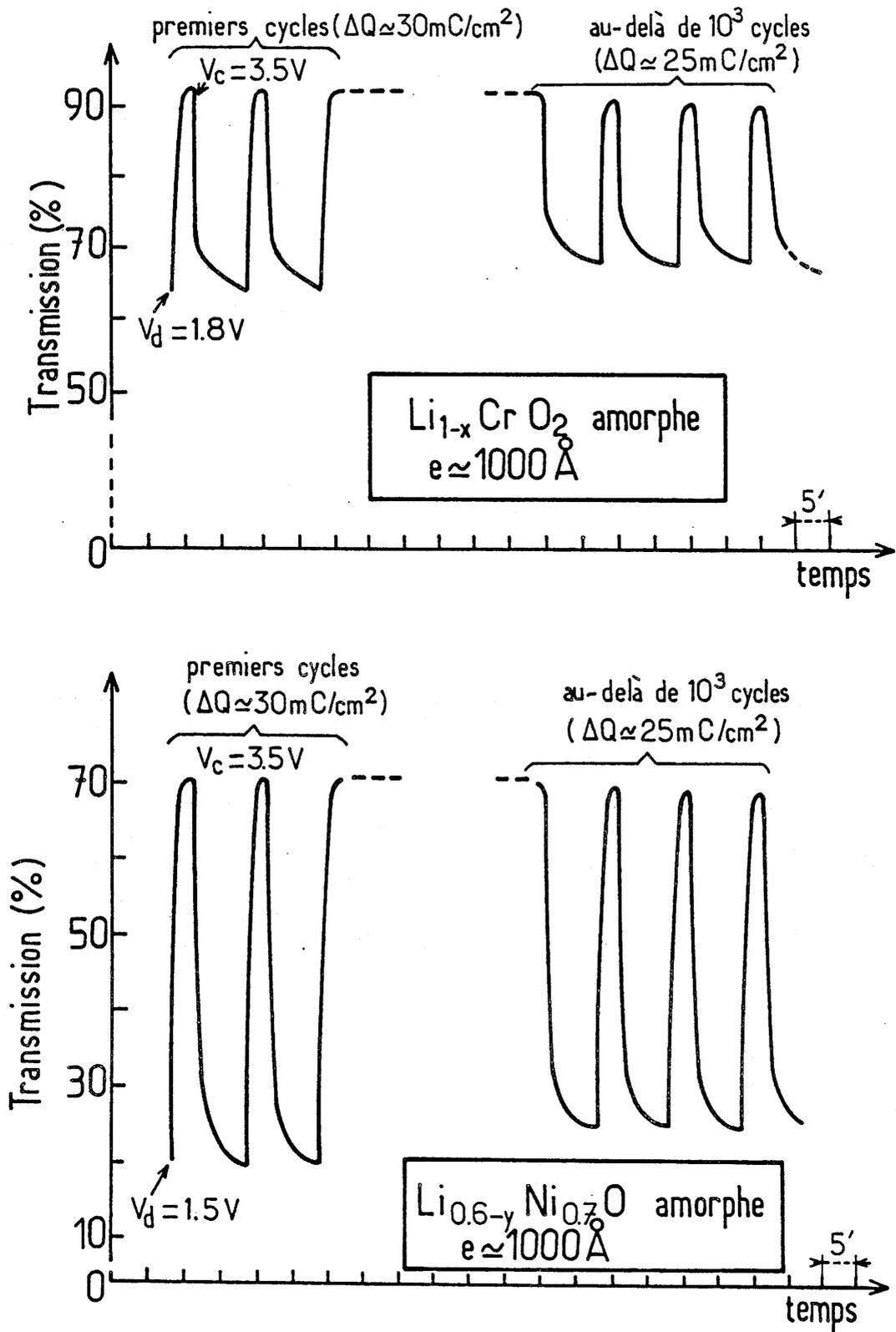


FIG V - 11 : Evolution en fonction du temps de la transmission à 550 nm des ECC pour différentes tensions de coloration (V_c) et de décoloration (V_d)

La stabilité électrochromique des films est tout à fait remarquable. En effet, même au-delà de 10^4 cycles de coloration - décoloration (seuil imposé par les industriels), la quantité de charge ΔQ échangée entre W et CE reste supérieure à 20 mC/cm^2 (ce qui correspond sensiblement à $x = 0.4$ pour $\text{Li}_{1-x} \text{Cr O}_2$ et à $y = 0.4$ pour $\text{Li}_{0,6-y} \text{Ni}_{0,7} \text{O}$).

V - 4.2.2 Les films cristallisés (déposés sur des substrats chauffés à 300°C)

La quantité de charge échangée n'excède pas, dans les deux cas, 2mC/cm^2 .

V - 4.2.3 Le modèle électro (dé)coloration

Il apparaît ainsi clairement que la seconde approche de recherche d'électrodes ECA (Li^+), exposée précédemment (V-3) est la plus judicieuse.

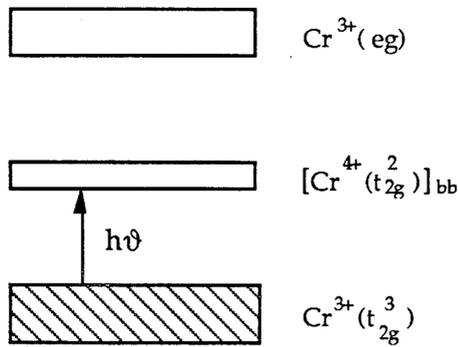
Pratiquement le même modèle d'électro-(dé)coloration s'appliquerait pour $\text{Li}_{1-x} \text{Cr O}_2$ et pour $\text{Li}_{0,6-y} \text{Ni}_{0,7} \text{O}_1$

V - 4.2.3. a - $\text{Li}_{1-x} \text{Cr O}_2$

S'agissant d'un semiconducteur de type p, il nous faut faire intervenir les niveaux accepteurs profonds $[\text{Cr}^{4+} : 3 d^2 (t_{2g})]_{\text{bb}}$ (bb \equiv "broken-bond").

Ces niveaux profonds auraient pour origine des liaisons Li - O rompues et résulteraient de l'oxydation du semiconducteur, liée à la migration (annexe IV) du semiconducteur vers l'électrolyte des ions Li^+ correspondants.

La coloration des films $\text{Li}_{1-x} \text{Cr O}_2$ ($x > 0$) résulterait des transitions électroniques entre les niveaux $\text{Cr}^{3+} : 3 d^3 (t_{2g})$ et les niveaux $[\text{Cr}^{4+} : 3 d^2 (t_{2g})]_{\text{bb}}$, (figure)



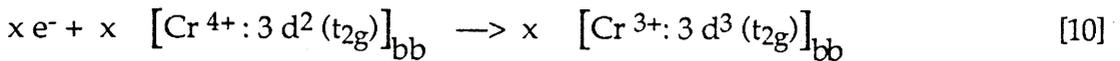
Les niveaux $[Cr^{4+}(t_{2g}^2)]_{bb}$ sont donc associés aux défauts $Cr^{4+} - O - \square$, où \square désigne une lacune de lithium.

Le formalisme de Besson, précédemment décrit, appliqué à ces défauts, et s'exprimant par : $\langle Cr^{4+} \rangle_{3+}^+ \langle O \rangle_{2-}^0 \langle \rangle_+^-$ [9]

met bien en évidence l'affinité des sites $\langle \rangle_+^-$ vis-à-vis des ions Li^+ pourvu que les ions Cr^{4+} occupant les sites $\langle Cr^{3+} \rangle_{3+}^0$ aient été réduits en Cr^{3+} .

Le processus de décoloration peut ainsi être décrit par trois étapes (probablement simultanées) :

1° - réduction du film, sous l'effet de la polarisation (cathodique) de l'électrode, suivant :



2° - Diffusion (annexe IV) des ions Li^+ provenant de l'électrolyte à la surface et vers le cœur du film.

3° - "greffage" des ions Li^+ sur les défauts $Cr^{3+} - O - \square$, pour redonner $[Cr^{3+} - O - Li]_{bb}$, accompagné d'une stabilisation des niveaux $[Cr^{3+}(t_{2g}^3)]_{bb}$ correspondants dans les niveaux de valence $Cr^{3+}(t_{2g}^3)$.

V - 4.3.3. b - $Li_{0,6-y} Ni_{0,7} O$

Les mêmes concepts s'appliquent évidemment ici.

Les niveaux accepteurs $[Cr^{4+} : 3 d^2 (t_{2g})]_{bb}$, précédemment évoqués, sont ici remplacés par les niveaux $[Ni^{3+} : 3 d^+ (eg^1)]_{bb}$.

V -5- LES CELLULES ÉLECTROCHROMES TOUT-SOLIDE

- / WO₃ / Polym. (Li⁺) / Li_{1-x} Cr O₂ /.

- / WO₃ / Polym. (Li⁺) / Li_{0,6-y} Ni_{0,7} O /.

V - 5.1 AVANT PROPOS : OPTIMISATION DES PERFORMANCES ÉLECTROCHROMIQUES DES FILMS DE WO₃

Il est évident que les concepts précédents s'appliquent également à WO₃. Nous avons pu ainsi optimiser les conditions de dépôt de façon à obtenir des films amorphes ayant une densité accrue de liaisons pendantes, (§ V-3.1.).

Les performances électrochromiques des films de WO₃, ainsi "optimisées", sont tout à fait remarquables (fig. 12).

Les processus d'électro-(dé)coloration des films sont analogues à ceux intervenant pour SrTiO_{3-n} (§ V-3.2.1.). Nous remplacerons simplement ici les niveaux $\left[\text{Ti}^{3+} : 3 d^1 (t_{2g}) \right]_{bb}$ et $\left[\text{Ti}^{4+} : 3 d^0 (t_{2g}) \right]_{bb}$ respectivement par les niveaux $\left[\text{W}^{5+} : 5 d^1 (t_{2g}) \right]_{bb}$ et $\left[\text{W}^{6+} : 5 d^0 (t_{2g}) \right]_{bb}$.

V - 5.2 LES CELLULES

Les figures 13 et 14 montrent respectivement l'évolution en fonction du temps de la transmission et les spectres optiques de transmission à l'état décoloré et coloré, pour les cellules électrochromes tout-solide.

Les courbes de la figure 14 sont relatives aux spectres obtenus après que la tension ait été appliquée pendant seulement une minute avant le début de l'enregistrement.

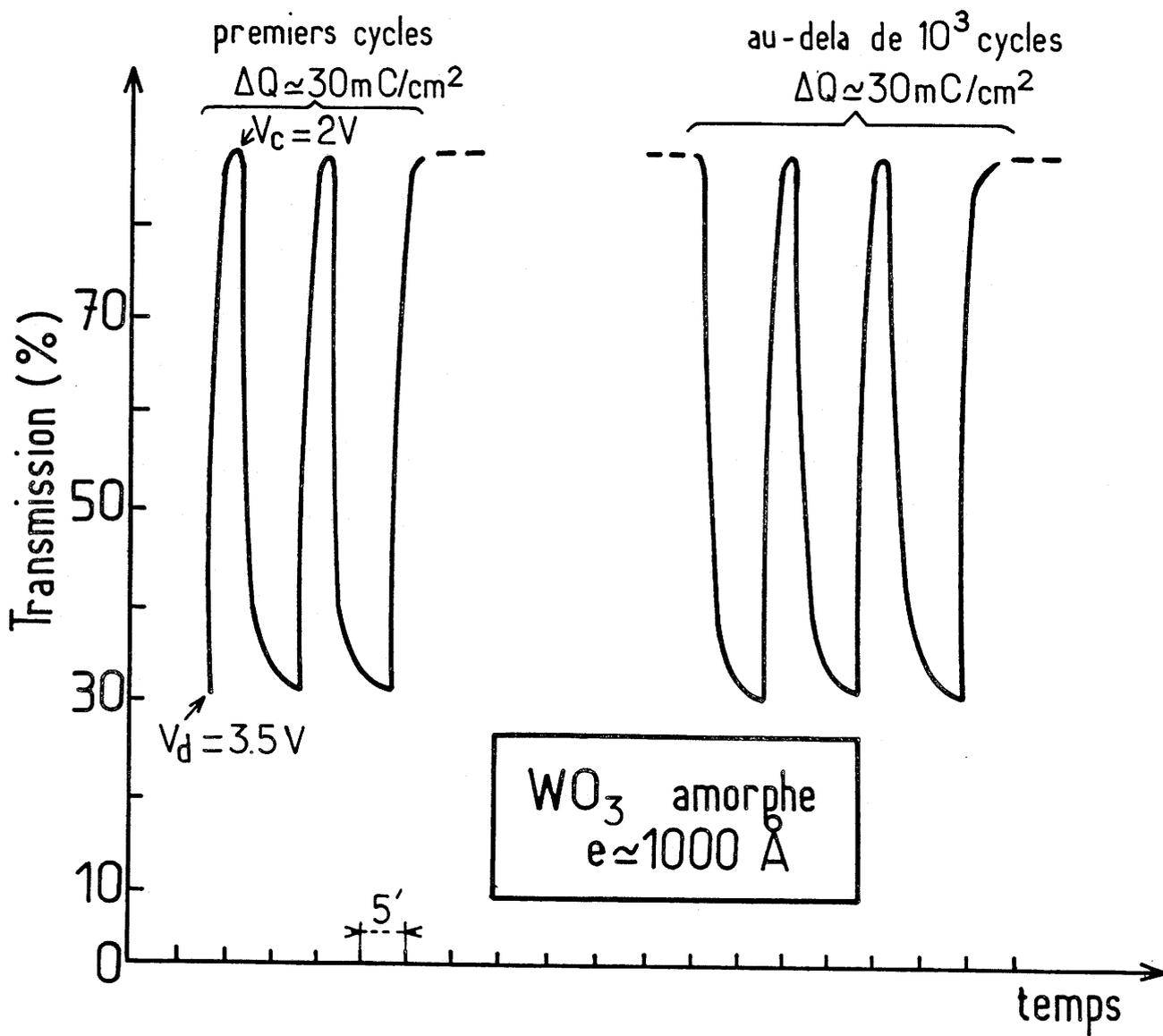


FIG V - 12 : Evolution en fonction du temps de la transmission à 550 nm des films de WO₃ amorphe

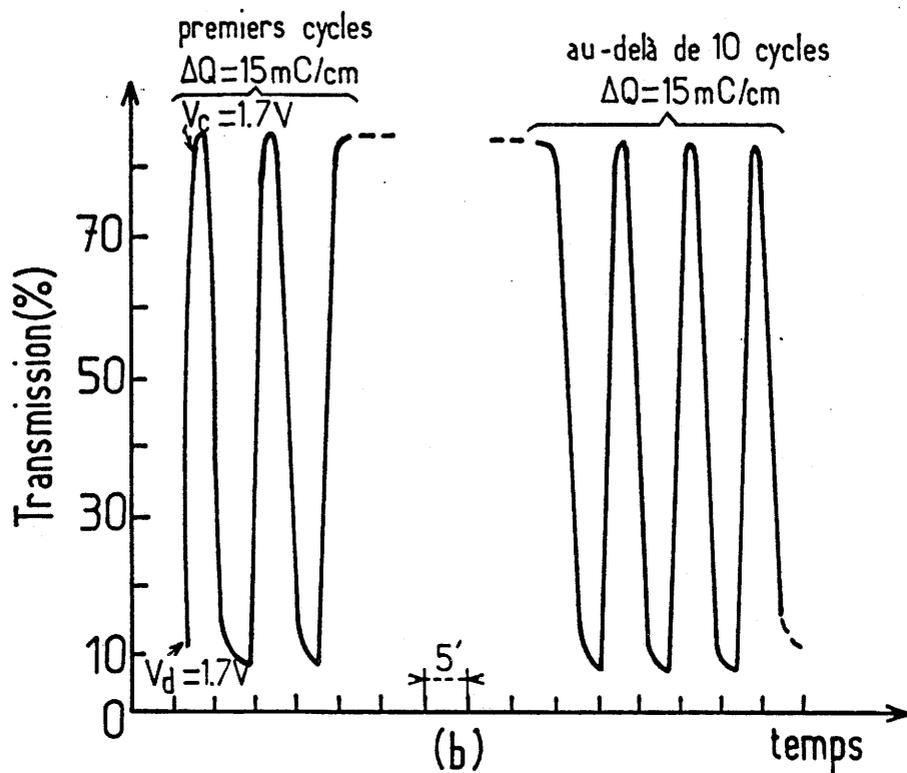
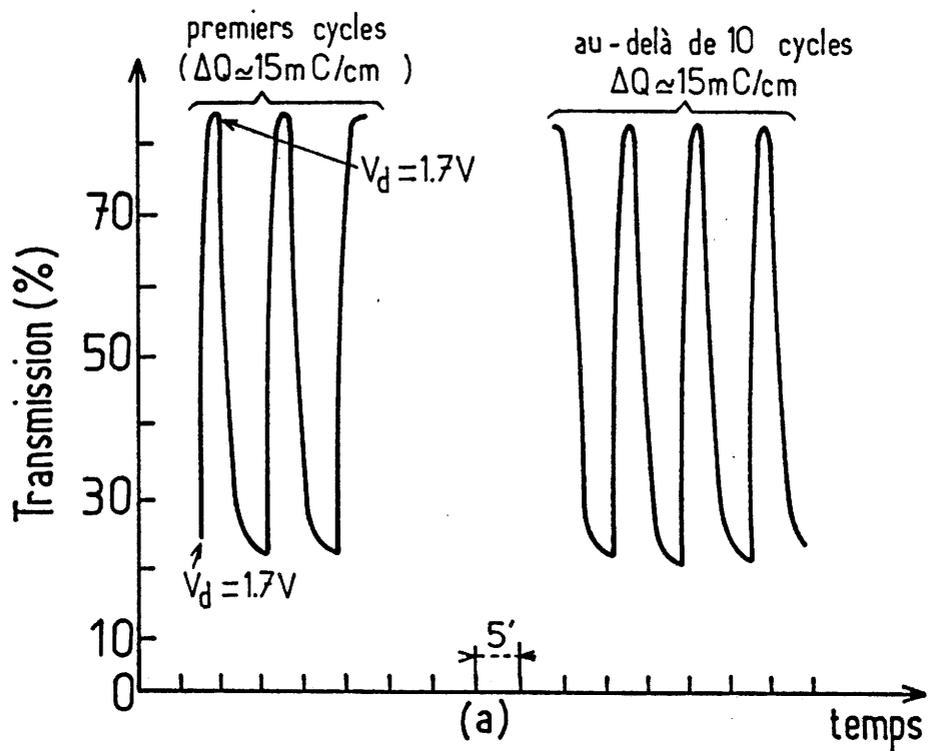


FIG. V - 13 : Evolution en fonction du temps de la transmission à 550 nm des cellules électrochromes tout solide :
 (a) $\text{WO}_3/\text{polym}(\text{Li}^+)/\text{Li}_{1-x}\text{CrO}_2$
 (b) $\text{WO}_3/\text{polym}(\text{Li}^+)/\text{Li}_{0.6-y}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$

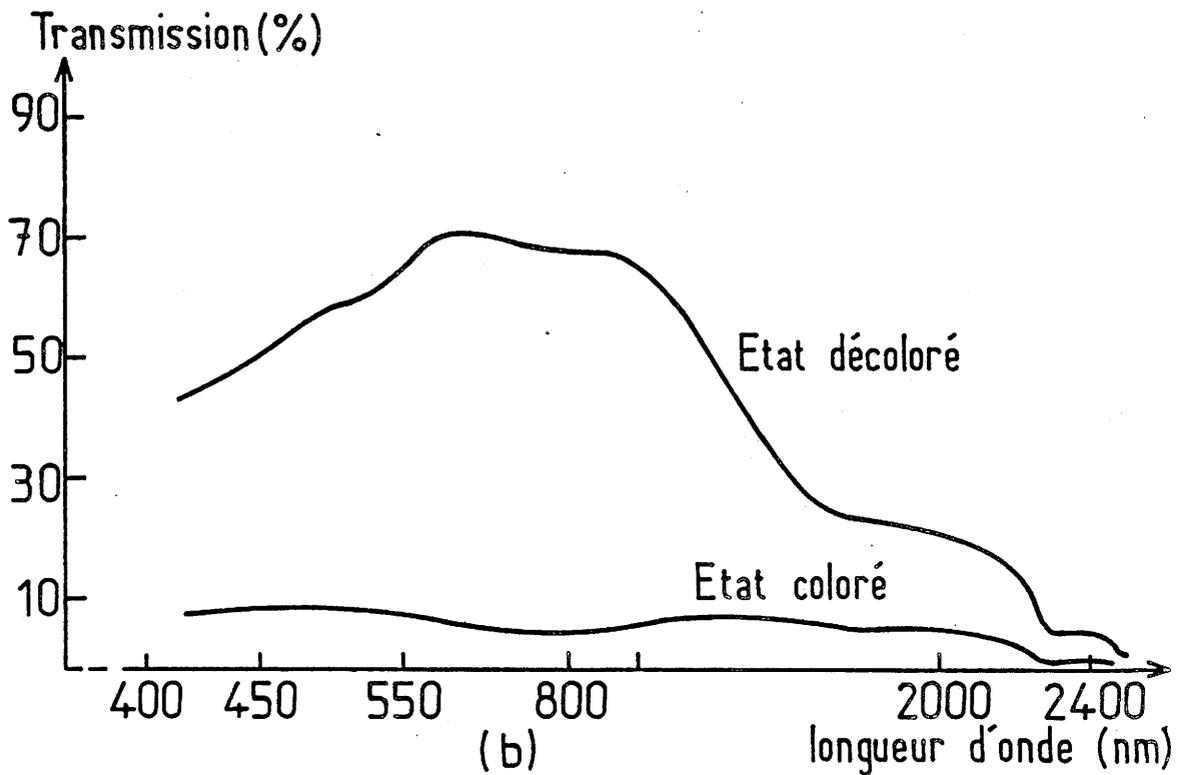
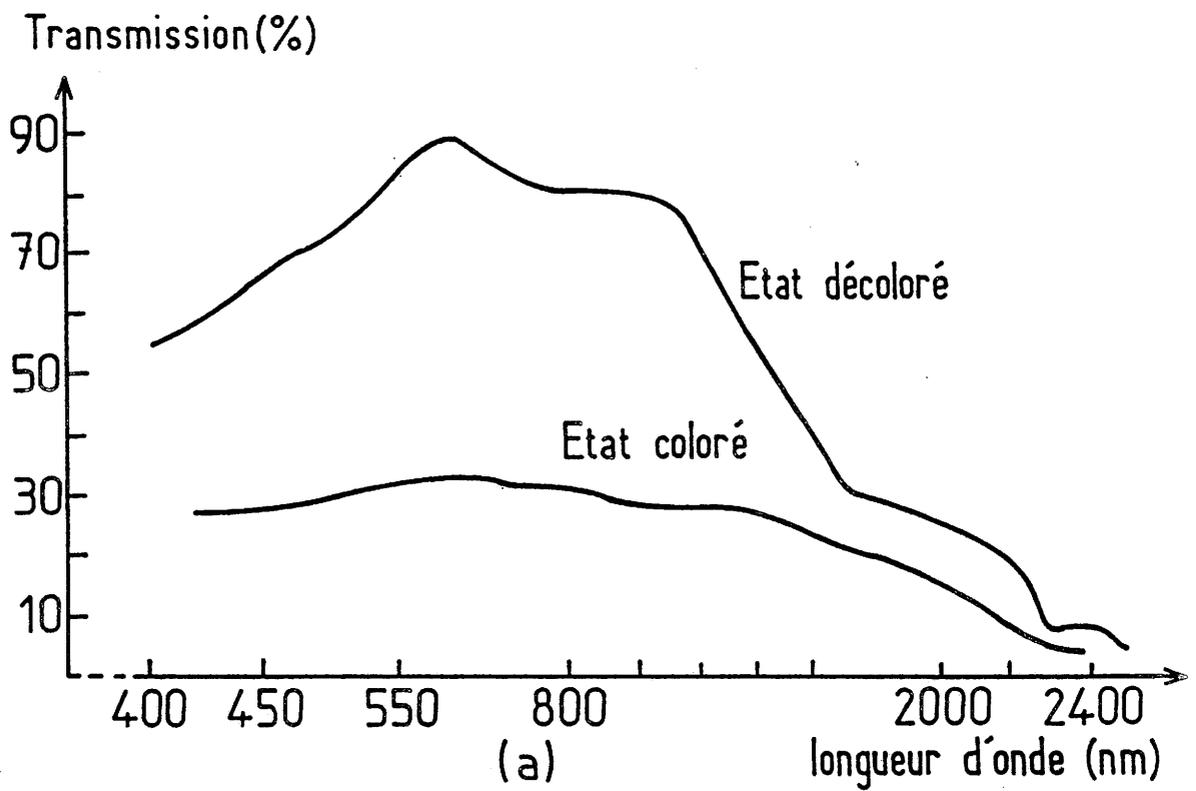


FIG. V-14 : Spectres optiques de transmission, à l'état coloré et à l'état décoloré, des cellules électrochromes tout solide :

(a) $\text{WO}_3/\text{polym}(\text{Li}^+) / \text{Li}_{1-x}\text{CrO}_2$

(b) $\text{WO}_3 / \text{polym}(\text{Li}^+) / \text{Li}_{0.6-y}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$

Bibliographie (chapitre V)

- 1 - C. Delmas, C. Fouassier et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull. 11, 1483 (1976)
- 2 - J. Molenda, Solid State Ionics 21, 263 (1986)
- 3 - A. Tauber, W.M. Moller et E. Banks, J. of. Solid. State Chem. 4, 138 (1972).
- 4 - J. Rouxel et P. Palvadeau, Rev. Chim. min. 19, 317 (1982).
- 5 - H.P. Maruska et A.K. Ghosh, Sol. En. Mater., 1, 273 (1979).
- 6 - P. Salvador, C. Gutierrez, G. Campet et P. Hagenmuller, J. Electrochem. Soc., 131, 550 (1984).
- 7 - G. Campet, Z.W. Sun, C. Puprichitkun, J.P. Manaud et J. Claverie, Phys. Stat. Sol. (a), 103, 175 (1987).
- 8 - Z.W. Sun et G. Campet, Mat. Sc and Eng. (accepted 1990).
- 9 - C.M. Lampert, Sol. En. Mat., 11, 1 (1984).
- 10 - W.C. Smith, M. Green et K.S. Kang, Electrochem. Acta., 22, 751 (1977).
- 11 - S. Pizzini, R. Morlotti, J. Electrochem. Soc., 114, 1179 (1967).
- 12 - S. Pizzini, R. Morlotti et V. Wagner, J. Electrochem. Soc. 116, 915 (1969).
- 13 - J. Besson, J. Chim. Phys., 62, 937 (1965).
- 14 - G. Parravano et M. Boudart, Adv. Catalysis, 7, 67 (1955).
- 15 - J. Novotny, J. Chim. Phys., 75, 696 (1978).

PUBLICATION

Electrochemistry of nickel oxide films in aqueous and Li⁺ containing non-aqueous solutions: an application for a new lithium-based nickel oxide electrode exhibiting electrochromism by a reversible Li⁺ ion insertion mechanism

G. Campet*, B. Morel, M. Bourrel, J. M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie and C. Quet

Groupe de Recherches de Lacq du Groupe Elf Aquitaine, B.P. 34, 64170 Artix (France)

C. Geoffroy, J. J. Videau, J. Portier and C. Delmas

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

J. Salardenne

Laboratoire d'Etude des Matériaux pour la Microélectronique, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

(Received January 11, 1991)

Abstract

The new composition Li_{0.6}Ni_{0.70}O²⁻ was prepared by room temperature electrochemical insertion of lithium into X-ray-amorphous nickel-oxide-based film. The film undergoes a reversible electrochemical Li⁺ insertion process which is accompanied by a net electrochromic effect.

1. Introduction

An electrochromic (EC) display element is one type of non-luminous display element which is free from dependence on visual angles and which can be easily seen in a bright place. Ion insertion materials can be used as EC electrodes in the EC displays, provided that they have satisfactory optical properties which can be modulated according to the number of inserted ions. These may include organic (diphtalocyanine, tetrathiafulvalene etc.) as well as inorganic compounds.

The following ion insertion EC materials have received by far the most attention [1-6]: WO₃ (colourless-blue), MoO₃ (colourless-blue), V₂O₅ (pale yellow-blue), TiO₂ (colourless-blue), IrO_xH_y (black-colourless) and NiO_xH_y (brown-colourless). These inorganic compounds can be divided into two classes.

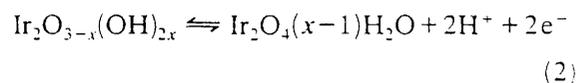
(a) The oxides with "cathodic colouration"—WO₃, MoO₃, V₂O₅, and TiO₂—constitute in thin films the so-called active electrode of the EC dis-

play element. The mechanism of colouration of these films is the double injection of electrons and small charge compensation cations at opposite interfaces:



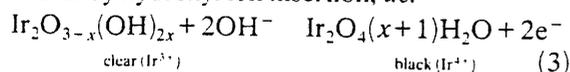
Thus the reaction is the reversible electrochemical formation of the corresponding transition metal bronze; M can be H⁺, Li⁺, Na⁺ or Ag⁺ [1-3].

(b) The oxides with "anodic colouration"—IrO_xH_y and NiO_xH_y—constitute in thin films the so-called active counterelectrode of the display. However, reversible charge insertion processes have been mainly observed in aqueous electrolytes [4-6]. The electrochemical reaction process for iridium-oxide based films is still a matter of some controversy [4]. Indeed two opposing mechanisms have been put forward. One is that, in colouration, charge compensation occurs by proton extraction, *i.e.*

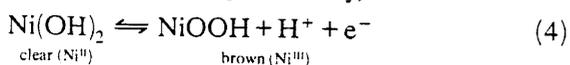


*Present address: Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

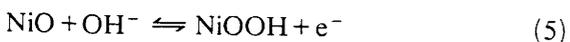
whereas the second model is that colouration occurs by hydroxyl ion insertion, *i.e.*



Nickel-oxyhydroxide-based films show similar optical changes to those of iridium oxyhydroxide; the anodic colour change varies from colourless to dark bronze [5, 6]. Generally, the reaction



is assumed [5]. However, Hugot-le Goff and coworkers [6] recently showed that in porous films the EC effect would result from the reaction



In order to shed more light on the nature of the reversible electrocolouration mechanisms involved for class (b) oxides, it was considered worthwhile to investigate other ionic species than H⁺ or OH⁻, such as Li⁺. To our knowledge, little work has been reported on efficient electrochromism associated with a reversible Li⁺ insertion process occurring in nickel (or iridium-based oxide films. This drawback has to be overcome since long-term electrochemical stability, at an elevated temperature, of EC display elements is likely to occur when Li⁺ rather than H⁺ (or OH⁻) is used as the mobile specie [1-3].

The scientific interest in taking up this challenge would be obvious for the solid state chemist; it would lie in the design of new EC semiconducting materials of both classes (a) and (b) and having fast Li⁺ ion transport.

However, let us point out that Scrosati and coworkers [7, 8], Buffat *et al.* [9] and our research group [10] reported reversible Li⁺ insertion in nickel-oxide-based films. The amount of Li⁺ ions reversibly inserted during the repeated electrochemical cycling process (over several thousand cycles) would be higher for our films [7-10]. We have indeed recently patented a new strategy and related experiments that have enabled us to introduce a new family of highly efficient EC lithium-based transition metal oxide electrodes of class (b) [10].

In fact, this strategy consists of (i) investigating lithium-based transition metal oxides whose structure does not necessarily allow an efficient reversible electrochemical Li⁺ insertion process and (ii) inducing or improving the reversible Li⁺ insertion process by reducing the size of the crystallites of the semiconductor (consequently

the reversible Li⁺ insertion process and thereby the EC effect, would be highly efficient for (X-ray-amorphous) lithiated films whose texture consists of microcrystallites of less than about 50 Å size (10, 11)).

In other words we speculate that good EC properties can be obtained and can result from fast diffusion, and/or migration, of Li⁺ ions along the grain boundaries of crystalline grains which themselves may have a low ionic conductivity [12].

We shall illustrate here these concepts on new lithium-based nickel oxide films having the nominal composition



with $x = 0.3$ and $0 \leq y \leq \frac{1}{3}$. We shall reveal that these films—whose texture consists of microcrystallites of the rocksalt-type NiO structure [11]—strongly react with lithium by a reversible insertion process*.

2. Preparation of the electrodes, IR spectroscopy electrochemical analysis, and discussion

Two original ways of preparation of thin film electrodes have been explored: (1) the electrochemical formation from a sputtered nickel-oxide-based layer; (2) the direct sputtering of the active material. Float-glass substrates of 50 mm × 50 mm size, coated with a thin layer of transparent electronic conductive material (indium tin oxide (ITO)), on the one hand, and undoped silicon (100 face) substrate, on the other hand, have been used, respectively for electrochromic study and IR spectroscopy analysis.

2.1. Electrochemical formation from a sputtered nickel-oxide-based layer

The electrode can be considered as being obtained through a three-step process. The corresponding materials are designated as (1) the "original layer", deposited by sputtering, (2) the

*The strategy may well be applicable to a number of other systems [10]. At the present time we are extending it to (i) other new nickel-oxide-based compositions, such as $\text{Li}_{1-x}^+ \text{Ni}_{1-x-y}^{\text{II}} \text{Ni}_y^{\text{III}} \text{O}^{2-}$; they have a higher concentration of Ni^{III} than that reported in ref. 6 and therefore a higher rate of Li⁺ reversibly exchanged [12] and (ii) new similarly X-ray-amorphous class (a) or class (b) EC electrodes such as $\text{Li}_{1-x}^+ \text{FeO}_2$, $\text{Li}_{1-x}^+ \text{CrO}_2$ or $\text{Li}_{2-x}^+ \text{NiF}_4$, with $x \in \mathbb{R}^+$ [12-14].

"formed layer", obtained by electrochemical treatment of the original layer, and (3) the "host material", formed during the initial bleaching process (first cycle) in LiClO_4 propylene carbonate.

2.1.1. The original layer

The original layer was prepared by d.c. sputtering in an Ar-H_2 gas mixture with nickel metal as a target (Table 1).

The original layer, being X-ray amorphous, has been analysed using IR spectroscopy. Figure 1 shows the corresponding spectrum, recorded between 300 and 4000 cm^{-1} , obtained with a Perkin-Elmer 983 double-beam automatic recording spectrometer.

Although it is not possible to determine the symmetry of the nickel-to-oxygen coordination directly from this IR spectrum, some useful information can be gained.

First of all the non-observance of any absorption band at 1620 cm^{-1} would indicate that no water molecules would be trapped in the film by weakly coordinated covalent bonds to the nickel ions, contrary to what has been observed for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes [15]. The weak band at around 3430 cm^{-1} is too broad to account for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ spectra [16]; it would rather illustrate the presence of hydroxyl groups weakly hydrogen bonded as occurs for NiOOH [15]. On the other

hand the absorption band indicating 430 cm^{-1} gives evidence of $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}$ bonds [17]. Similar $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}$ bonds would also occur in $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$ for which the proton conductivity is reasonably high ($\sigma_{\text{H}^+}(25^\circ\text{C}) \approx 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [18]. In fact the composition $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{H}$ could be regarded as "50% $\text{Ni}_{1-x}\text{O} + 50\% \text{NiOOH}$ ", particularly if one is dealing with amorphous materials. The composition of our X-ray-amorphous films would be rather expressed as

$$70\% \text{Ni}_{1-x}\text{O} + 30\% \text{NiOOH} \quad (7)$$

according to electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) [19]. That is also consistent with the large amplitude of the $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}$ bond-associated absorption band (Fig. 1). Finally the shape of the spectra presents some similarities to that of the protonic conductor $\gamma\text{-FeOOH}$ [20, 21].

2.1.2. The formed layer

The original layer, which was sputtered onto ITO-coated float-glass substrate was soaked in distilled water, transferred to 1 M NaOH solution and potentiostatically cycled ten times, at a scan rate of 5 mV s^{-1} , in the voltage range from +0.6 to -0.5 V with respect to a saturated calomel electrode (SCE) (Fig. 2).

TABLE 1

Experimental conditions for the reactive r.f. sputtering of the "original layer"

Target	Ni
Sputtering method	Reactive
Initial pressure	8×10^{-6} mbar
O_2 pressure	7.2×10^{-3} mbar
H_2 pressure	0.8×10^{-3} mbar
Power	300 W
Voltage	240 V
Sputtering time	60 min
Annealing	No
Film thickness	1100 Å

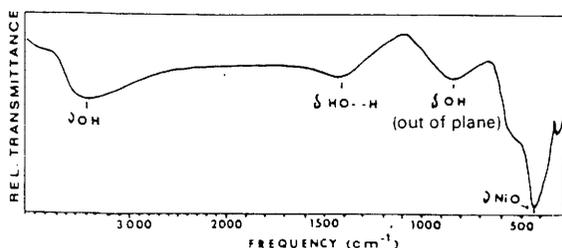


Fig. 1. IR spectrum of the original layer.

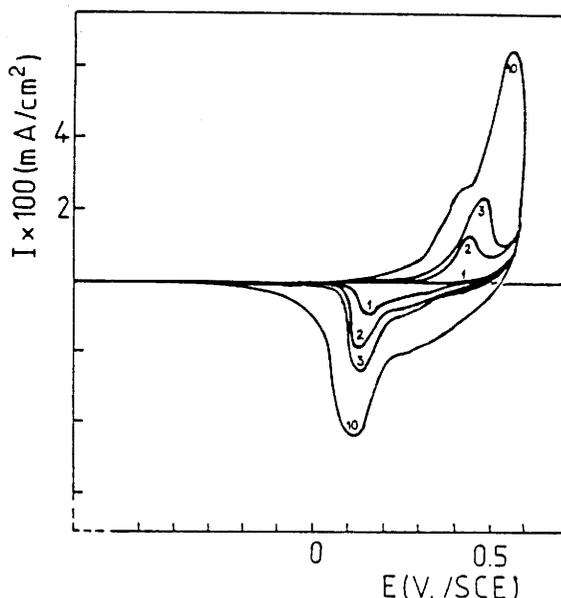
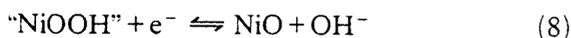
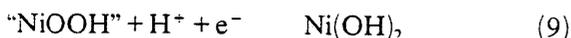


Fig. 2. Potential scans in 1 M NaOH aqueous electrolyte with respect to an SCE reference electrode (sweep rate, 5 mV s^{-1} ; number of cycles, 10; substrate, ITO with a sheet resistivity of 30 Ω/\square ; geometric immersed area, 20 cm^2).

The reaction



rather than reaction



would account, here, for the cathodic peaks (Fig. 2) since ESCA gives evidence of a decrease in $[\text{OH}^-]$ in the bleaching process [19]. Therefore the anodic peaks would account for the reverse reaction



Once cycled, the film was anodically polarized at 0.6 V for 2 min. This yields the formation of brown "NiOOH" (Fig. 2). The film has then the nominal composition



according to ESCA and RBS [19].

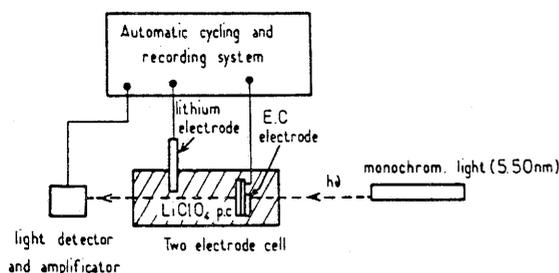
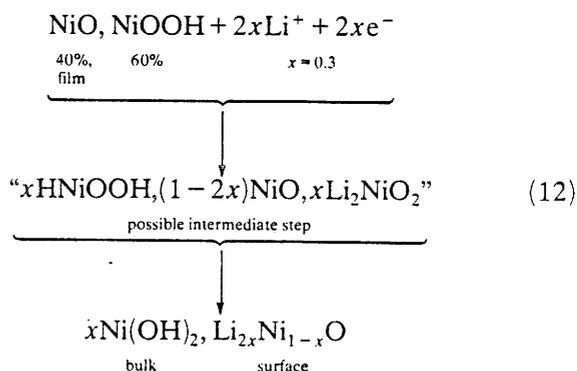


Fig. 3. Automatic system for testing the EC electrodes.

2.1.3. The host material

The final "active" material is obtained after an electrochemical treatment performed in a dry box. The procedure makes use of a two-electrode cell configuration (Fig. 3), namely the nickel-based film and a lithium electrode; both electrodes are immersed in a LiClO_4 (1 M)-propylene carbonate electrolyte.

The film is then polarized at 1.7 V with respect to the lithium for 60 min in order to produce the active material $\text{Li}_{2x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}$; its formation would consistently follow that of Li_2NiO_2 (a similar composition has been reported by David *et al.* [22] but for the manganese-based oxide Li_2MnO_2) according to



Indeed secondary-ion mass spectroscopy (SIMS) reveals that the hydrogen in NiOOH migrates from the electrode surface to the bulk during the Li^+ insertion process (Fig. 4) and, thereby,

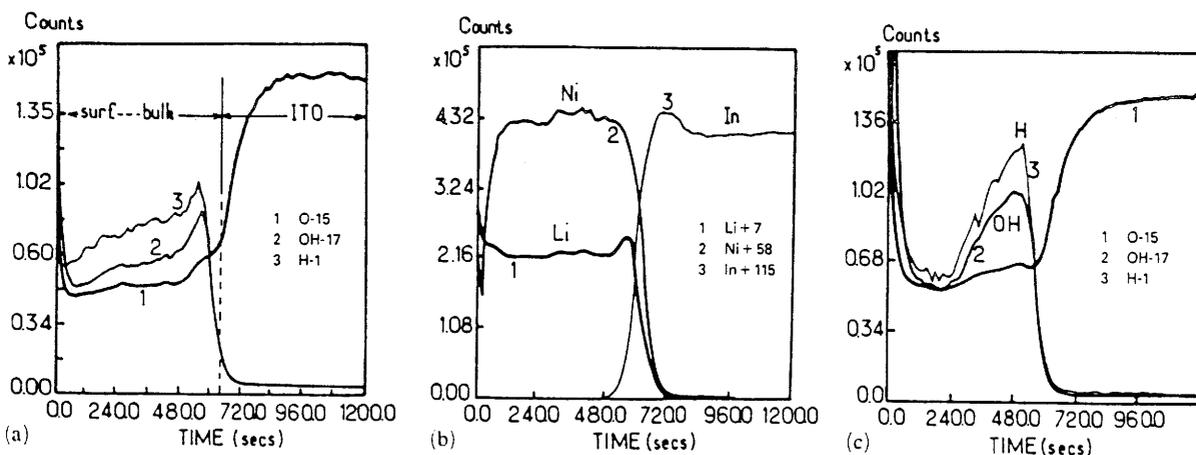


Fig. 4. SIMS spectra showing the depth profiles. (a) Negative SIMS spectra of the "formed layer" (i.e. cycled in 1 M NaOH electrolyte) showing that the concentrations of hydrogen and hydroxyl species are rather uniform within the layer. (b) Positive and (c) negative SIMS spectra of the "active layer" (i.e. once "the formed layer" has been polarized at 1.7 V with respect to the lithium in 1 M LiClO_4 -propylene carbonate (p.c.) electrolyte); they show that the hydrogen migrates from the surface to the bulk during the first Li^+ insertion process since the concentration of hydrogen in the active layer is much lower at the surface than in the bulk.

TABLE 2

Experimental conditions for the reactive r.f. sputtering of X-ray-amorphous films whose nominal composition is $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ and whose texture consists of microcrystallites of the rocksalt-type NiO structure (11)

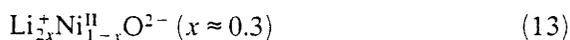
Target	$\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$
Sputtering method	Reactive
Initial pressure	10^{-5} mbar
O_2 pressure	2.5×10^{-3} mbar
Power	30 W
Voltage	200 V
Sputtering time	120 min
Annealing	No
Film thickness	1100 Å

accounts for reaction (12). Let us point out that such a phenomenon would be foreseeable since the original layer itself would be H^+ conducting (Section 2.1.1.).

2.2. Physical preparation

According to reaction (12) it appears that the steps described above (Sections 2.1.1 and 2.1.2) could be advantageously replaced by direct reactive sputtering of a target of well-known composition $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ with $0 < x \leq 0.5$ [23–26]. In the following we shall focus on $x = 0.3$, according to the reaction (12). The experimental-sputtering parameters of the corresponding $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$ films are listed in Table 2.

The films are then polarized at 1.7 V with respect to lithium (Section 2.1.3) in order to insert Li^+ ions so as to obtain the final EC material of composition



according to ESCA and RBS [19] and never previously reported.

3. Electrochromic behaviour of the $\text{Li}_{2x-y}^+\text{Ni}_{1-x-y}^{\text{II}}\text{Ni}_y^{\text{III}}\text{O}^{2-}$ films

Electrochemical cycling of the films was done in a 1 M LiClO_4 -propylene carbonate electrolyte using a lithium counterelectrode (Fig. 3).

A marked EC behaviour was observed upon application of voltages of 1.7 V (for bleaching) and 3.5 V (for colouring); indeed the film changes its colour rapidly from light brown to deep dark brown and the process was readily reversible, both electrochemically and optically (Fig. 5). The charge transferred was 25–30 mC cm^{-2} . Knowledge of the range of film's specific density of 3–4

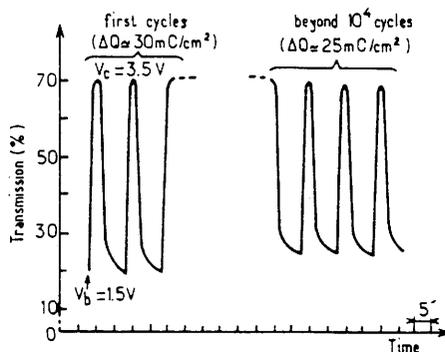
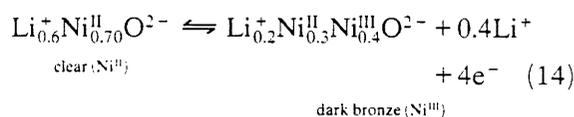


Fig. 5. Transmission ($\lambda = 550$ nm) vs. time for repeated colouring and bleaching cycles of a $\text{Li}_{2x-y}^+\text{Ni}_{1-x-y}^{\text{II}}\text{Ni}_y^{\text{III}}\text{O}^{2-}$ ($x = 0.3$ and $0 \leq y \leq 0.4$) film deposited on an ITO/glass substrate.

g cm^{-3} [11] gives a modulation of the lithium content of about 0.4–0.5.

In such a case, the reversible intercalation process, occurring in the films could be depicted as follows for $x \approx 0.3$ and $y \approx 0.4$:



4. Conclusion

The new composition $\text{Li}_{2x}^+\text{Ni}_{1-x}^{\text{II}}\text{O}^{2-}$ ($x = 0.3$) has been prepared by room temperature electrochemical insertion of lithium in X-ray-amorphous nickel-oxide-based films.

It is obvious that lithium insertion-extraction reactions with $\text{Li}_{2x-y}^+\text{Ni}_{1-x-y}^{\text{II}}\text{Ni}_y^{\text{III}}\text{O}^{2-}$ films are of both technical and fundamental interest. We have indeed shown that these films would be of importance for the development of efficient EC displays operating with Li^+ ions. The scientific fundamental interest lies in the design of new semiconducting materials (x could be as high as 0.5 and $0 \leq y \leq 0.5$) whose transport properties (electronic and ionic) will be worth examining in detail.

References

- 1 S. Morisaki, K. Kawakami and N. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 314, and references cited therein.
- 2 M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues and R. Garie, *J. Solid State Chem.*, 73 (1988) 127.
- 3 M. Ottariani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati and M. Lazzari, *Solid State Ion.*, 20 (1986) 197.
- 4 S. Hackwood, A. H. Daymen and G. Beni, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 471.

- 5 M. Fantini and A. Gorenstein, *Sol. Energy Mater.*, 16 (1987) 487.
- 6 P. Delichère, S. Joiret, A. Hugot le Goff, K. Bange and B. Hetz, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1989) 1856.
- 7 S. Passeri, B. Scrosati, A. Gorenstein, A. M. Anderson and G. C. Grangrist, *Proc. Symp. on Electrochromic Materials, 1990*, in *Proc. Electrochem. Soc.*, 90-2 (1990) 237.
- 8 S. Passerani, B. Scrosati and A. Gorenstein, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3297.
- 9 B. Buffat, F. Lerbet, F. Defendini and C. Padoy, *Brevet Saint Gobain Vitrage 8815086*, 1988, (Imprimerie Nationale, 27 rue de la Convention, 75732 Paris Cédex 15).
- 10 J. P. Couput, G. Campet, B. Morel, J. M. Chabagno, D. Ferry, M. Bourrel, R. Garie, C. Delmas, C. Geoffroy, J. Portier, J. Salardenne and R. Dirkx, *U.S. Patent Appl.*, 1989 (MNTC-010, Finnegan, Henderson, Farabow, Garret and Dunner, Washington, DC, U.S.A).
- 11 B. Morel, G. Campet, B. Darrier, F. Veil and J. Portier, to be published.
- 12 B. Morel, G. Campet, J. Salardenne, J. Portier, C. Delmas, M. Bourrel, J. M. Chabagno and D. Ferry, to be published.
- 13 C. Guizard, S. J. Wen, G. Campet, L. Cot, J. Portier and B. Morel, to be published.
- 14 G. Campet, S. J. Wen, J. Portier, C. Guizard, L. Cot, B. Morel and J. Salardenne, to be published.
- 15 F. Kober, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 1064.
- 16 M. Figlary and S. Le Bihay, *C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C*, 272 (1971) 580.
- 17 K. Nakamoto, in *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, p. 211 and 217, Wiley, New York, 1963, pp. 211, 217.
- 18 C. Greaves, M. A. Thomas and M. Turner, *Power Sources*, 9 (1983) 163.
- 19 G. Campet, B. Morel, J. J. Videau, C. Quet and J. Salardenne, to be published.
- 20 O. Cabannes, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 244 (1967) 2491.
- 21 K. Sato, *Nippon Kinzoku Gakkai Shi*, 33 (1969) 1371.
- 22 W. I. F. David, J. B. Goodenough, M. M. Thackeray and M. G. S. R. Thomas, *Rev. Chim. Minér.*, 20 (1983) 636.
- 23 S. Pizzini, R. Marloti and W. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 915, and references cited therein.
- 24 H. Bade, W. Bronger and W. Klemm, *Colloq. Int. CNRS*, 149 (1965).
- 25 H. Taguchi and Y. Takahashi, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 3347.
- 26 J. Morales, C. Perez-Vicente and J. L. Tirado, *Mater. Res. Bull.*, 25 (1990) 623, and references cited therein.

CONCLUSION

Les objectifs de ce travail étaient multiples et se situaient dans le cadre d'une étude sur les "vitres intelligentes", proposée par le GRL.

Le premier objectif concernait le choix de matériaux adaptés à la réalisation d'une cellule électrochrome tout-solide. Cet objectif impliquait l'étude des conditions de préparation en couches minces et la caractérisation des films obtenus.

Le second objectif, d'ordre plus théorique, était :

- de progresser dans la compréhension des mécanismes de conduction dans les films d'oxydes semi-conducteurs dégénérés (électrodes transparentes) ;

- de modéliser les mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs amorphes présentant une conduction mixte ionique-électronique (matériaux électrochromes).

Le dernier objectif était naturellement la réalisation de cellules électrochromes tout-solide utilisant les matériaux précédemment étudiés.

La pulvérisation cathodique RF utilisant des cibles "magnétron" a été choisie pour déposer l'ensemble des matériaux étudiés. Elle satisfait les critères d'adhérence et de tenue mécanique. De plus, elle permet d'obtenir des matériaux amorphes ou cristallisés selon le choix de la température du substrat.

Il est également très aisé de modifier l'atmosphère de dépôt en changeant la nature du gaz plasmagène. Des films d'oxydes non stoechiométriques sont obtenus en atmosphère réductrice alors que des films quasiment stoechiométriques sont obtenus en atmosphère oxydante.

Lors de l'étude des films de FTO, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des films d'oxyde d'étain dopé fluor, dont les propriétés électro-optiques étaient équivalentes à celles des films déposés par CVD ou par "hot-spray". La caractérisation de ces films a permis d'identifier les niveaux donneurs : il s'agit de $F-Sn^{2+}F$. Le nombre de porteurs libres est équivalent au nombre d'atomes de fluor. A densité de porteurs égales, les mobilités électroniques des films de FTO sont supérieures à celles des films d'oxyde d'étain non-stoechiométrique. Les niveaux donneurs $F-Sn^{2+}F$ sont donc moins stabilisés sous le bas de la bande de conduction que les niveaux $Sn^{2+}\square$ où \square représente une lacune d'oxygène.

Le second point important qui ressort de l'étude des électrodes transparentes est l'intérêt tout particulier de la structure bixbyite. Une dégénérescence des films d'oxyde d'indium non stoechiométrique a été obtenue pour une densité de porteurs relativement faible ($4.10^{18} e^-/cm^3$). De plus, à densités de porteurs équivalentes, les mobilités électroniques des films d' In_2O_{3-x} sont supérieures à celle des films d'ITO. Les lacunes d'oxygène créées dans In_2O_{3-x} sont écrantées vis-à-vis des cations In^{+3} par les autres oxygènes de la structure. Il en résulte que les défauts $In^{+1}\square$ sont moins stabilisés sous la bande de conduction que les défauts $Sn^{2+}\square$ présents dans l'ITO.

Nous avons également mis en évidence une nouvelle classe d'électrodes transparentes dérivées de ITO, les XITO, obtenues par dopage de l'oxyde d'indium. Les couches minces correspondantes ont été caractérisées dans le cas de FITO. Les performances sont comparables à celles d'ITO. Par contre, les conditions de dépôt (plasma d'argon pur) sont plus aisées à réaliser que dans le cas de l'oxyde.

Pour le choix de l'électrode à coloration anodique (ECA) du système électrochrome, une première approche classique a consisté à nous orienter vers des matériaux d'électrodes à structure lamellaire ou tunnel. Le critère de transparence à l'état inséré nous a conduit à

nous limiter à l'étude des films $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$ déposés à partir d'une cible de composition LiCrO_2 .

Compte tenu :

- des quantités de charges échangées par les films cristallisés ($2\text{mC}/\text{cm}^2$) et par les films amorphes ($15\text{mC}/\text{cm}^2$),

- des propriétés électroniques des films de SrTiO_3 interprétés par l'existence de niveaux profonds dans la bande interdite résultant de liaisons Ti-O rompues,

- des résultats d'analyse nucléaire (RBS et NRA) des films de $\text{Li}_{1-x} \text{Cr}_y \text{O}_z$,

- des mesures électriques (charge à courant constant et spectroscopie d'admittance),

nous avons été amenés à envisager une nouvelle approche non structurale pour le choix de l'ECA.

L'étude des films $\text{Li}_{2x-y} \text{Ni}_{1-x} \text{O}_z$ déposés à partir d'une cible $\text{Li}_{0,3} \text{Ni}_{0,7} \text{O}$ découle de ces considérations.

La pulvérisation cathodique RF nous a permis d'obtenir des films amorphes avec une importante densité de liaisons pendantes. Les performances des films électrochromes présentant ces caractéristiques, montrent que cette seconde approche était judicieuse.

Un modèle d'électro(dé)coloration s'applique alors pour $\text{Li}_{1-x} \text{Cr} \text{O}_2$ et pour $\text{Li}_{0,6-y} \text{Ni}_{0,7} \text{O}$.

La coloration des films résulte des transitions électroniques entre les niveaux $[\text{Cr}^{3+} 3d^3(t_{2g})]$ ou $[\text{Ni}^{2+} 3d^8(eg)]$ constituant la bande de valence et les niveaux profonds $[\text{Cr}^{4+} 3d^2(t_{2g})]_{bb}$ ou

$[\text{Ni}^{3+} 3d^7(\text{eg})]_{\text{bb}}$. Ces derniers ont pour origine des liaisons Li-O rompues et sont associés à des défauts $\text{Cr}^{4+}\text{-O-}$ □ ou $\text{Ni}^{3+}\text{-O-}$ □ où □ désigne une lacune d'oxygène.

Le processus de décoloration (insertion de Li^+) peut se décrire en trois étapes qui se déroulent simultanément :

- réduction du film sous l'effet de la polarisation cathodique de l'électrode,

- diffusion des ions Li^+ provenant de l'électrolyte, à la surface et vers le coeur du film,

- greffage des ions lithium sur les défauts $\text{Cr}^{3+}\text{-O-}$ □ / $\text{Ni}^{2+}\text{-O-}$ □ pour redonner $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Li/Ni}^{2+}\text{-O-Li}$ accompagné d'une stabilisation des niveaux $[\text{Cr}^{3+} (t_{2g}^3)]_{\text{bb}}$ $[\text{Ni}^{2+}(\text{eg}^1)]_{\text{bb}}$ correspondants, dans les niveaux de valence $\text{Cr}^{3+} (t_{2g}^3)/\text{Ni}^{2+}(\text{eg}^2)$.

Le dernier objectif visé a également pu être atteint. En effet, des cellules électrochromes tout-solide ont été réalisées à partir des films étudiés précédemment. Leurs performances sont tout à fait remarquables. En effet, elles échangent réversiblement des quantités de charges très élevées, supérieures à 15mC/cm^2 pour des épaisseurs de films de 1000 Å environ.

Il faut noter la bonne stabilité dans le temps de ces cellules. Elles peuvent effectuer 10^4 cycles dans diminution notable de leurs performances. (10 % à 70 % pour les cellules ITO/ WO_3 /PU/ $\text{Li}_{0,6-y}\text{Ni}_{0,70}$ /FTO). Les cellules présentent également un excellent effet mémoire.

Compte tenu des informations dont nous disposons, il nous semble qu'il s'agit du dispositif électrochrome le plus efficace jamais réalisé.

Vu et approuvé,

Talence, le
Le président de l'Université
de Bordeaux I

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE de BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Catherine GEOFFROY

Contribution à l'amélioration de vitrages électrochromes

Partie II

Annexes et Méthodes expérimentales

Soutenue le

31 mai 1990

devant la Commission d'Examen :

MM. P. Hagenmuller

Président

J. Etourneau

L. Cot

M. Bourrel

J. Salardenne

G. Couturier

A. Levasseur

G. Campet

J. Portier

Examineurs

Partie II

Annexes et méthodes expérimentales

CONTRIBUTION À L'AMÉLIORATION DE VITRAGES ÉLECTROCHROMES

Sommaire

ANNEXES

ANNEXE I

INTERACTION RAYONNEMENT MATIERE DANS LES SOLIDES

CRISTALLISÉS ET AMORPHES.....1

A - I.1 Définition des constantes optiques.....2

A - I.1.1 - Parties réelle ($\epsilon'r$) et imaginaire ($\xi'r$) de la permittivité relative.....2

A - I.1.2 - Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k) du matériau.....2

A - I.1.3 - Coefficient d'absorption (α) et de réflectivité (R).....3

A - I.1.3. a - Coefficient d'absorption (α).....3

A - I.1.3. b - Coefficient de réflectivité (R).....4

A - I.2 Les différents types de transitions électroniques, résultant de l'interaction du matériau avec la lumière.....5

A - I.2.1 - Semiconducteurs cristallisés.....5

A - I.2.1. a - Transition interbandes gap fondamental (ou largeur de bande interdite) E_g du semiconducteur.....5

A - I.2.1. b - Extra absorptions.....7

A - I.2.1. c - Transitions intrabandes la fréquence plasma.....7

A - I.2.2 - Semiconducteurs amorphes.....9

ANNEXE II

RAPPELS SUR LA STRUCTURE BIXBYITE.....11

A N N E X E III	18
INTERPRETATIONS DU PHENOMENE ELECTROCHROME, DANS LES FILMS DE WO₃	18
A - III.1 Hypothèses des centres colorés.....	19
A - III. 2 Hypothèse du transfert intervalentiel.....	19
A - III. 3 Hypothèse du petit polaron.....	21
A - III. 4 Le modèle de A. Donnadiou et D. Davazoglou.....	23
Bibliographie (Annexe II).....	26

A N N E X E IV

LA NOTION DE COURBURE DE BANDES :

- La notion de charge d'espace (relation de Mott Schottky)	
- Application au composé Li _{2-y} Ni _{1-x} O.....	29
A - IV.1 Etude fondamentale des semi-conducteurs.....	30
A - IV. 2 Etude fondamentale de Li _{2x-y} Ni _{1-x} O.....	35

METHODES EXPERIMENTALES.....

I - Méthodes d'élaboration (poudres, cibles)	40
I - 1 Poudres.....	40
I - 2 Cibles de pulvérisation.....	40
II - Caractérisations électrique et optique des films	42
II - 1 Mesure de la résistance de films minces	
II - 2 Effet Hall.....	46
II - 2.1 Description du phénomène.....	46
II - 2.2 Dispositif de mesure.....	50
II - 3 Mesure de résistance des films en fonction de la température..	57
II - 4 La spectroscopie d'admittance.....	60
II - 4.1 Généralités.....	60
II - 4.2 Les admittances fractionnaires.....	68
II - 4.3 Modélisation et traitement numérique.....	69
II - 5 Caractérisation optique des films.....	69

ANNEXES

ANNEXE I

Interaction rayonnement matière dans les solides cristallisés et amorphes

A - I.1 DÉFINITION DES CONSTANTES OPTIQUES

A - I.1.1 - Parties réelle (ϵ'_r) et imaginaire (ϵ''_r) de la permittivité relative

Rappelons tout d'abord que le champ électromagnétique dans un solide est défini par les quatre vecteurs \vec{E} , \vec{B} , \vec{D} et \vec{H} où \vec{E} et \vec{H} décrivent le champ et \vec{B} et \vec{D} la réponse du solide à ce champ. Ces vecteurs sont liés par les équations de Maxwell (forme multiplicative), faisant intervenir précisément les paramètres ϵ'_r et ϵ''_r :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = \omega \epsilon_0 \epsilon''_r \vec{E} \quad [1]$$

$$\vec{D} = \epsilon'_r \epsilon_0 \vec{E} \quad [2]$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \text{ (matériau non magnétique)} \quad [3]$$

Les paramètres, autres que ϵ'_r et ϵ''_r intervenant dans ces relations, ont leurs significations habituelles (\vec{J} : densité de courant ; T : conductivité, ϵ_0 et μ_0 : constante diélectrique et permittivité du vide).

Remarque : La quantité $\epsilon^*_r = \epsilon'_r + i \epsilon''_r$ est appelée permittivité relative complexe.

A - I.1.2 - Indice de réfraction (n) et coefficient d'extinction (k) du matériau

Ces paramètres interviennent dans la composante E_x du champ électrique se propageant, dans le matériau (supposé non magnétique), suivant la direction z :

$$E_x = E_0 \exp \left[-i \omega \left(t - \frac{nz}{c} \right) \right] \exp \left(-\frac{\omega k z}{c} \right) \quad [4]$$

E_x , obtenue à partir des équations de Maxwell (forme faisant intervenir les Laplaciens) représente donc une onde de fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ se propageant dans le matériau dans la direction z avec une vitesse $\frac{c}{n}$ et subissant une atténuation conditionnée par le terme k.

On démontre que :

$$\int n^2 - k^2 = \epsilon'_r \quad [5]$$

$$2 n k = \epsilon''_r \left(\frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) \quad [6]$$

Remarque : Par analogie avec ϵ^*_r , la quantité $n^* = n + i k$ est appelée indice complexe.

A - I.1.3 - Coefficient d'absorption (α) et de réflectivité (R)

A - I.1.3. a - Coefficient d'absorption (α)

Le coefficient d'absorption α d'un milieu est défini par la condition suivante : l'énergie, W, de l'onde traversant le milieu dans la direction z, est atténuée à 1/e de sa valeur initiale sur une distance 1/ α .

W diminue donc suivant l'expression :

$$W = A \exp (- \alpha z) \quad [7]$$

où A désigne le coefficient de proportionalité.

W est également proportionnelle au produit, $|E_x| \times |H_z|$, des amplitudes des champs électrique et magnétique se propageant dans le matériau suivant la direction z.

Sachant que H_y s'obtient simplement en portant l'équation [5] dans les équations de Maxwell :

$$H_y = \left[\frac{n + ik}{\mu_0 c} \right] E_0 \exp \left[-i \omega \left(t - \frac{n}{c} z \right) \right] \exp \left(-\frac{\omega k}{c} z \right) \quad [8]$$

Il s'ensuit, en combinant [5] et [9] :

$$W = A \exp \left(-2 \frac{\omega k}{c} z \right) \quad [9]$$

En comparant [8] et [10] on a :

$$\alpha = \frac{2 \omega k}{c} = \frac{4 \pi k}{\alpha} \quad [10]$$

A - I.1.3. b - Coefficient de réflectivité (R)

Il est défini comme :

$$R = - \frac{\vec{P}_r \cdot \vec{n}}{\vec{P}_i \cdot \vec{n}} \quad [11]$$

où \vec{P}_i et \vec{P}_r sont les flux énergétiques, incident et réfléchi, et \vec{n} le vecteur normal à la surface. Dans le cas où le premier milieu est l'air, on démontre que (en utilisant les équations de Fresnel) :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad [12]$$

Cette expression est très utile à la détermination, à partir des mesures de réflexion des constantes optiques, n et k , précédemment définies.

A - I.2- LES DIFFÉRENTS TYPES DE TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES, RÉSULTANT DE L'INTÉRACTION DU MATÉRIAU AVEC LA LUMIÈRE

A - I.2.1 - Semiconducteurs cristallisés

A - I.2.1. a - Transition interbandes : gap fondamental (ou largeur de bande interdite) E_g du semiconducteur

La perturbation de l'état du cristal pendant son interaction avec la lumière peut entraîner des transitions électroniques depuis les états occupés de la bande de valence, vers les états vides de la bande de conduction (transitions interbandes).

Deux types de transition peuvent intervenir (fig. 1)

i) Les transitions directes pour lesquelles il y a conservation de l'énergie ($E_c - E_v = h \nu$) et de la quantité de mouvement ($\Delta \vec{k} = \vec{0}$).

ii) - Les transitions indirectes qui font intervenir les phonons dans les transitions optiques ($E_c - E_v = h \nu \pm E_n(q)$ et $\Delta \vec{k} = \pm \vec{q}$ où \vec{q} est le vecteur d'onde du phonon qui participe à la transition et où $E_n(q)$ est l'énergie du phonon émis ou absorbé).

Le gap fondamental, E_g , d'un semiconducteur est la différence entre E_c et E_v .

Si les extréma des bandes se produisent pour la même valeur de k , le gap est dit direct $(E_g)_d$, (fig 1 a). Si les extréma des bandes se produisent en des points différents de la zone de Brillouin le gap est dit indirect $(E_g)_i$ (fig. 1b). Généralement, $(E_g)_d$ et $(E_g)_i$ sont respectivement liés au coefficient d'absorption par les relations :

$$\alpha h \nu = B [h \nu - (E_g)_d]^{1/2} \quad [13]$$

$$\text{et } \alpha h \nu = C [h \nu - (E_g)_i \pm E_n]^2 \quad [14]$$

B et C désignent simplement des paramètres ne dépendant que de la nature du matériau.

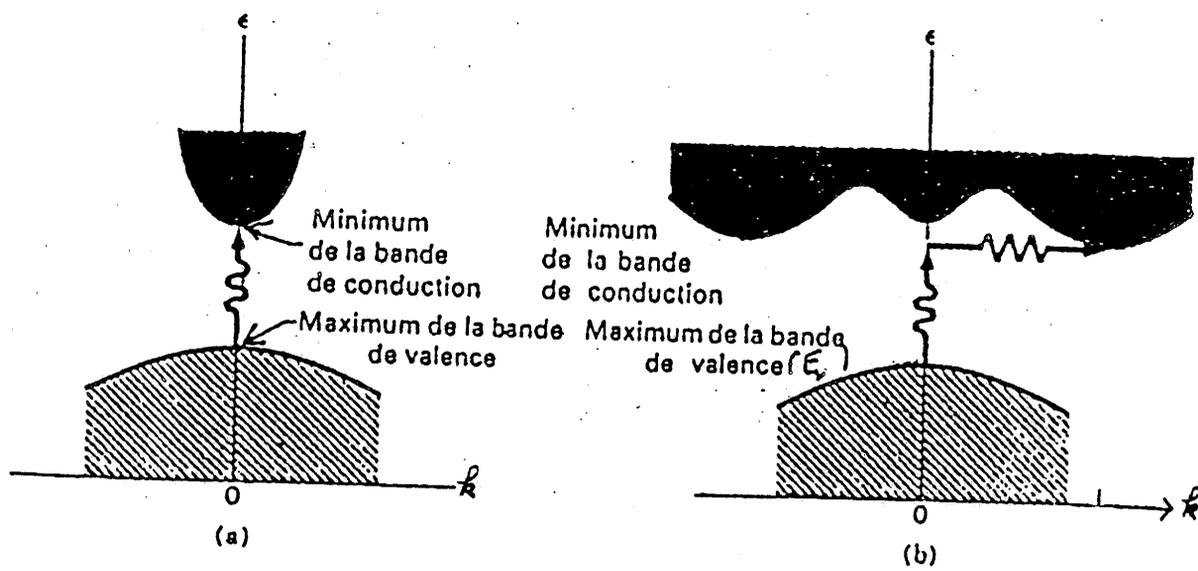


FIG. A - I.1 -
 Transitions interbandes dans un semiconducteur
 (a) transition directe,
 (b) transition indirecte

A - I.2.1. b -Extra absorptions

Dans les composés cristallisés les extra-absorptions peuvent se manifester :

- Soit par de fines raies d'absorption correspondant à une énergie légèrement inférieure au gap : elles sont associées à des états excitoniques. Ces raies sont données par :

$$E_n = E_g \frac{13.54}{2n^2 \epsilon_1^2} \frac{\mu}{m_e}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

ϵ_1 : partie réelle de la permittivité diélectrique

m_p : masses de l'électron, $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right)^{-1}$ masse réduite

m_e : masses du trou.

- Soit par des raies plus larges dues à la présence de centres colorés.

Dans ce cas on montre que le coefficient d'absorption a comme expression :

$$\alpha h \nu = D (h \nu - E_i)^{1/2} \quad [15]$$

où D est une constante et E_i mesure la profondeur de l'état localisé par rapport à E_c .

A - I.2.1. c -Transitions intrabandes : la fréquence plasma

L'effet de ce type de transitions se manifeste dans le domaine des faibles énergies et son importance croît du côté de grandes longueurs d'ondes. Les électrons dans une bande partiellement occupée peuvent effectuer des transitions vers des états libres de la même bande. Une telle transition ne peut avoir lieu qu'avec changement de \vec{k} puisque tous les états d'une bande ont des k différents. Pour des énergies inférieures au gap, en considérant uniquement l'interaction électron-phonon, les transitions intrabandes avec conservation de

la quantité de mouvement et de l'énergie, ne constituent pas un processus dispersif (c'est-à-dire la partie imaginaire de la constante diélectrique s'annule). Cependant il existe toujours une dispersion à cause de la diffusion des porteurs libres par les impuretés et les phonons dans le solide. La dispersion par l'effet des transitions intrabandes peut être décrite par la théorie classique de la dispersion (modèle Lorentz-Drude).

Selon ce modèle, les paramètres ϵ'_r et ϵ''_r , précédemment définis, s'expriment par :

$$\epsilon'_r = n^2 - k^2 (\epsilon')_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \delta} \right] \quad [16]$$

et

$$\epsilon''_r = 2nk = \frac{\omega_p^2 \alpha E_\infty}{\omega (\omega^2 + \delta^2)}$$

ω désigne la pulsation du photon et $\delta = \frac{1}{\tau}$ désigne l'inverse du temps de relaxation.

ω_p représente la fréquence de résonance plasma :

$$\omega_p = \left[\frac{n^2}{E_0 E_\infty m^*} \right]^{1/2} \quad [18]$$

avec n désignant la concentration des porteurs et m^* leur masse effective.

Le terme $\delta^2 = \frac{1}{\tau^2}$ peut être négligé devant ω^2 pour les hautes énergies, si bien que ϵ'_r se simplifie en :

$$\epsilon'_r = (\epsilon'_r)_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right]$$

Il convient de souligner que :

- les ondes électromagnétiques ne se propagent que lorsque $\epsilon'_r > 0$,
- les ondes électromagnétiques sont totalement réfléchies par le milieu quand $\epsilon'_r < 0$ (et $\epsilon''_r = 0$)

A - I.2.2 - Semiconducteurs amorphes

Dans le cas des semiconducteurs amorphes, l'étude théorique des propriétés optiques est plus complexe que pour les matériaux cristallisés car, comme nous l'avons vu, leur structure électronique n'est pas bien définie.

Rappelons toutefois que Tauc a montré que le modèle de bandes, alternativement interdites et permises reste valable avec une certaine délocalisation des porteurs dans ces dernières. Ceci est tout à fait en accord avec le modèle de Mott-CFO, précédemment présenté.

Toutefois les notions de gap optique (précédemment définies) diffèrent selon ces auteurs.

Pour Mott, le "gap optique" E_g représente la différence d'énergie entre le niveau de délocalisation d'une bande et l'extrémité extrapolée de la bande opposée.

Pour Tauc, E_g est la différence d'énergie entre les extréma extrapolés des bandes de valence et de conduction.

La figure 2 schématise ces deux définitions. Elle fait également apparaître la différence entre gap optique et gap électrique (E_{el}), ce dernier mesurant la différence d'énergie entre les états délocalisés des bandes de valence et de conduction.

Tauc, en admettant que les états énergétiques dans une bande d'un matériau amorphe peuvent être décrits par des combinaisons linéaires de fonctions d'onde analogues à celles utilisées pour le cristal parfait, a obtenu une relation identique à celle caractérisant une transition indirecte dans les milieux ordonnés.

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^2 \quad [20]$$

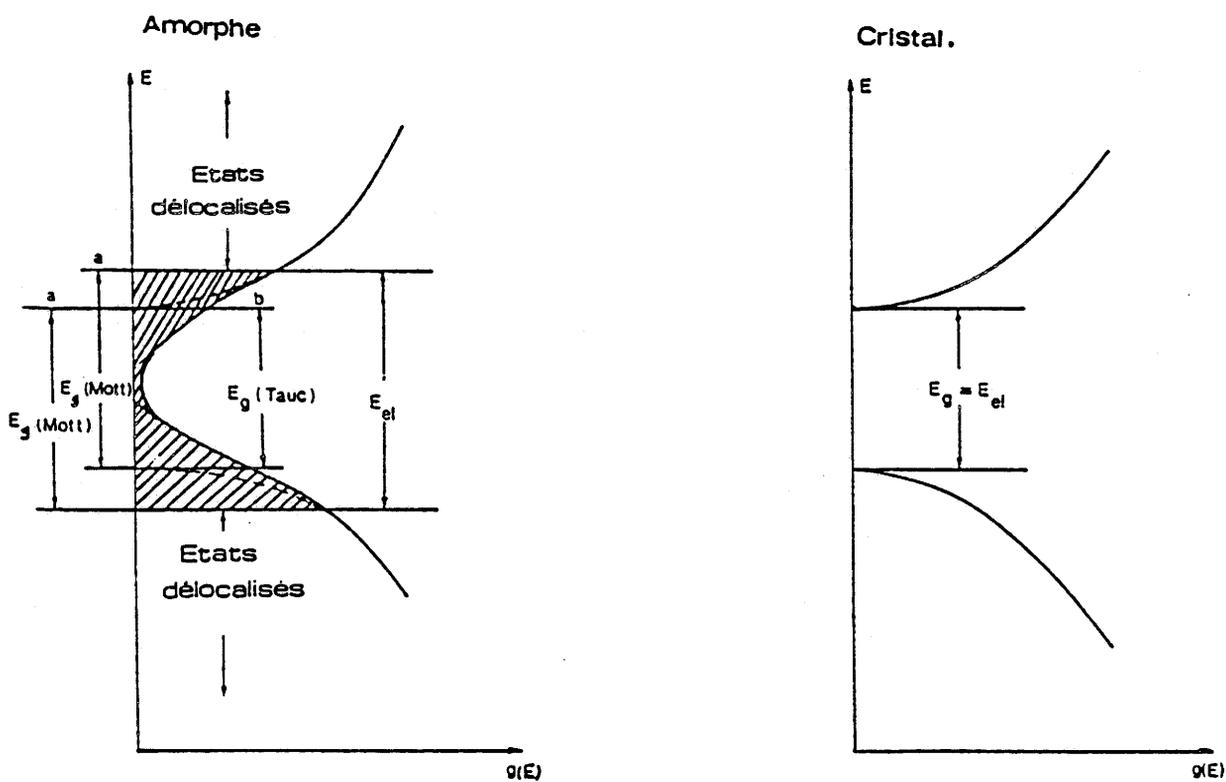


FIG. A-I.2
 Représentation des gap optique et électrique
 dans un composé amorphe et cristallisé.

ANNEXE II

Rappels sur la structure bixbyite

L'oxyde d'indium est un composé binaire qui cristallise dans le système cubique avec la structure bixbyite In_2O_3 .

La structure de In_2O_3 est une structure fluorine déformée.

Dans la notation de Wyckoff, les ions In occupent les sites 8b et 24 d. Les ions O se placent sur les sites 48e (tableau A-II-1). La non équivalence de deux cations voisins est une conséquence du déficit en anions. La figure 1 illustre ce fait : deux cations voisins sont placés chacun au centre d'un cube dont seulement six sommets sont occupés par des anions. Le site 8b se distingue par le fait que l'absence des anions a lieu le long d'une diagonale du cube. Alors que pour le site 24 d, elle a lieu suivant une diagonale de la face du cube.

Les déformations par rapport à la structure fluorine sont représentées par les variables x, y et z pour les anions et u pour les cations 24 d.

Tableau A-II -1-

Symétrie	Cubique
Paramètre de maille (A)	$a = 10.118$
Groupe d'espace	$I a 3$
Positions des atomes dans la maille	<p>In : (8a) $1/4 \ 1/4 \ 1/4$; $1/4 \ 3/4 \ 3/4$; $3/4 \ 1/4 \ 3/4$; $3/4 \ 3/4 \ 1/4$; BC</p> <p>In : (24d) $\pm (u \ 0 \ 1/4$; $1/4 \ u \ 0$; $0 \ 1/4 \ u$; $\bar{u} \ 1/2 \ 1/4$; $1/4 \ \bar{u} \ 1/2$; $1/2 \ 1/4 \ \bar{u})$; BC</p> <p>O : (48e) $\pm (x \ y \ z$; $x \ \bar{y} \ 1/2 - z$; $1/2 - x \ y \ \bar{x}$; $\bar{z} \ 1/2 - y \ z$; $z \ x \ y$; $1/2 - z \ x \ \bar{y}$; $\bar{z} \ 1/2 - x \ y$; $z \ \bar{x} \ 1/2 - y$; $y \ z \ x$; $\bar{y} \ 1/2 - z \ x$; $y \ \bar{z} \ 1/2 - x$; $1/2 - y \ z \ \bar{x})$; BC</p>
Nombre de motifs par maille	$Z = 16$
Densité	$D = 7.12$

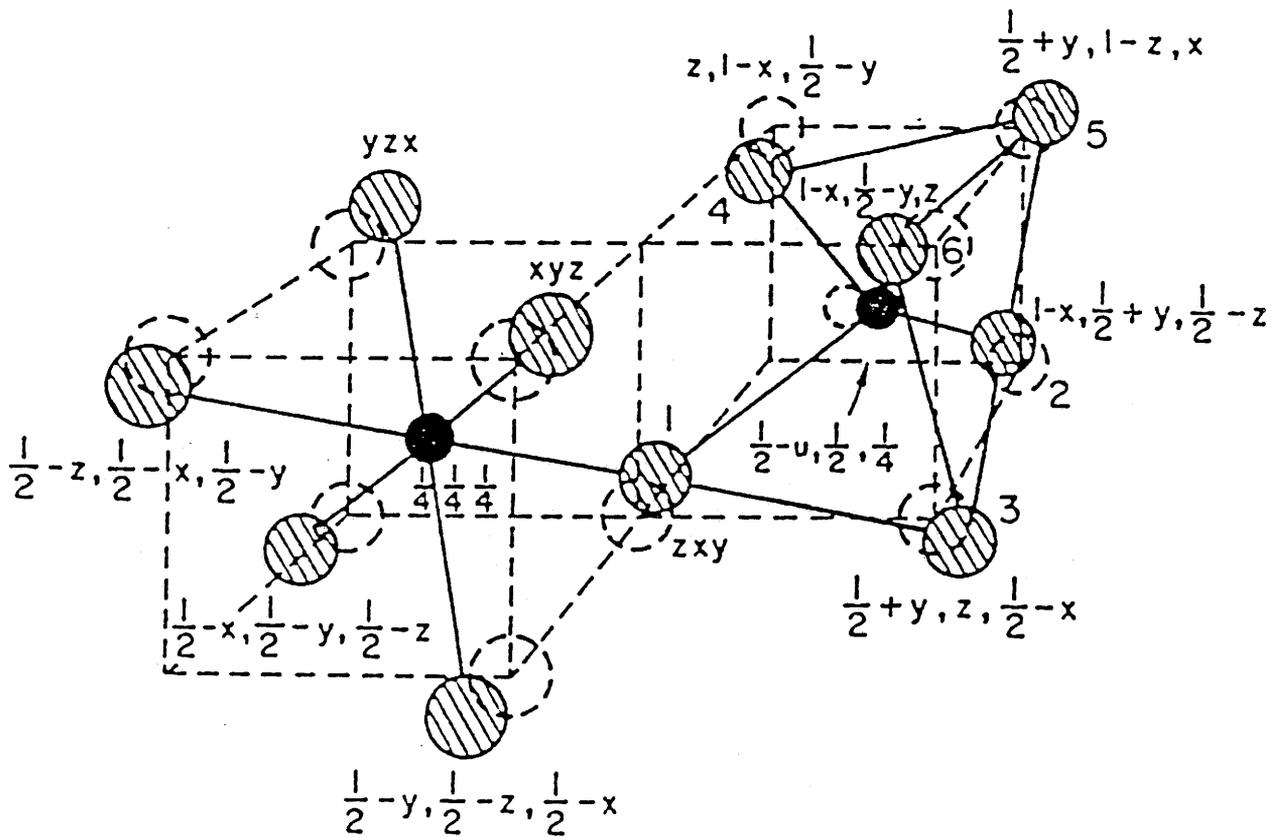


FIG. A -II.1
 Coordination des cations dans les sites 8 b et 24 d
 dans la structure bixbyite

Dans le tableau A-II.2, nous avons reporté les distances réticulaires d_{hkl} des différents plans (hkl) calculées à partir de la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

ainsi que les intensités relatives des raies de diffraction correspondantes. Les angles de diffraction $2\theta_{hkl}$ sur lesquels sont centrées ces raies ont été déterminés pour la radiation $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) utilisée, à partir de la formule de BRAGG :

$$\theta_{hkl} = \text{Arc sin } \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Tableau A-II . 2

In ₂ O ₃		a = 10.118 A	λ (CuK α) = 1.5418 Å	
$2\theta_{hkl}$ (°)	hkl	d_{hkl} (Å)	I/I_0 (%)	
21.55	211	4.12	14	
30.56	222	2.921	100	
35.45	400	2.529	30	
37.68	411	2.385	8	
41.83	332	2.157	6	
45.68	431	1.984	10	
51.03	440	1.788	35	
55.98	611	1.641	6	
60.66	622	1.525	25	
62.15	631	1.492	6	
63.66	444	1.460	6	

Brauer a déterminé les distances cation - anion (d) et anion - anion (R) ; il a montré que les distances cation - anion étaient égales deux à deux et vérifiaient les relations :

$$d_3 = d_5 \gg d_1 = d_4 \simeq d_2 = d_6$$

et $R_{13} = R_{23} = 2 R_{O^{2-}} = R_{45} = R_{65}$.

A partir de ces observations Shukla et Wirtz ont admis que les anions 3 et 5 ne pouvaient pas être considérés comme des premiers voisins et qu'il était donc raisonnable d'admettre que les cations 24 d étaient mieux décrits par une coordinence [4] que par une coordinence [6]. Il en résulte qu'un modèle de bande déduit de cette structure sera construit sur les liaisons covalentes formées entre l'oxygène et les cations en site 24 d préférentiellement à celles formées par les cations en sites 8 b plus longues et équivalentes entre elles en raison de la symétrie du site.

La figure 2 représente les liaisons formées entre ions en site 24 d et l'oxygène ; les angles correspondent aux valeurs déterminées par Brauer.

On peut en déduire que :

— l'angle cation - anion - cation de 120° caractérise une hybridation sp^2 de l'oxygène, l'orbitale p non hybridée étant disponible pour former une liaison π avec une orbitale appropriée.

— le site 24 d est fortement déformé. Au lieu de l'angle de $109^\circ 28'$ caractéristique de la coordinence [4], on observe deux angles $\theta_1 = 90^\circ$ et $\theta_2 = 130^\circ$. L'hybridation sp^3 correspondante ne se forme donc pas. On peut admettre que deux orbitales p assurent les liaisons à 90° . Pour l'angle $\theta_2 = 130^\circ$ deux possibilités de liaisons hybrides très déformées et concurrentielles peuvent être envisagées correspondant soit à une hybridation sp, soit à une hybridation sd.

— l'éclatement des orbitales d par le champ cristallin peut être estimé sur la base d'un environnement tétraédrique stabilisant les orbitales e_g vers les niveaux liants et déstabilisant les orbitales t_{2g} . Compte tenu de la distorsion du site, l'orbitale d_{xy} serait déstabilisée par rapport à d_{xz} et à d_{yz} .

← Elle peut, par ailleurs, pour les mêmes raisons de distorsion avoir un recouvrement non nul avec l'orbitale sp^2 de l'oxygène et par conséquent former une liaison σ avec celle-ci. Elle sera donc en compétition avec l'orbitale p du cation pour former, avec l'orbitale d de ce même cation, une orbitale hybride sd au lieu de l'orbitale hybride sp .

Le schéma de bandes monoélectronique pour In_2O_3 a été précédemment reporté (chapitre III). En accord avec la notation de Shukla et Wirtz nous avons désigné par x la fraction de la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire d_{xy} participant à la fonction d'onde de l'orbitale moléculaire σ^* . Il en résulte que la participation de l'orbitale hybride sp ne sera plus que de $(1-x)$ tandis qu'une fraction x de l'orbitale p n'aura pas été utilisée pour construire cette orbitale hybride sp et restera non liante.

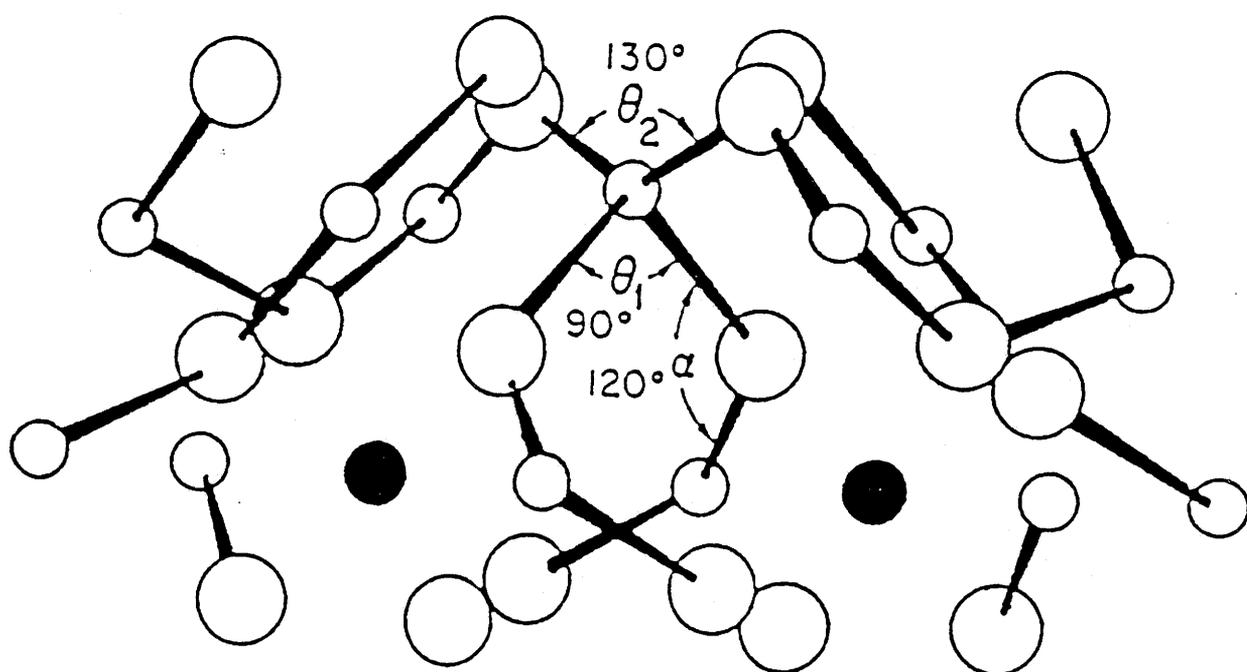


FIG. A -II.2
 Angles cation - anion dans la structure bixbyite

A N N E X E III

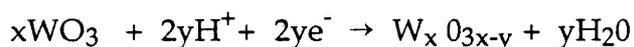
Interprétations du phénomène électrochrome, dans les films de WO₃ :

- Hypothèses des centres colorés
- Hypothèse du transfert intervalentiel
- Hypothèse du petit polaron
- Le modèle de A. Donnadiou et D. Davazoglou

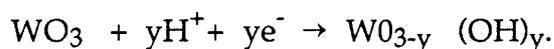
L'effet électrochrome se manifeste au sein de couches minces amorphes ou polycristallines de WO_3 qui, transparentes au départ, se colorent en bleu foncé, par insertion d'ions tels : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ et Mg^{+2} .

A - III.1 Hypothèses des centres colorés

Chronologiquement les premiers résultats ont été publiés en 1973 (1) et portaient sur l'étude des propriétés électriques, optiques, électrochromes et photochromes de couches minces amorphes de WO_3 , préparées par évaporation sous vide. Les couches qui se coloraient étaient décrites comme amorphes et sous-stœchiométriques (manques d'oxygène). Après recuit à $400^\circ C$ dans l'air, elles se cristallisaient et devenaient stœchiométriques mais il n'était plus possible de les colorer. Le modèle de la coloration, proposée par l'auteur de ce travail, portait sur la formation de centres de couleur obtenus par piégeage d'électrons sur les défauts (manques) d'oxygène. Ce modèle, quoique bien fondé théoriquement, n'a pas été bien accueilli et d'autres propositions ont été faites (2, 3, 4, 5). L'impression dominante est que le passage du courant à travers la couche provoque une réaction redox donc le produit final est coloré. La réaction proposée (2, 6) est :



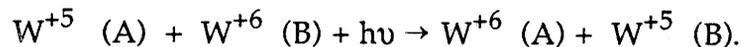
Une autre réaction similaire a été proposée (4) donnant un complexe de WO_3^+ et OH^- selon l'écriture :



A - III. 2 Hypothèse du transfert intervalentiel

Au cours de l'année 1975, un autre travail important sur la coloration de films amorphes de WO_3 préparés par évaporation sous vide ou par pulvérisation a été publié (5). Ses auteurs critiquent vivement, pour différentes raisons, le modèle des centres de couleur formés sur les lacunes d'oxygène. Parmi ces raisons on note d'une part l'existence de très peu de résultats optiques compatibles avec la présence de centres de couleur F dans les

oxydes autres que ceux des sels alcalins et d'autre part, l'in vraisemblance du fait que la densité élevée de centres colorés possibles dans certains films puissent provenir de vacances d'oxygène, en remarquant que dans certains cas le nombre de centres est voisin de la moitié du nombre de molécules de WO_3 présentes dans la couche. A la place du modèle précédent ces auteurs en proposent un autre basé sur la formation de bronze, $H_x WO_3$, dont la coloration s'explique en faisant appel à la théorie d'absorption par transfert intervalentiel. Ils considèrent ainsi que malgré la perte de l'ordre à longue distance dans le matériau, l'unité structurale octaédrique continue à exister. Ils s'attendent donc à ce que l'électron soit localisé sur un ion de W et que l'hydrogène reste ionisé (proton) sur un site interstitiel. De cette façon pendant l'injection d'électrons dans le film, certains sites de W^{+6} captent un électron et deviennent pentavalents. L'électron ainsi piégé sur un site W^{+5} (A) peut effectuer un transfert sur un site voisin W^{+6} (B) en absorbant un photon selon la "réaction" :



Pour que cette théorie puisse s'appliquer il est nécessaire que d'une part des états de valence mixte existent et d'autre part les électrons ne soient ni complètement localisés ni trop délocalisés sur les ions de tungstène. A partir de considérations théoriques sur le degré de délocalisation, les auteurs de ce travail estiment que l'électron est localisé à 97 % sur un site A et à 0,5 % sur un des six sites B voisins. Un tel résultat est compatible avec la nature amorphe de leur matériau.

Les mêmes auteurs ont aussi étudié la cinétique de coloration et de décoloration de leurs couches de WO_3 (7 - 9). Plusieurs autres auteurs ont accepté les modèles de coloration par transfert intervalentiel et ont proposé la réaction, aujourd'hui généralement acceptée, de la formation de bronze coloré (10).



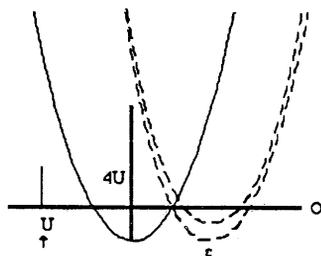
A - III. 3 Hypothèse du petit polaron

Vers la fin de 1976 les premiers résultats d'une autre équipe sont apparus (11). Ces chercheurs ont travaillé sur des couches amorphes et sous stoechiométriques de WO_3 produites par évaporation ainsi que sur des films dopés en hydrogène déposés par pulvérisation. Ils ont fait des mesures de XPS (photoémission par rayons X) (11) et rétrodiffusion de protons (12), afin d'étudier l'influence de la composition des films sur la couleur et la capacité de coloration. Ils concluent d'une part à la **nécessité d'une déficience en oxygène** pour pouvoir colorer les couches et d'autre part à la présence d'hydrogène à l'intérieur du matériau même à l'état décoloré (13). Ils mettent aussi l'accent sur le fait qu'ils obtiennent des **couches colorées sans injection de protons mais par recuit à haute température sous vide (13) ou par irradiation avec un rayonnement UV ou X sous ultraviolette (14)**. Le modèle proposé par ces auteurs (14, 15, 16), pour expliquer la coloration, suppose donc un transport local de l'hydrogène des sites "passifs" sur des sites "actifs" dans le matériau, le taux d'hydrogène dans la couche demeurant toujours constant. Ce passage des protons des sites "passifs" sur des sites "actifs" entraîne la formation de petits polarons dont l'existence provoque la coloration de la couche. C'est en utilisant le même modèle que ces chercheurs arrivent à expliquer la coloration réversible d'un dispositif électrochrome entièrement solide formé d'un film de WO_3 hydrogéné et d'une couche de MgF_2 jouant le rôle de l'électrolyte (17)

Un autre modèle pour expliquer la coloration de couches amorphes évaporées de WO_3 par absorption de type "petit polaron" a été proposé vers 1977 (18). Ces auteurs observent que le recuit des couches amorphes provoque leur cristallisation et que l'électrocoloration des couches cristallisées conduit à la présence d'une bande d'absorption moins large que pour les couches amorphes et dont le maximum est déplacé vers l'infrarouge. Ils proposent deux mécanismes de coloration selon l'état de cristallisation de la couche.

Pour l'état amorphe ils proposent la formation de petits polarons. Leur modèle est semblable à celui du transfert intervalentiel mais met en jeu la déformation de la structure locale entraînée par le piégeage de l'électron et la

formation de W^{+5} . Ils considèrent que dans l'état amorphe les fluctuations locales du potentiel des électrons 5d peuvent agir de façon à fixer l'électron sur un site. De cette manière l'interaction électron-phonon forme des petits polarons. les auteurs admettent que les transitions optiques entre deux sites peuvent être considérées comme des transitions Franck-Condon semblables à celle représentée par la flèche sur la figure suivante :



(diagramme d'énergie d'électron dans le réseau. Par piégeage d'électron l'énergie U est gagnée. Une inéquivalence possible de sites du réseau peut conduire à une différence ϵ du potentiel local).

Ils donnent ainsi une formule simple pour le coefficient d'absorption (19) :

$$\alpha(\hbar\omega) = \hbar\omega \exp[-W(\hbar\omega - \epsilon - 4U)^2]$$

où $W^{-1} = 8U \cdot \hbar\omega_0$, $\hbar\omega_0$ tant l'énergie du phonon interagissant, ϵ représente la fluctuation locale du potentiel électronique et U l'énergie gagnée par piégeage d'un électron (20). Pour $\epsilon = 0$ cette formule reproduit très bien le domaine des basses énergies de la bande d'absorption mais présente des différences pour les énergies au-delà du maximum d'absorption. Ces auteurs interprètent ce fait en admettant que les sites W^{+6} n'ont pas tous la même énergie ($\epsilon > 0$) et que la bande d'absorption observée est une superposition d'une multitude de bandes d'absorption de type gaussien. Ils montrent aussi que la forte intensité de la bande d'absorption électrochromique est conforme à ce modèle puisque le mixage résonnant entre les orbitales relatives au site original et à ses voisins peut conduire à des moments de transition importants (1).

Pour les couches cristallisées les mêmes auteurs proposent un modèle, basé sur l'absorption d'électrons libres de type Drude modifiée. En

utilisant l'expression classique de Drude dans le but d'inclure la dispersion par les phonons ou les impuretés, ils introduisent un temps de relaxation dépendant de la fréquence, $\tau \propto \omega^x$, avec un x déterminé expérimentalement. Les résultats d'une autre équipe (21) travaillant sur des films de WO_3 polycristallins déposés par pulvérisation sont conformes à ce modèle. Signalons qu'un autre modèle, pour expliquer la coloration de films granulaires polycristallins, basé sur la théorie de Drude, a été proposé. Il considère les électrons localisés sur des sites donneurs profonds à l'intérieur des joints de grains (22).

En 1978, un autre travail apparaît sur la coloration de films anodiques (23). Ses auteurs proposent deux modèles pour le processus de coloration suivant la composition chimique du matériau. Ainsi pour les oxydes anhydres, ils attribuent l'apparition des centres colorés à la formation d'un bronze $\text{H}_x \text{WO}_3$ ($x < 0,6$). Pour les films hydratés de type $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ les auteurs suggèrent que le produit coloré est un oxyde tungstique sous-stoéchiométrique, avec un degré élevé d'hydratation. Ils proposent donc la formation de centres F ou F^+ dans les vacances d'ions d'oxygène.

A - III. 4 Le modèle de A. Donnadiou et D. Davazoglou

Une interprétation originale du phénomène électrochrome dans les films de WO_3 a récemment été proposée, par A. Donnadiou et D. Davazoglou (thèse de D. Davazoglou, Univ. Montpellier, 1987), à partir du modèle de Hubbard-Mott.

Pour décrire les propriétés de systèmes corrélés (interactions fortes entre particules identiques) à bande étroite, Hubbard (24, 25) a conçu un modèle d'interactions où la prédominance est donnée à l'interaction de portée infiniment courte : la répulsion coulombienne entre électrons placés sur un même site. Cette idée a par la suite été étendue aux structures cristallines, notamment pour décrire le rôle d'une bande d'impuretés dans la transition métal-isolant produite dans un semiconducteur fortement dopé (25). Donc

quand les électrons se trouvent dans une bande d'énergie étroite, ils restent les uns près des autres et interagissent entre eux avec des répulsions coulombiennes. Il résulte de cette forte corrélation une séparation de la bande initiale en deux autres bandes (dites bandes de Hubbard de basse, BH, et haute, HH, énergie) séparées entre elles par un pseudogap dont la largeur U est donnée par la formule :

$$U = (e^2 / \epsilon r_{12})^{-1}$$

où les crochets ont la signification usuelle d'une moyenne sur l'énergie, e représente la charge de l'électron, ϵ la constante diélectrique et r_{12} la distance entre les électrons. Ceci est représenté sur la figure A-III-1 (a) pour une concentration faible de donneurs.

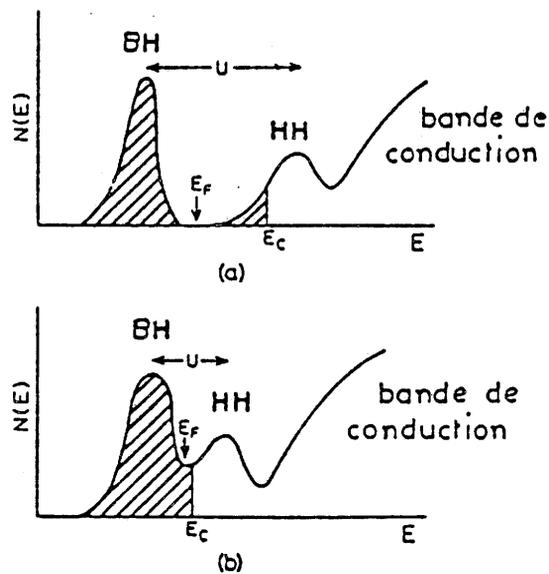


FIG. A-III-1
Bandes de Hubbard dans un semiconducteur dopé (a) et (b) avec superposition des aires hachurées représentant les états localisés.

Par la suite au fur et à mesure que la concentration des donneurs augmente, la valeur énergétique U de la séparation diminue et lorsque les états près du niveau de Fermi deviennent des états délocalisés dans le sens de Anderson (27, 28) il y a une transition métal-isolant (fig. V.10 (b)). Ceci correspond au modèle théorique décrit par Mott (29) pour expliquer les propriétés électroniques de systèmes fortement dopés.

Dans le cas de couches électrochromes de WO_3 , en général désordonnées, A. Donnadiou et D. Davazoglou ont supposé que l'injection des électrons dans la bande étroite Π^* (t_{2g}) va la séparer en deux bandes de type Hubbard comme sur la fig. A-II.1 (a). La coloration initiale (rapide) sera due alors à des transitions électroniques entre ces deux bandes. Ensuite à cause de l'augmentation progressive de la quantité d'ions, pénétrant dans la couche, le phénomène continue jusqu'à la valeur de la concentration électronique correspondante à une transition métal-semiconducteur. Cette prévision théorique a déjà été confirmée pour $x = 0,32$ (30). Après la transition, les oscillations électroniques provoquent, dans le cas des couches polycristallines, une coloration par absorption plasma qui a été observée et expliquée par un modèle de type Drude (31, 21). Par contre dans le cas des couches amorphes l'absorption optique pourrait être expliquée par un modèle polaronique (14, 32, 31).

Une absorption par transitions entre deux bandes de Hubbard a déjà été observée sur les composés de type $TiCl_3$ et $TiBr_3$ (33, 34) pour des énergies de 2 - 3 eV. Une telle absorption pourrait aussi expliquer la coloration observée sur des couches de WO_3 sous-stoéchiométriques en oxygène (15) sans insertion ionique. Enfin signalons que l'étude théorique a montré que la courbe d'absorption devrait avoir une forme Lorentzienne (34) ce qui a été confirmé par des observations expérimentales sur des matériaux électrochromes (31).

Bibliographie (Annexe III)

- 1 - S.K. Deb, Phil. Mag. 27, 801 (1973).
- 2 - I.F. Chang and W.E. Howard, IEE Trans. Elect. Dev. ED-22, 749 (1975).
- 3 - S. Trahanas, Quantum Mechanics II, Creta University Press (1986).
- 4 - R. Hurditch, Electron Lett. 11, 142 (1975).
- 5 - B.W. Faughnan, R.S. Crandall et P.M. Heyman
RCA Rev. 36, 177 (1975).
- 6 - I.F. Chang, B.C. Gilbert et T.J. Sun, J. Electrochem. Soc. 122, 955 (1975).
- 7 - R.S. Crandall et B.W. Faughnan, Appl. Phys. Lett. 28, 55 (1976).
- 8 - B.W. Faughnan, R.S. Crandall et M.A. Lampert, Appl. Phys. Lett. 27, 275 (1975).
- 9 - R.S. Crandall et B.W. Faughnan, Phys. Rev. Lett., 39, 232 (1977).
- 10 - H.N. Hersh, W.F. Kramer et J.H. Mc Gee, Appl. Phys. Lett. 27, 646 (1975).
- 11 - G. Hollinger, Tran Minh Duc et A. Deneuve, Phys. Rev. Lett., 23, 37 (1976).
- 12 - P. Gerard, A. Deneuve, G. Hollinger et Tran Mih Duc, J. of Appl. Phys. 48, 4252 (1977).
- 13 - A. Deneuve et P. Gerard, J. Electron. Mater. 7, 559 (1978)
- 14 - G. Hollinger, Tran Minh Duc et A. Deneuve, Phy. Rev. Lett. 37, 1564 (1976).
- 15 - P. Gerard, A. Deneuve et R. Courths, Thin Solid Films 71, 221 (1980).

- 16 - A. Deneuveille, P. Gerard et B.K. Chakraverty, Proc. XII Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors Edinburgh, 668 (1977).
- 17 - A. Deneuveille, P. Gérard et R. Billat, Thin Solid Films, 70, 203 (1980).
- 18 - O.F. Schirmer, W. Wittwer, G. Bauer et G. Brandt, J. Electrochem, Soc., 124, 749 (1977).
- 19 - O.F. Schirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger et R. Diehl, Phys. Rev. B, 11, 235 (1976).
- 20 - L.G. Austin et N.F. Mott, Adv. Phys. 18,41 (1969).
- 21 - R.B. Goldner et D.H. Mendelsohn, Appl. Phys. Lett. 43, 1093 (1983).
- 22 - W.C. Dautremont-Smith, M. Green et K.S. Kong, Electrochem. Acta 751, 123 (1977).
- 23 - A. Di Paola, F. Di Quarto et C. Sunseri, J. Electrochem. Soc. 125, 1344 (1978).
- 24 - J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A 276, 238 (1963)
- 25 - J. Hubbard, Proc. roy. Soc. A 281, 401 (1964)
- 26 - N. Mott, Adv. Phys. 21, 785 (1972).
- 27 - P. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
- 28 - D. Adler, Sol. Stat. Phys. 21, 1 (1968)
- 29 - N. Mott, Phil. Mag. 35, 111 (1977)
- 30 - R. Grandall et B. Faughnan, Phys. Rev. Lett. 39, 232 (1977).
- 31 - O. Shirmer, V. Wittwer, G. Baur et G. Brandt, J. Electrochem. Soc. 124, 749 (1977).

- 32 - G. Hollinger, Thèse Lyon (1981).
- 33 - G. Baldani, I. Polline et G. Spinolo, Phys. Stat. Sol. 27, 95 (1968).
- 34 - J. Wilson, Adv. Phys. 21, 143 (1972).

ANNEXE IV

La notion de courbure de bandes :

- La notion de charge d'espace (relation de Mott Schottky)
- Application au composé $\text{Li}_{2x-y}\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

Nous nous proposons dans cette annexe de démontrer la formule de Mott Schottky par la théorie des bandes. Dans un premier temps, nous développerons l'étude pour les semi-conducteurs, en général, puis nous appliquerons les résultats obtenus aux oxydes de nickel dopés au lithium.

A - IV.1 Etude fondamentale des semi-conducteurs

D'une manière générale, le diagramme énergétique d'un semi-conducteur non chargé peut-être représenté par la figure suivante :

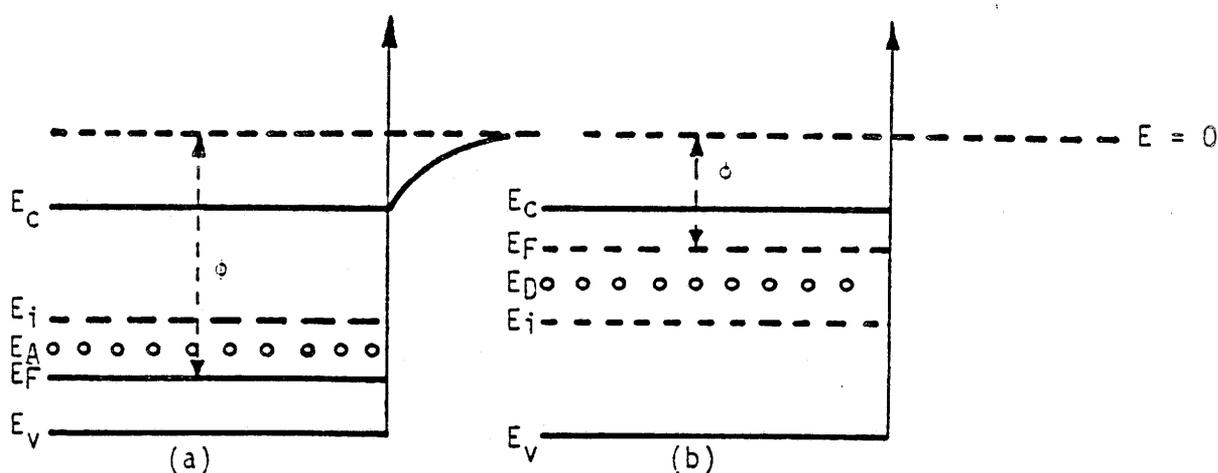


Figure A- IV.1
Diagrammes énergétiques de la surface d'un semi-conducteur de type p (a), de type n (b) en l'absence de charges superficielles.

- E_V : énergie correspondant à la bande de valence
- E_C : énergie correspondant à la bande de conduction
- E_F : énergie correspondant au niveau de FERMI
- E_I : énergie correspondant au milieu de la bande interdite (gap)
- E_A : énergie correspondant aux centres accepteurs
- E_D : énergie correspondant aux centres donneurs
- ϕ : travail d'extraction des électrons

Lorsque le semi-conducteur est chargé, tel un oxyde en contact avec une solution, on considère par convention, que les niveaux énergétiques près de l'interface se déforment ; seul le niveau de FERMI reste inchangé.

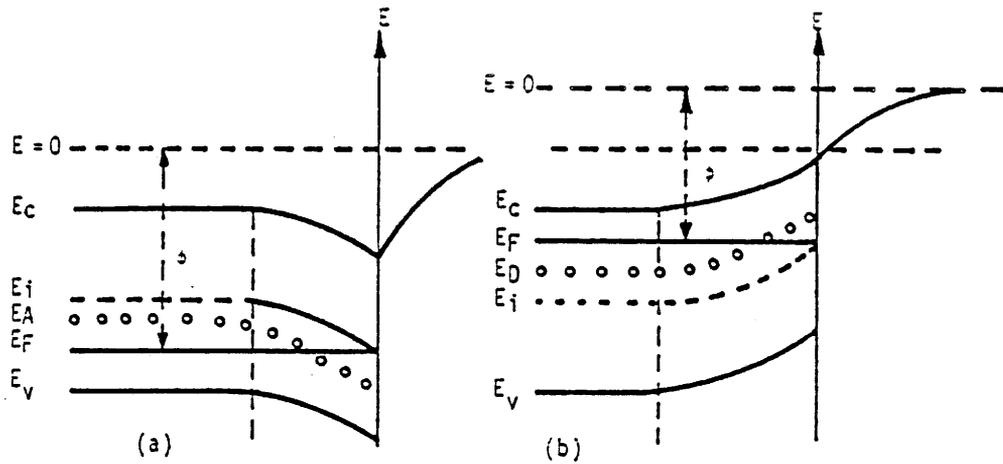
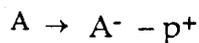


FIG. IV-2

Diagramme énergétique de la surface d'un semi-conducteur de type p (a) de type n (b) en présence de charges superficielles.

Dans un semi-conducteur, la position du niveau de FERMI dépend de la présence de centres donneurs ou accepteurs d'électrons. Dans les schémas que nous avons donnés, les centres accepteurs, localisés par le niveau énergétique E_A , sont près de la bande de valence. Au zéro absolu, ces niveaux sont inoccupés ; à des températures plus élevées, ils peuvent accepter des électrons de la bande de valence. Nous avons un semi-conducteur de type p. De même, les centres donneurs, localisés par le niveau énergétique E_D près de la bande de conduction, peuvent donner leurs électrons. Un tel semi-conducteur est de type n.

Les réactions d'échange d'électrons sont représentées par les équations suivantes :



La statistique de FERMI-DIRAC donne la distribution des électrons, des trous d'électrons, des centres accepteurs et donneurs d'électrons dans les différents états énergétiques.

Pour les états occupés et les électrons libres, nous avons :

$$N_{\text{occ}}(E) = D(E) \cdot f(E - E_F)$$

Pour les états non occupés et les trous d'électrons :

$$N_{\text{inocc}}(E) = D(E) \cdot f(E_F - E)$$

La fonction de distribution de FERMI et la fonction complémentaire sont respectivement égales à :

$$f(E - E_F) = 1 / (1 + \exp(E - E_F) / KT)$$

$$f(E_F - E) = 1 - f(E - E_F)$$

Pour $E - E_F$ supérieur à $2KT$:

$$f(E - E_F) = \exp(- (E - E_F) / KT)$$

$$f(E_F - E) \simeq 1$$

Pour $E_F - E$ supérieur à $2KT$:

$$f(E_F - E) \simeq \exp(- (E_F - E) / KT)$$

$$f(E - E_F) \simeq 1$$

$D(E)$ est une fonction de densité d'état ; pour la bande de conduction et la bande de valence, elle prend les valeurs suivantes :

$$D(E) = 4\Pi (2m_h/h^2)^{3/2} \cdot (E - E_C)^{1/2} \text{ si } E \text{ supérieur à } E_C$$

$$D(E) = 4\Pi (2m_p/h^2)^{3/2} \cdot (E_V - E)^{1/2} \text{ si } E \text{ supérieur à } E_V$$

Dans ces deux équations, m_h et m_p représentent la masse de l'électron. Tant que $E_C - E_F$ est supérieur à $2KT$, la concentration des électrons dans la bande de conduction est donnée par l'équation :

$$n = N_C \exp(- (E_C - E_F) / KT)$$

$$N_C = (2/h^3) \cdot (2\Pi m_h KT)^{3/2}$$

Tant que $E_F - E_V$ est supérieur à $2KT$, la concentration en trous dans la bande de valence est donnée par l'équation :

$$p = N_V \exp(- (E_F - E_V) / KT)$$

$$N_V = (2/h^3) \cdot (2\Pi m_p KT)^{3/2}$$

Pour obtenir l'électroneutralité, le nombre d'électrons et de trous d'électrons doit être le même.

$$n.p = N_C \cdot N_V \exp \left(- (E_C - E_V) / KT \right) = n_i^2$$

L'occupation des niveaux énergétiques pour les centres accepteurs et donneurs d'électrons est reliée au potentiel de FERMI par les équations suivantes :

$$n_{A^-} = N_A \left(-1 / (1 + \exp (E_A - E_F) / KT) \right) = N_A \cdot f (E_A - E_F)$$

$$n_{D^+} = N_D \left(+1 / (1 + \exp (E_F - E_D) / KT) \right) = N_D \cdot f (E_F - E_D)$$

équations dans lesquelles N_A et N_D sont les concentrations totales en accepteurs et en donneurs d'électrons.

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$n + n_{A^-} = p + n_{D^+}$$

La distribution des charges dans un plan perpendiculaire à la surface semi-conducteur - électrolyte, suit la loi de POISSON :

$$d^2 \phi / dx^2 = -4\pi\rho (x) / \epsilon$$

La densité de charge $\rho (x)$ est donnée par l'équation :

$$\rho (x) = \rho_o (p (x) + n_{D^+} (x) - n (x) - n_{A^-} (x))$$

équation dans laquelle p , n_{D^+} , n , n_{A^-} , répondent aux valeurs données précédemment.

Nous pouvons remplacer :

$$E_C \text{ par } E_C - \rho_o \phi (x)$$

$$E_V \text{ par } E_V - \rho_o \phi (x)$$

$$E_D \text{ par } E_D - \rho_o \phi (x)$$

$$E_A \text{ par } E_A - \rho_o \phi (x)$$

Ce qui revient à faire un décalage de potentiel. En fait l'énergie des électrons est modifiée par la variation du potentiel électrique ; les bandes vont se courber dans un sens ou dans l'autre suivant le signe de $\phi (x)$. Pour les

concentrations à l'équilibre, nous avons alors dans la région de charge d'espace :

$$n(x) = n_0 \exp(\rho_0 \phi(x) / KT)$$

tant que $E_C - \rho_0 \phi(x) - E_F$ reste supérieur à $2KT$ et

$$p(x) = p_0 \exp(-\rho_0 \phi(x) / KT)$$

tant que $E_F + \rho_0 \phi(x) - E_V$ reste supérieur à $2KT$.

Si E_D et E_A restent localisés respectivement près de E_C et E_V , ce qui est souvent réalisé en pratique, nous pouvons faire les approximations suivantes :

$$n_D^+ = N_D \text{ (région appauvrie en donneurs d'électrons)}$$

$$n_A^- = N_A \text{ (région appauvrie en accepteurs d'électrons)}$$

Une première intégration de l'équation de POISSON donne :

$$(d\phi/dx)_{x_S} = 4\pi/\epsilon \cdot \int_{-\infty}^{x_S} \rho(x) dx = 4\pi/\epsilon q_{sc}$$

où q_{sc} représente la charge totale dans la région de charge d'espace. x_S l'abscisse de l'interface semi-conducteur - électrolyte.

Soit l'identité :

$$(d\phi/dx) \cdot d^2\phi/dx^2 = 1/2 \cdot d/dx (d\phi/dx)^2$$

que l'on applique à l'équation de POISSON ; nous obtenons après intégration :

$$(d\phi/dx)_{x_S}^2 = -8\pi/\epsilon \cdot \int_{-\infty}^{x_S} \rho(x) \cdot (d\phi/dx) \cdot dx = 8\pi/\epsilon \cdot \int_{\phi_\infty}^{\phi_S} \rho(\phi) d\phi$$

en outre:

$$q_{sc} = \pm \left(\pm \epsilon dx = 2\pi / \cdot \int_0^{\phi_S} \rho(\phi) d\phi^{1/2} \right)$$

Le signe positif est utilisé si la charge d'espace est positive et inversement. A partir de cette dernière équation, nous obtenons une relation entre la capacité différentielle de la région de charge d'espace C_{SC} et ϕ_S .

$$C_{SC} = dq_{sc} / d\phi_s = (\epsilon/8\pi)^{1/2} \left(\rho(\phi_s) / \left(\int_0^{\phi_s} \rho(\phi) d\phi \right)^{1/2} \right)$$

La capacité différentielle a un minimum pour le potentiel $\phi_{s,min}$, soit $DC_{SC}/d\phi_s = 0$

$$\rho^2(\phi_{s,min}) = 2 \cdot (d\rho(\phi_s) / d\phi_s)_{\phi_{s,m}} \int_0^{\phi_{s,m}} \rho(\phi) d\phi$$

ce qui est équivalent à la condition :

$$d \ln |\rho(\phi_{s,m})| = 1/2 \cdot d \ln \int_0^{\phi_{s,m}} \rho(\phi) d\phi$$

Nous poursuivons la démonstration de la formule de Mott Schottky pour l'oxyde de nickel dopé au lithium.

A - IV. 2 Etude fondamentale de $Li_{2x-y} Ni_{1-x} O$

Le nombre d'électrons libres dans NiO pur ou stœchiométrique croît avec la température, mais il demeure très faible et la conductivité de ce composé reste très réduite. Il en va différemment pour des échantillons de NiO non stœchiométrique, par défaut de nickel ; des positions du réseau demeurant inoccupées. Comme nous l'avons vu, la neutralité électrique est assurée par la formation de Ni^{3+} au voisinage des lacunes cationiques. Dans ce cas, le système "lacune cationique - Ni^{3+} " produit un centre accepteur, les électrons pouvant passer facilement de la bande de valence dans un tel centre, du fait de sa localisation. D'autres centres accepteurs d'électrons peuvent apparaître par la présence dans le réseau de cations étrangers, dont la valence diffère de celle des cations majoritaires. Ainsi, le lithium produit-il de tels centres dans l'oxyde de nickel, entraînant une diminution du niveau de Fermi, d'autant plus prononcée que la concentration en Ni^{3+} est importante.

L'oxyde de nickel est un oxyde de type p ; la condition d'électroneutralité s'écrit :

$$P_o = N_A + n_o$$

$$P_o [1 - (n_i / p_o)^2] = N_A$$

D'autre part, nous posons les équations :

$$n(x) = n_o \exp(a)$$

$$p(x) = p_o \exp(-a)$$

$$n_A \approx N_A$$

équation dans lesquelles :

$$a = \rho_o \phi(x) / KT$$

Nous obtenons alors :

$$\rho(\phi) = \rho_o \rho_o \left[\exp(-a) - n_i^2 / \rho_o^2 \exp(a) - 1 + n_i^2 / \rho_o^2 \right]$$

$$\rho(\phi) d\phi = \rho_o \rho_o \cdot KT \left[1 - a - \exp(a) + (n_i / \rho_o)^2 \cdot (1 + a - \exp(a)) \right]$$

Si nous faisons les approximations suivantes :

$$\rho_o \gg n_i \text{ c'est-à-dire } \rho_o = N_A$$

$$n_i / n_A \exp(a) \ll 1$$

Nous obtenons pour la capacité de charge d'espace :

$$C = \pm \left[\frac{\rho_o^2 \epsilon N_A}{8\pi KT} \right]^{1/2} \cdot \frac{\exp(\rho_o(\phi - \phi_s) / KT) - 1}{[\exp(\rho_o(\phi - \phi_s) / KT) - \rho_o(\phi - \phi_s) / KT - 1]^{1/2}}$$

équation dans laquelle $\phi - \phi_s$ représente la variation de potentiel à l'intérieur de la région de charge d'espace. En outre, le signe + est utilisé pour les valeurs positives de $\phi - \phi_s$, le signe - pour les valeurs négatives.

Pour les solutions solides $Li_{2x-y} Ni_{1-x} O$, N_A est égal à la concentration en $[Ni^{3+}]$

Pour de grandes valeurs négatives de $\phi - \phi_s$, la surface est appauvrie en trous ; nous obtenons alors l'équation :

$$C \simeq \left[\frac{\rho_0^2 \epsilon N_A}{8\pi kT} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\left(-1 - \rho_0 (\phi - \phi_s) / kT \right)^{1/2}}$$

Soit ΔE le potentiel total d'électrode à travers l'interface :

$$\Delta E = (\phi - \phi_s) + (\phi_s - \phi_{sol}) = (\phi_M - \phi)$$

équation dans laquelle ϕ_{sol} et ϕ_M représentent respectivement les potentiels internes de la solution et du métal qui assure le contact avec le solide ; nous trouvons alors les équations de Mott Schottky :

$$E = E_{FB} - kT / \rho_0 \left[1 + C^2 \rho_0^2 \epsilon [Ni^{3+}] / 8 \pi kT \right]$$

$$1/C_{SC}^2 = 8 \pi / \rho_0 \epsilon [Ni^{3+}] (E - E_{FB} - kT / \rho_0).$$

METHODES EXPERIMENTALES

Dans cette partie ne figureront pas les techniques expérimentales, que nous avons utilisées, qui étaient décrites en détail par ailleurs. Citons, à titre d'exemple, les techniques d'intercalation du lithium mises au point par C. Delmas, A. Levasseur et leurs collaborateurs.

I - MÉTHODES D'ÉLABORATION (POUDRES, CIBLES)

I - 1 POUDRES

Les techniques de chimie douce (coprécipitation sol-gel...) sont réservées à des applications très spécifiques. La connaissance des conditions d'obtention des poudres par ces méthodes nécessitent des études approfondies. Compte tenu du temps imparti, les poudres mises en œuvre pour la réalisation des cibles et des batteries ont été préparées par des méthodes classiques de synthèses : chauffage à haute température sous atmosphère contrôlée.

I - 2 CIBLES DE PULVÉRISATION

La technique de choix pour réaliser des pastilles de grand diamètre est le "Hot Pressing". Le chauffage et le pressage simultanés permettent d'obtenir le compactage et le frittage des poudres en une seule étape.

Le laboratoire ne disposant pas d'une presse à chaud et compte tenu du coût des cibles commerciales réalisées par cette technique, nous avons été amenés à fabriquer des cibles de grand diamètre par des méthodes originales.

La méthode classique, consistant à utiliser le pressage uniaxial puis le frittage, ne nous a que très rarement donné de bons résultats. En effet, plus le diamètre de la pastille augmente, plus les contraintes internes risquent de conduire à une rupture lors du démoulage.

Le coulage de mélanges fondus et de barbotine a pu être réalisé dans différents moules. La méthode utilisée est décrite dans le chapitre IV.

Les cibles utilisées dans notre travail sont les suivantes :

— cinq cibles réalisées par hot pressing dans un moule en graphite, sous courant de gaz inerte. Les conditions de préparation (pression, température) ne nous ont pas été communiquées par le fabricant (CERAC-NEYCO)

- ITO	In ₂ O ₃ 90 % - SnO ₂ 10 %	% massique
- FTO	SnO ₂ 90 % - Sn F ₂ 10 %	"
- In ₂ O ₃		
- SnO ₂		
- F.I.T.O.	In ₂ O ₃ 90 % - Sr F ₂ 10 %	"

— une cible réalisée par fusion d'un mélange homogène d'étain métallique (95 % massique) et de fluorure d'étain (5 %) . La température de fusion de l'étain est de 232°C, celle du fluorure d'étain de 216° C. Le mélange a donc été porté à environ 240°C.

Pour l'étude des électrodes transparentes de F.T.O. nous avons préparé des cibles de diverses manières.

Une première méthode a consisté à chauffer, dans un creuset d'alumine, un mélange SnO₂ - SnF₂ très riche en fluorure (\approx 300 °C).

Ce mélange SnO₂ solide - Sn F₂ liquide est récupéré après refroidissement et solidification, puis broyé dans un mortier en agathe. La poudre obtenue est alors versée dans un support de cible de pulvérisation creux en cuivre. Le mélange est à nouveau porté à 300 °C. A la surface du mélange, on saupoudre uniformément de l'oxyde d'étain. Cette opération a pour but de diminuer la concentration de fluor à la surface de la cible. Les grains de SnO₂ adhèrent à la surface de la phase riche en fluorure. L'excès de poudre est éliminé après refroidissement de la cible. Ce procédé présente un inconvénient majeur. En effet, la composition exacte de la surface de la cible est difficile à connaître avec précision.

La deuxième méthode utilisée la solubilité de SnF₂ dans certains solvants (eau, alcools). Une quantité de SnF₂, correspondant à un pourcentage

donné par rapport à la masse de SnO_2 , est mise en solution dans une faible quantité d'eau. La poudre d'oxyde est imprégnée par cette solution. L'eau est ensuite éliminée par séchage infrarouge. La poudre obtenue est broyée dans un mortier en agathe, puis disposée sur le support de cible. Elle est alors frittée à basse température directement sur son support.

Cette méthode permet d'obtenir des cibles de composition connue. Elle présente cependant l'inconvénient de conduire à des cibles mécaniquement fragiles.

Il aurait été intéressant de mettre au point des barbotines de coulage contenant des liants et des défloculants. Nous n'avons pas eu le temps de mener une telle étude à son terme.

Pour la fabrication des cibles destinées à la réalisation de la contre-électrode, nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser le pressage uniaxial pour la fabrication de cibles de petits diamètres. Néanmoins, les problèmes rencontrés (fragilité de la cible compactée) nous ont conduit à envisager l'imprégnation de grilles métalliques poreuses par une suspension de poudres.

II - CARACTÉRISATIONS ÉLECTRIQUE ET OPTIQUE DES FILMS

II - 1 MESURE DE LA RÉSISTANCE DE FILMS MINCES :

NOTION DE R_{\square} .

La résistance d'un film mesurée dans la direction parallèle à la surface du film est donné par : $R = \frac{\rho}{d} \frac{l}{L}$

où d représente l'épaisseur du film,

l la largeur

et L la longueur, comme le montre la figure 1. Si la section est carrée

$$l = L \text{ donc } R = \frac{\rho}{d} = R_{\square}.$$

La "résistance carrée" (R_{\square}) est indépendante de la taille du carré mais dépend uniquement de la résistivité et de l'épaisseur du film. Cette valeur s'exprime en ohm. Elle est très utilisée pour comparer des films minces d'un même matériau déposé dans des conditions similaires. Si l'épaisseur du film est connue, la résistivité est facilement déduite de la mesure de R_{\square} .

Pour mesurer R_{\square} , on peut préparer un échantillon rectangulaire dont on mesure la résistance. On divise la valeur obtenue par le nombre de carrés de films qui existent entre les deux contacts terminaux. La méthode des 4 pointes permet de s'affranchir d'une préparation particulière de l'échantillon. En fonction de la géométrie du système, il existe une relation simple entre la tension appliquée V , l'intensité mesurée I et R_{\square} .

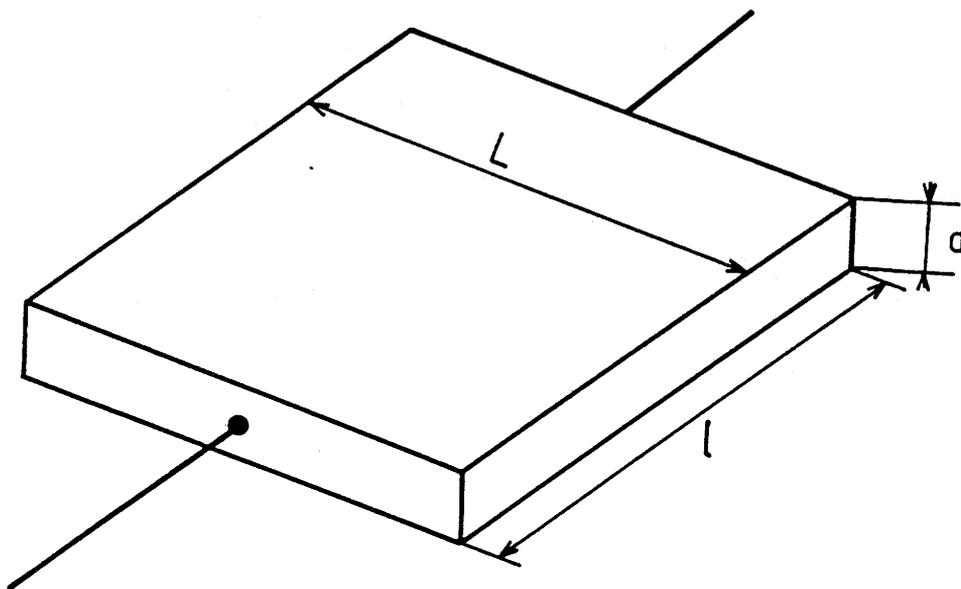


FIG. 1

Dans le cas des quatre pointes en ligne, comme c'est représenté à la figure 2 on a :

$$\rho = \frac{V}{I} \times \frac{2 \Pi}{\frac{1}{S_1 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3}}$$

si $S_1 = S_2 = S_3 = S$, alors :

$$\rho = \frac{V}{I} 2 \Pi S$$

Si le film, déposé sur support isolant, est suffisamment mince cette relation devient :

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{d \Pi}{\ln r} = 4,532 \frac{V}{I}$$

où d est l'épaisseur du film

$$R = \frac{\rho}{d} = \frac{V}{I} \frac{\Pi}{\ln r}$$

Nous avons utilisé un appareil dont la géométrie est celle décrite à la figure 2. La tension appliquée est en général de 10 V, le courant mesuré dépend de la conductivité de la couche. Pour les électrodes transparentes, les courants sont de l'ordre de la centaine de mA à quelques μ A. De la mesure de l'intensité, on déduit facilement R et ρ .

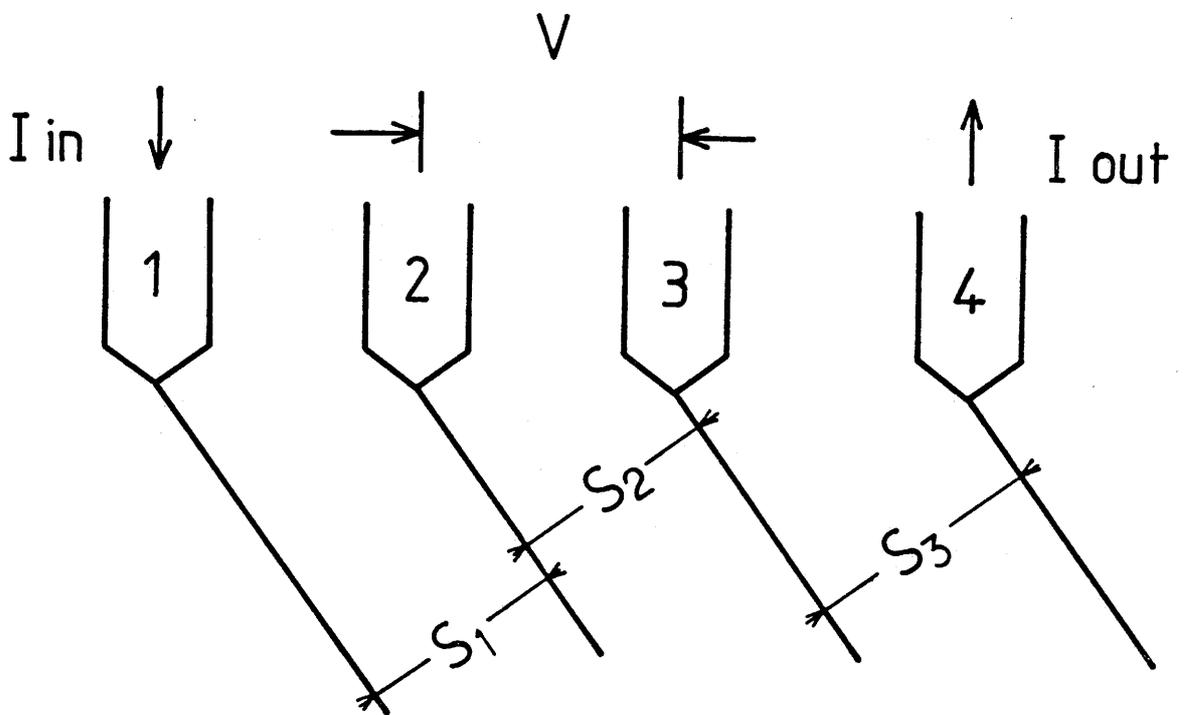


FIG. 2
Géométrie en ligne

De la même manière, pour une géométrie carrée (figures 3 a et 3 b), on peut démontrer qu'il existe une relation simple entre R_{\square} , V et I :

$$R_{\square} = \frac{V}{I} \frac{2\Pi}{\text{en } 2} = 9,06 \frac{I}{I}$$

Les résultats obtenus avec cette configuration (fig. 3), sont moins précis que ceux obtenus avec quatre pointes alignées. En effet, le léger décalage d'une pointe entraîne la modification de la forme des équipotentielles. Les mesures en configuration 3 a et 3 b conduisent à des résultats différents. Ce phénomène est appelé composante homopolaire. Le problème sera traité au paragraphe suivant.

II - 2- EFFET HALL

II - 2.1 Description du phénomène

Considérons un échantillon parallélépipédique de longueur L , de largeur l et d'épaisseur d (fig. 4)

L'application simultanée d'un champ électrique \vec{E}_x (courant \vec{J}_x) (suivant la direction \vec{O}_x) et d'un champ magnétique \vec{B} (perpendiculaire à \vec{E}_x) entraîne l'apparition de l'effet Hall.

Il se manifeste par la naissance d'un champ électrique transverse \vec{E}_y résultant de l'accumulation des électrons sur une facette F_1 du parallélépipède, elle est due à la force de Lorentz : $(-q \vec{V}_x \wedge \vec{B})$ que subissent les porteurs.

Lorsque le nombre d'électrons accumulés sur la facette F_1 de l'échantillon est suffisant pour que l'intensité du champ \vec{E}_y neutralise celle du champ de Lorentz, l'équilibre est rétabli et on a :

$$-q \vec{E}_y = -q \vec{V}_x \wedge \vec{B} \quad (-q : \text{charge de l'électron}).$$

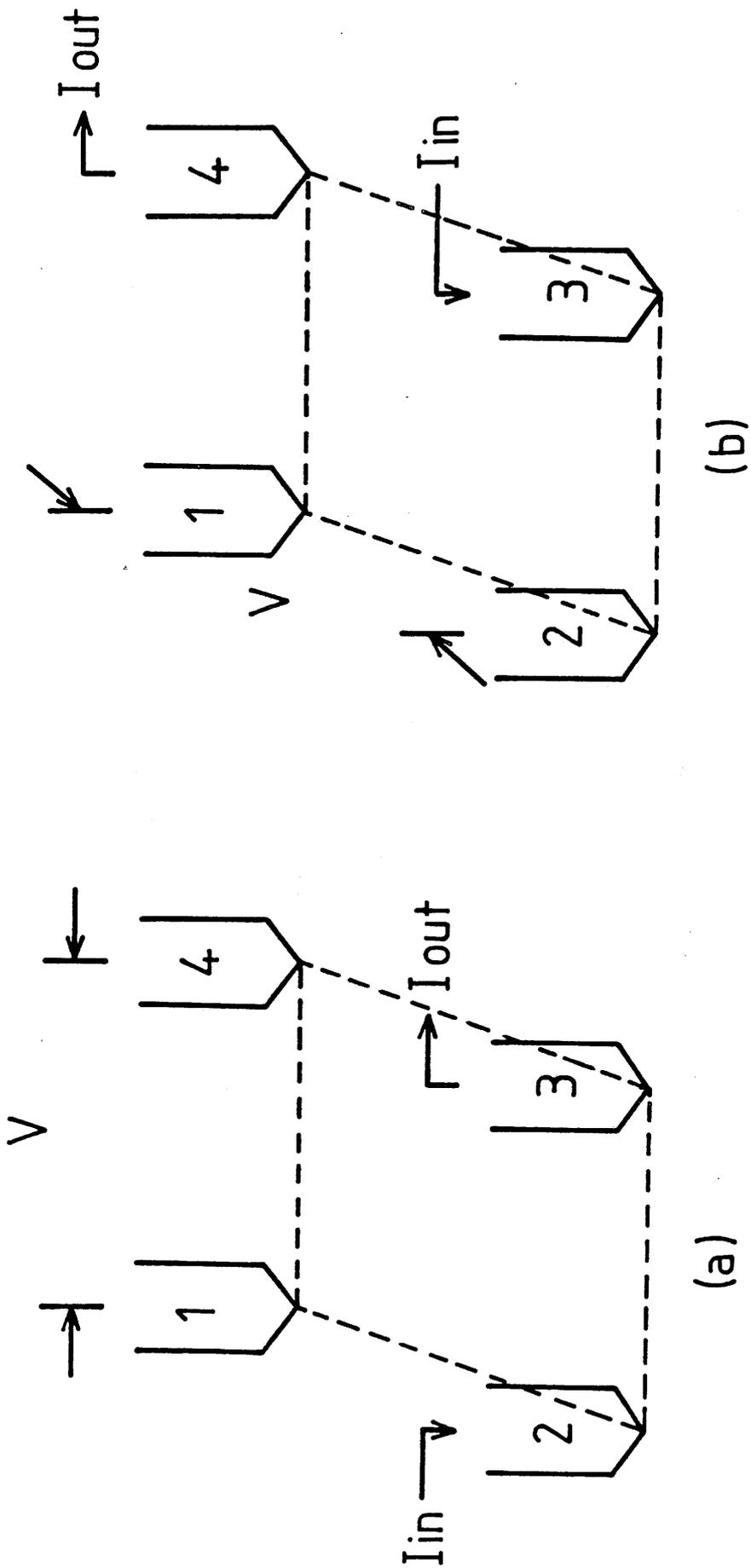


FIG. 3

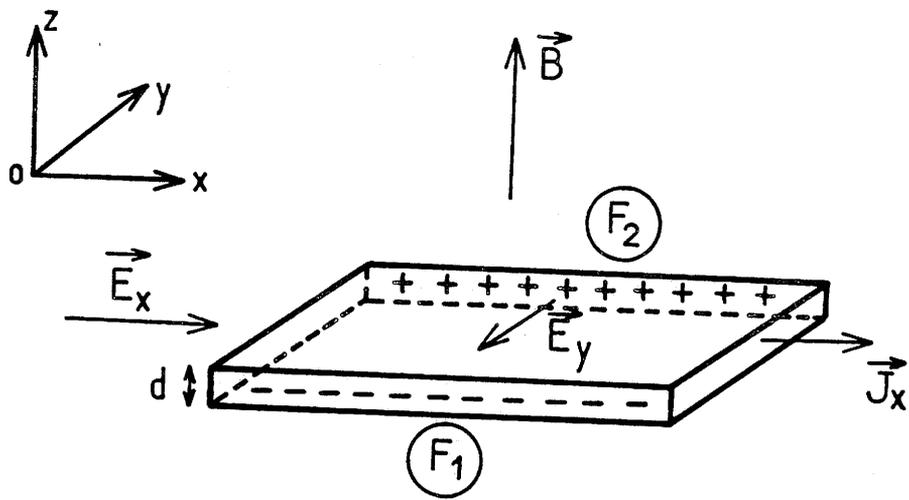


FIG. 4

on définit la constante de Hall par :

$$R_H = \frac{\vec{E}_y}{\vec{J} \wedge \vec{B}}$$

Si les porteurs de charges sont des électrons, R_H est négatif. Si au contraire, ce sont des trous, alors R_H est positif.

Par ailleurs, E_y peut s'exprimer en fonction de la tension V_H entre les facettes F_1 et F_2 parallèles à O_x (appelée désormais tension de Hall) :

$$E_y = V_H / l \quad (l : \text{distance entre les deux facettes})$$

Or $+ E_y = + R_H J_x B$ avec $J_x = \frac{I}{ld}$

soit : $+ E_y = R_H \frac{IB}{ld}$

En comparant les deux expressions de E_y , on obtient

$$V_H = R_H \frac{IB}{d}$$

Dans un champ magnétique faible tel que $\mu^2 B^2 \ll 1$, on montre que :

$$R_H = \frac{A}{nq}$$

Dans un champ magnétique fort,

$$R_H = \frac{1}{nq}$$

On définit la mobilité de Hall des porteurs majoritaires par :

$$\mu_H = R_H \sigma$$

Dans le cas d'un semi conducteur avec deux types de porteurs, la conduction est assurée par les électrons et les trous. La conductivité s'exprime par :

$$\sigma = q (n\mu_n + p\mu_p)$$

Si l'on note le rapport des deux mobilités par :

$$b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$$

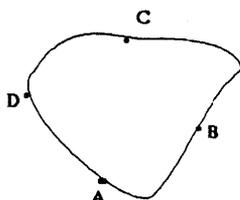
on montre qu'aux faibles champs :

$$R_H = \frac{A}{q} \frac{p - nb^2}{(nb + q)^2}$$

II - 2.2 Dispositif de mesure

Le montage utilisé est celui où les quatre électrodes sont disposées en carré (figure 3). Les échantillons se présentent sous forme de films minces carré de coté égal à 5 mm et d'épaisseur variable ($700 \text{ \AA} < d < 2500 \text{ \AA}$). Le film est déposé sur un substrat isolant en verre. Le contact entre la couche mince et les fils d'or de diamètre 50 μm reliés aux appareils sont assurés par de la laque d'argent.

La première étape consiste à mesurer la conductivité. La méthode utilisée est fondée sur un théorème qui est applicable à un échantillon plat de forme quelconque, à condition qu'il soit plan parallèle et que les contacts soient suffisamment petits et à la périphérie de l'échantillon.



$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB,CD} = R_{BC,DA}}{2} \times f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$$

$f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$ est donné sous forme d'ingraphe représenté à la figure 5. Grâce à cette courbe, on peut établir la correction de l'erreur due à la composante homopolaire. Cette erreur est due au fait que les contacts ne sont pas situés sur des équipotentiels (facteur géométrique)

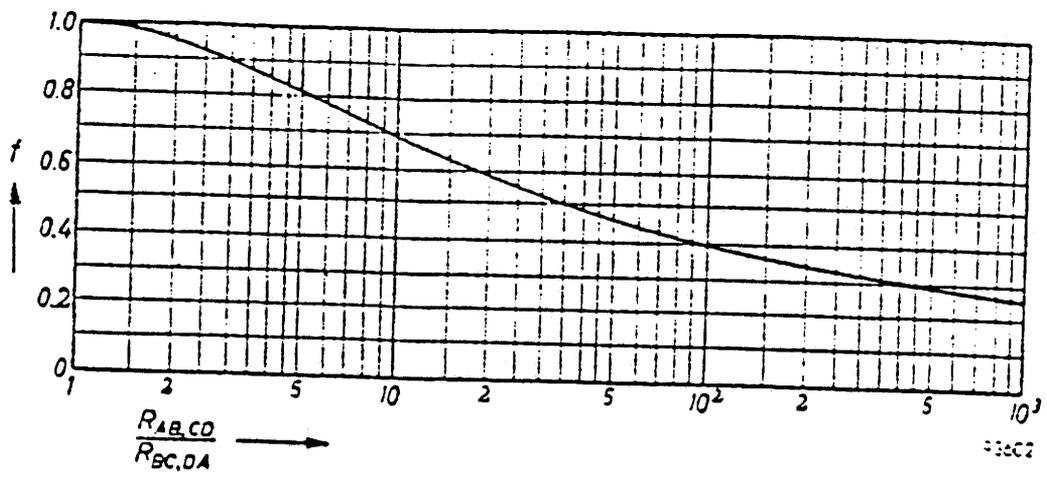


FIG. 5
 Réf: L.J. Van der Pauw. Philips Research Reports,
 vol. 13, p. 1, 1958.

Pour mesurer $R_{BA,CD}$ et $R_{BC,DA}$ on procède comme indiqué à la figure 6a et 6b (équivalente à la figure 3a et 3b).

Dans ce cas on travaille à courant constant et on mesure la différence de potentiel. On en déduit :

$$R_{AB,CD} = \frac{V_1}{I}$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_2}{I}$$

L'accès au coefficient de HALL R_H , et donc à la concentration des porteurs n , se fait à partir des mesures de B (dans notre cas 1.16 Tesla) de I et de V_H (l'épaisseur d étant connue) :

$$V_H = R_H \frac{IB}{d} \text{ et } R_H = - \frac{A}{nq}$$

Le facteur A est assimilé, dans notre cas, à l'unité.

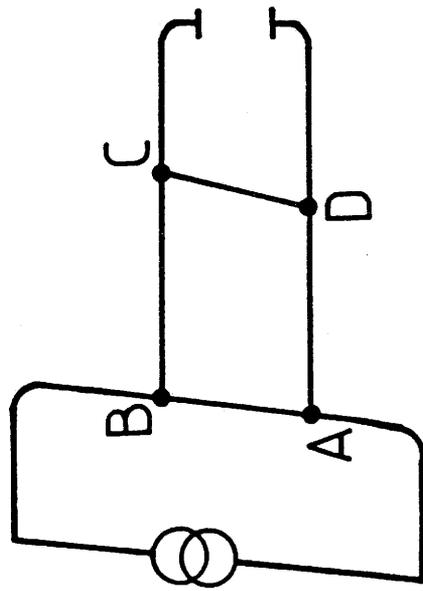
Connaissant n , la mobilité se déduit facilement à partir de la relation :

$$\mu = \frac{\sigma}{nq}$$

En pratique, la mesure de la tension de Hall est délicate à réaliser, en raison de sa très faible valeur d'une part et de l'intervention d'effets secondaires (6) (9) d'autre part.

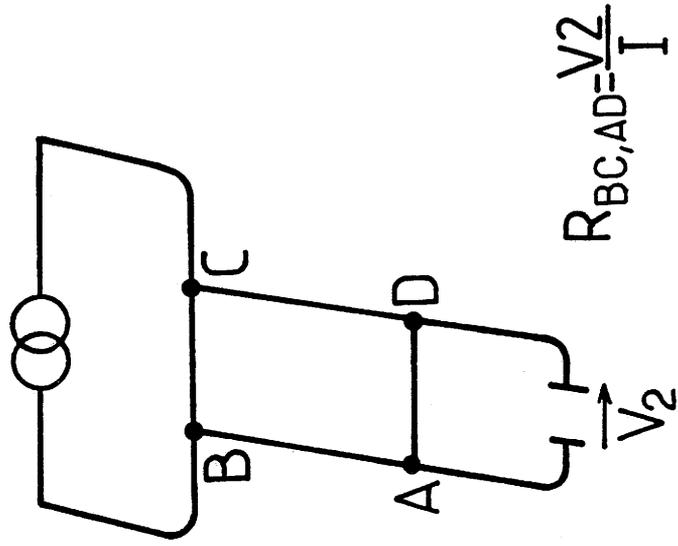
Ces phénomènes parasites sont :

— La composante homopolaire ohmique : c'est une tension entre deux électrodes de Hall associée au passage du courant en l'absence de toute autre contrainte. Il est la conséquence du non alignement des électrodes de Hall sur une même équipotentielle.



$$R_{AB,CD} = \frac{V_1}{I}$$

(a)



$$R_{BC,AD} = \frac{V_2}{I}$$

(b)

FIG. 6

— L'effet Ettinghausen : il résulte d'un échauffement non homogène conduisant à l'apparition d'une ddp entre électrodes de Hall due aux effets thermoélectriques transverses.

— L'effet Nernst : il se traduit par la naissance d'une ddp transversale résultant de l'induction magnétique perpendiculaire et d'un gradient de température longitudinal. Nous devons assurer l'uniformité de la température des films avant d'effectuer toute mesure.

— La magnétorésistance : cet effet est une variation de la résistance du film due à l'application de l'induction magnétique. Une mesure correcte de l'effet Hall nécessite une alimentation de l'échantillon à courant constant ou la prise en compte des variations de I du fait de l'induction magnétique appliquée.

Pour s'affranchir au mieux des effets thermiques précédemment cités, les mesures ont été effectuées en régime alternatif (70 Hz). Le montage utilisé mis en œuvre par G. Couturier, comprend essentiellement un générateur basse fréquence, une chaîne amplificatrice, un dispositif de compensation de la composante homopolaire et un détecteur synchrone. Il est représenté à la figure 7. Le champ magnétique est produit par un électro aimant DRUSH.

D'après la figure 8, on voit que quand $B = 0$ (absence de champ magnétique),

$$R_{DB.AC}^{B=0} = \frac{V_{B=0}}{I}$$

Dans le cas où $B \neq 0$ (on applique un champ magnétique)

$$R_{DB.AC}^{B \neq 0} = \frac{V_{B \neq 0}}{I}$$

La mobilité des porteurs est donnée par :

$$\mu = \frac{d}{B} \frac{D R_{DB.AC}}{\rho}$$

La différence des tensions à mesurer $V_{B=0}$ et $V_{B \neq 0}$ est très faible. En conséquence, on utilise un détecteur synchrone pour extraire le signal du bruit.

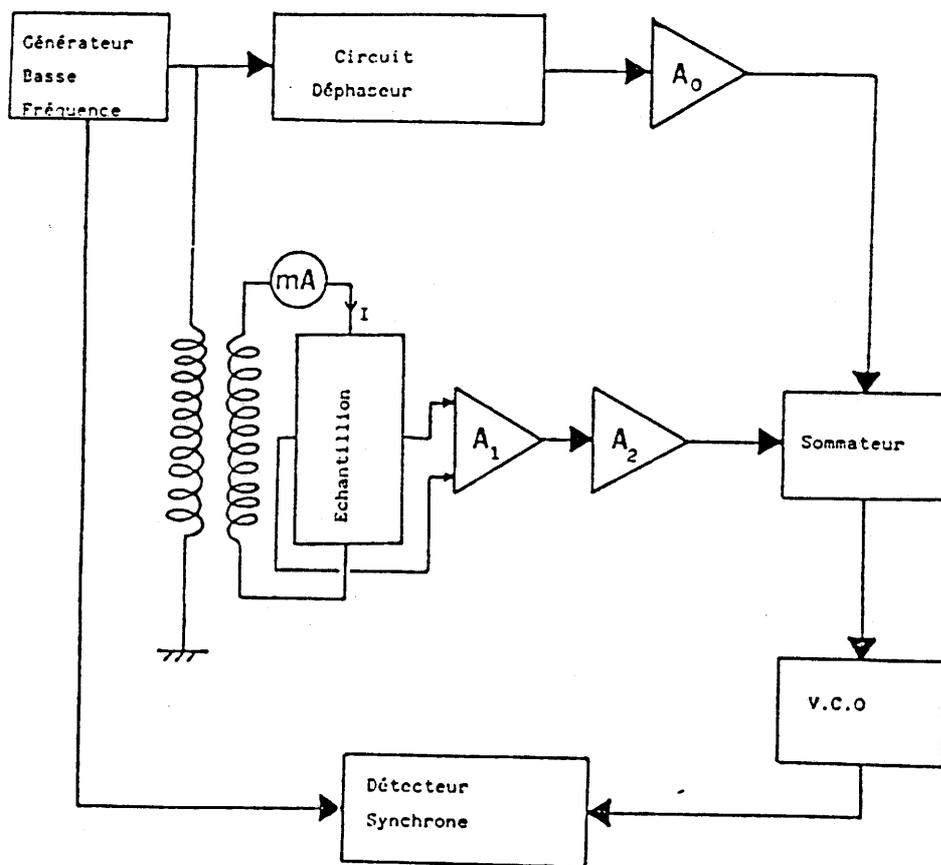


FIG. 7
Dispositif de mesure de l'effet Hall

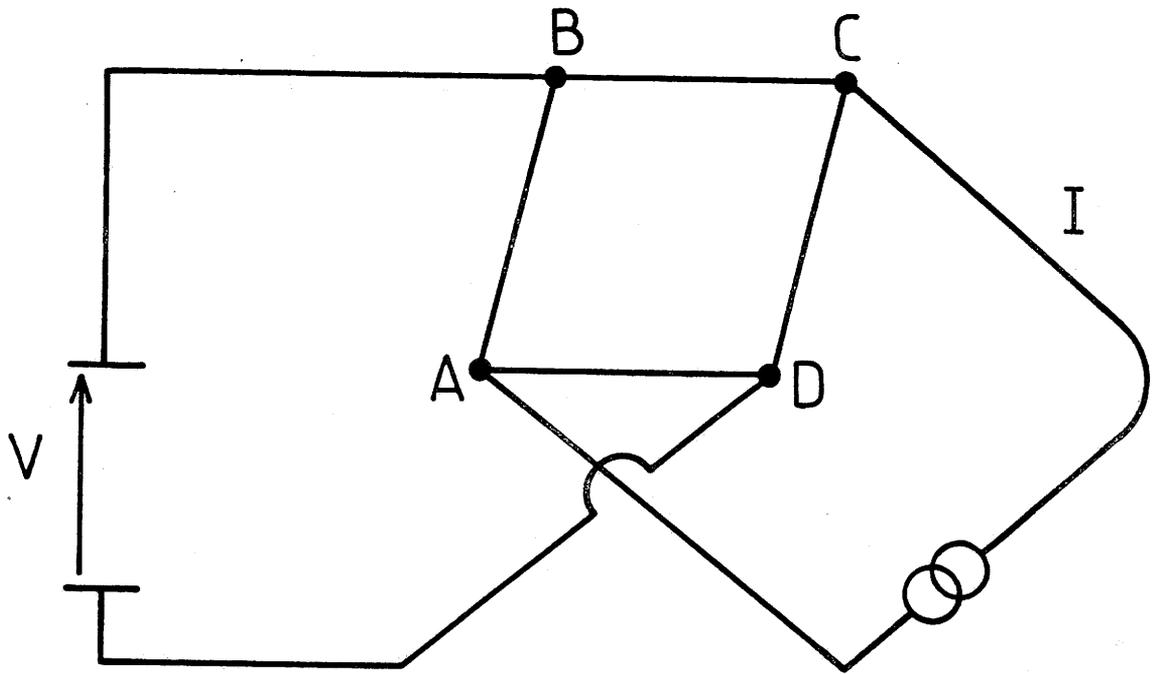


FIG. 8

La résistance utilisée pour obtenir le générateur de courant (figure 9) doit être grande vis-à-vis de l'échantillon de manière à travailler à courant constant.

On peut déduire de la mobilité calculée le nombre de porteurs par la relation

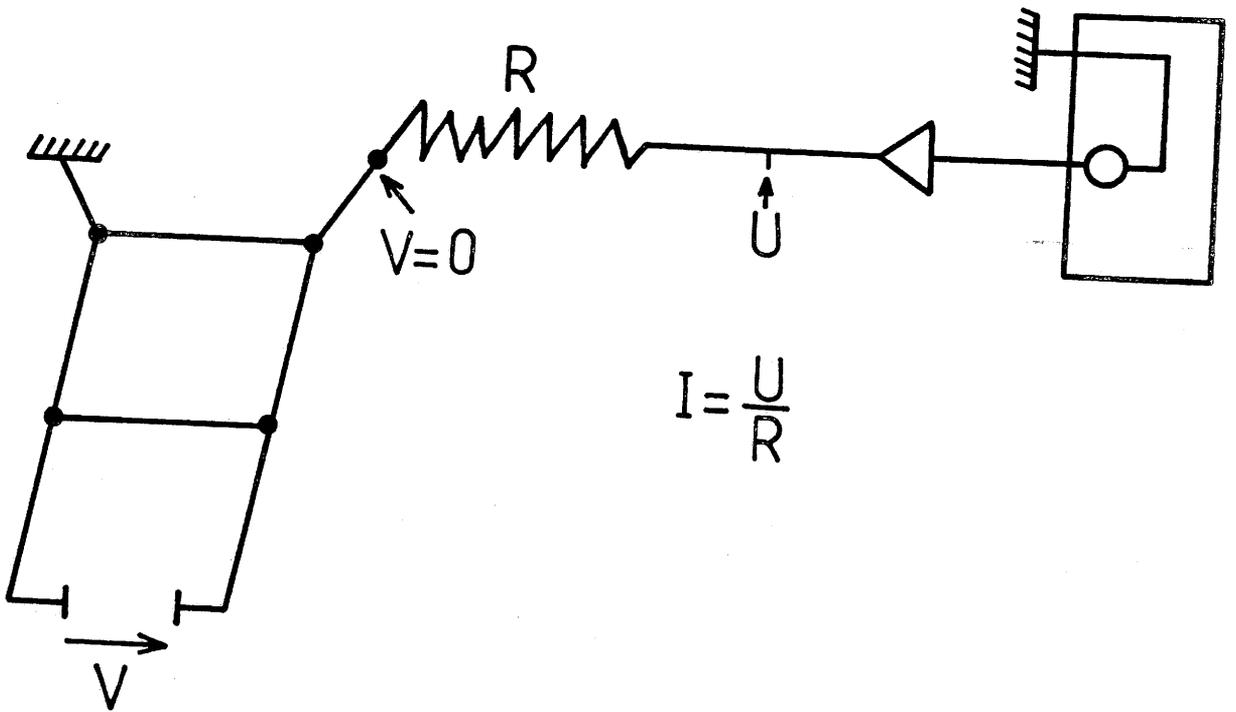
$$n = \frac{1}{\rho \mu q}$$

où ρ est la résistivité
 μ la mobilité de Hall
 q la charge élémentaire.

II - 3 MESURE DE RÉSISTANCE DES FILMS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Nous avons utilisé un montage à quatre pointes dans une enceinte permettant de descendre à la température de l'hélium liquide. Les mesures de $R = f(T)$ permettent de déterminer le comportement de nos matériaux : conduction de type semi conducteur classique ou semiconducteur dégénéré (conduction de type métallique)

Sur de nombreuses courbes, des transitions apparaissent et correspondent à deux types de conduction. Un exemple est donné à la figure 10.



$$I = \frac{U}{R}$$

FIG. 9

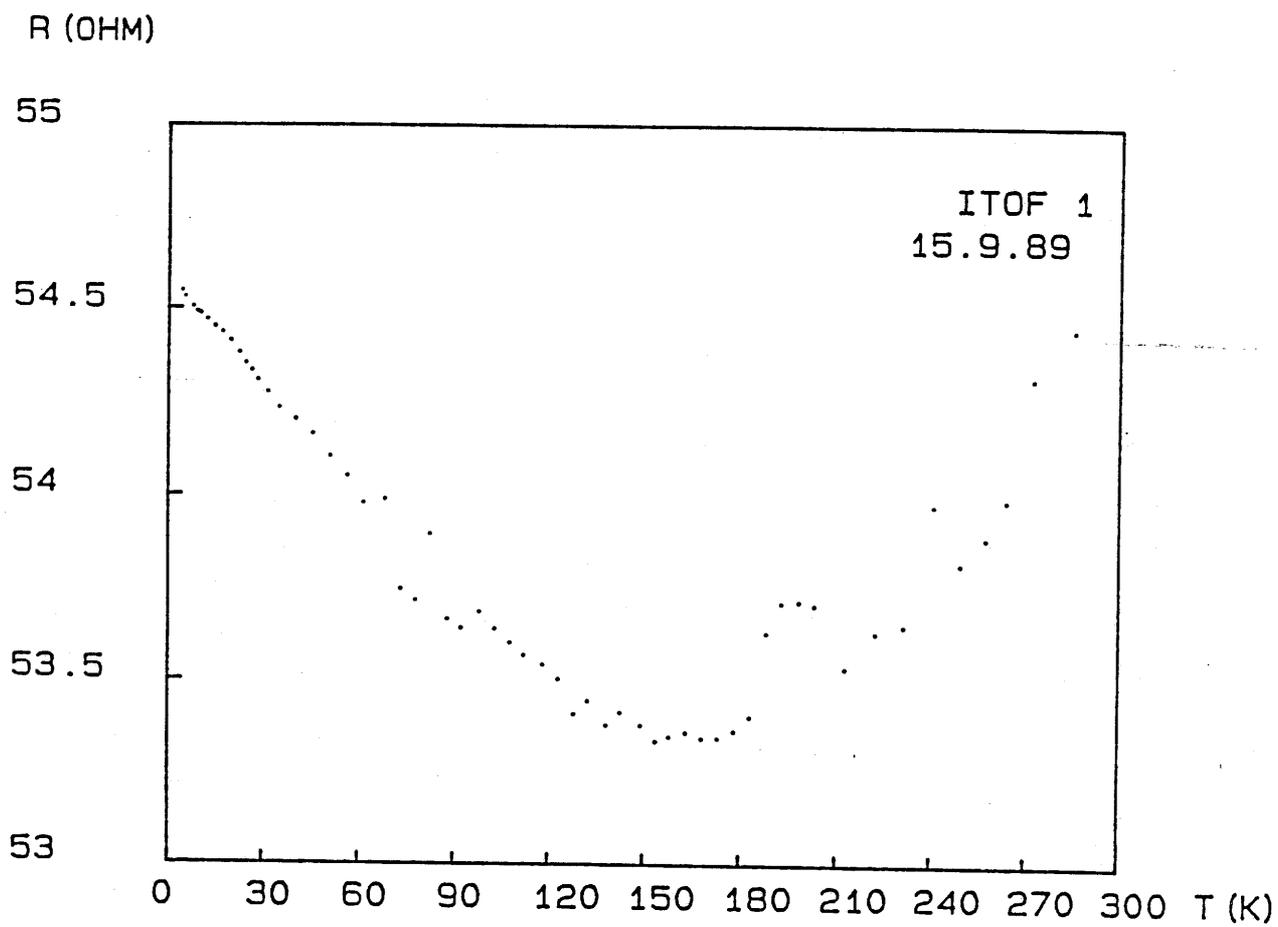


FIG. 10

II - 4 LA SPECTROSCOPIE D'ADMITTANCE

Cette méthode a été utilisée pour modéliser les systèmes électrochromes de manière à mieux comprendre les mécanismes de transfert de charges.

II - 4.1 Généralités

Le problème posé par les interface électrode/conducteur ionique est un problème difficile, particulièrement pour les systèmes "tout solide". L'utilisation de la technique d'étude fréquentielle est une méthode expérimentale bien adaptée qui permet de séparer les différents mécanismes physiques qui entrent en jeu suivant les constantes de temps qui les caractérisent : transfert et accumulation (ou déplétion) d'ions et polarisation diélectrique du matériau. La description du montage expérimental est donnée à la fig. 11.

L'analyse des résultats est généralement effectuée à partir de la modélisation des cellules électrode/conducteur ionique/électrode par un ensemble de résistances et de capacités constituant un circuit équivalent. La représentation en circuit R-C n'a d'intérêt que si elle permet d'expliquer l'origine physique des phénomènes mis en jeu dans le système représenté, elle sert alors de modèle de connaissance.

En premier lieu nous allons expliciter le comportement en fréquence idéal d'une telle cellule dont les électrodes sont supposées symétriques et parfaitement bloquantes. : La représentation de la cellule est schématisée à la figure 11.

R_e est la résistance des électrodes, généralement négligeable et n'intervient généralement qu'aux hautes fréquences en combinaison avec C_g

R_v est la résistance du volume liée à la conductivité ionique σ_i par

$$\sigma_i = \frac{e}{R_v S} \quad e, S : \text{épaisseur et surface de l'échantillon}$$

C_i est la capacité d'interface ; sa valeur est typiquement de l'ordre 1 à $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

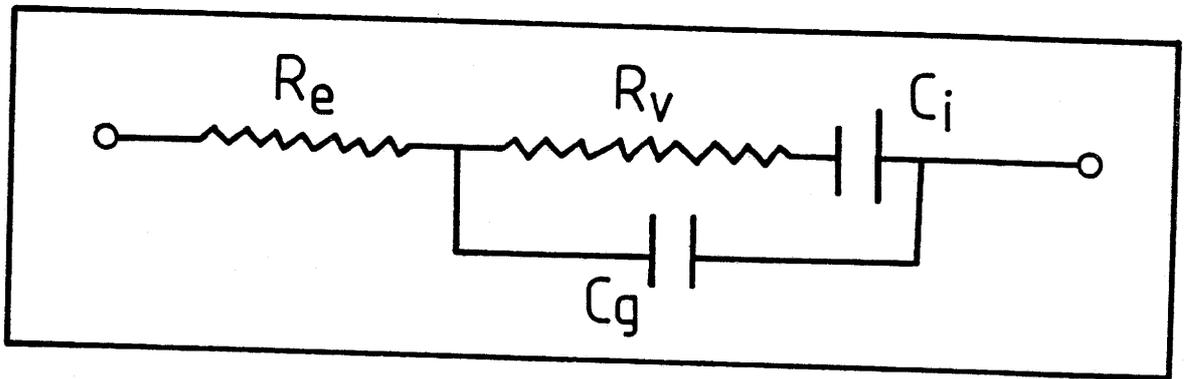


FIG. 11
Circuit électrique équivalent d'une cellule E/C/E

C_g est la capacité géométrique liée aux phénomènes diélectriques ; elle est généralement de l'ordre de 100-500pF/cm² et ne joue un rôle non négligeable qu'aux fréquences élevées.

La capacité géométrique pourra souvent être ignorée car elle n'intervient pas dans le domaine de fréquence qui nous intéresse. Le circuit équivalent se réduit alors à un simple circuit R-C dont l'admittance s'écrit :

$$Y = \frac{R_v C_i^2 \omega^2}{1 + R_v^2 C_i^2 \omega^2} = j \frac{C_i \omega}{1 + R_v^2 C_i^2 \omega^2}$$

le diagramme d'admittance obtenu est représenté à la figure 12

Dans certains cas il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la capacité géométrique C_g (dont l'admittance $jC_g\omega$ s'ajoute s'implément à la partie imaginaire de Y) et éventuellement de R_e . Les modifications du diagramme aux hautes fréquences sont représentées figure 13.

Les résultats expérimentaux diffèrent généralement de ces diagrammes idéaux, même si l'allure est analogue. En effet, nous en donnons un exemple en fig. 14. Les valeurs des pentes ne correspondent pas exactement : le domaine de fréquence $\omega < \omega_c$ présente une pente de 0,8 au lieu de 2 pour la partie réelle de l'admittance, et une pente de 0,68 au lieu de 1 pour la partie imaginaire. De plus le plateau définissant la conductivité ionique n'est pas de pente nulle.

A noter l'intérêt de privilégier ce genre de représentation en $\text{Log } Y = f(\text{Log } \omega)$ par rapport à celle en $Y_i = f(Y_r)$ qui est jusqu'à présent plus généralement employée puisque l'étude des courbes expérimentales comparées aux courbes théoriques se fait par comparaison de droites alors que dans la deuxième méthode, la comparaison se fait entre demi-cercles, beaucoup moins commode.

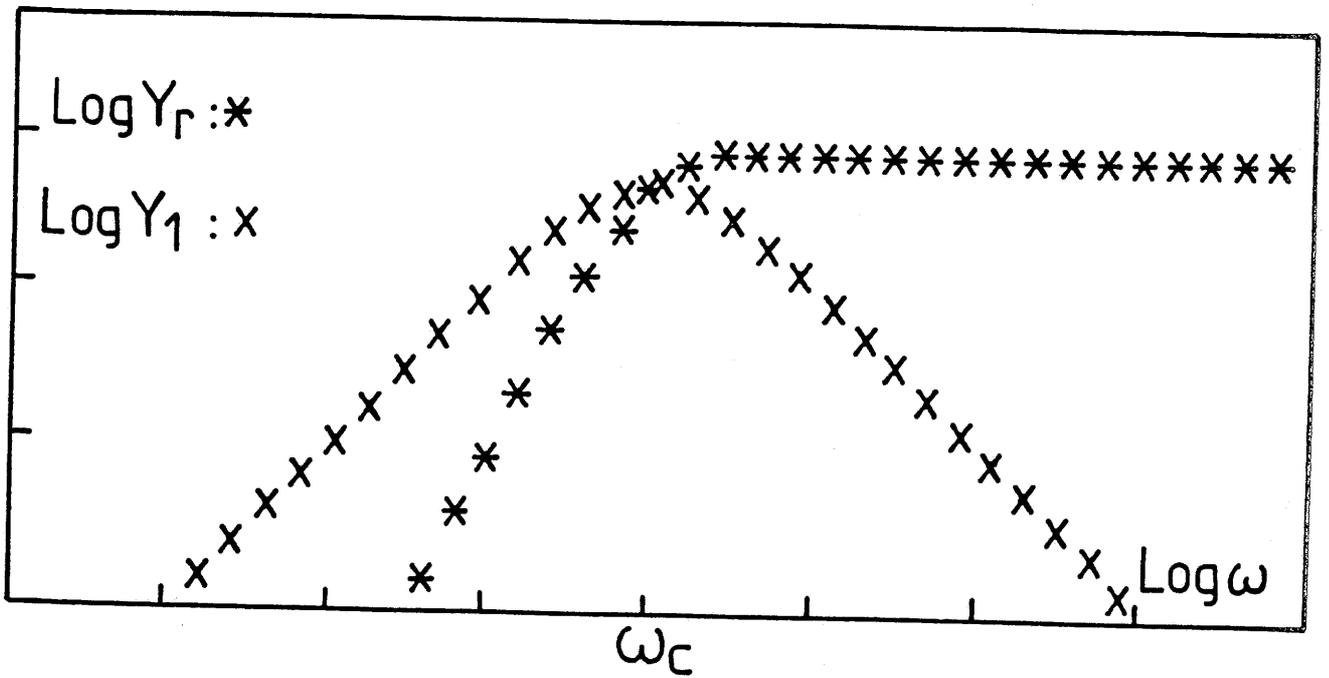


FIG. 12
 $\text{Log } (Y_i) \text{ et } \text{Log } (Y_r) = f(\text{Log } \omega)$ pour un circuit R - C

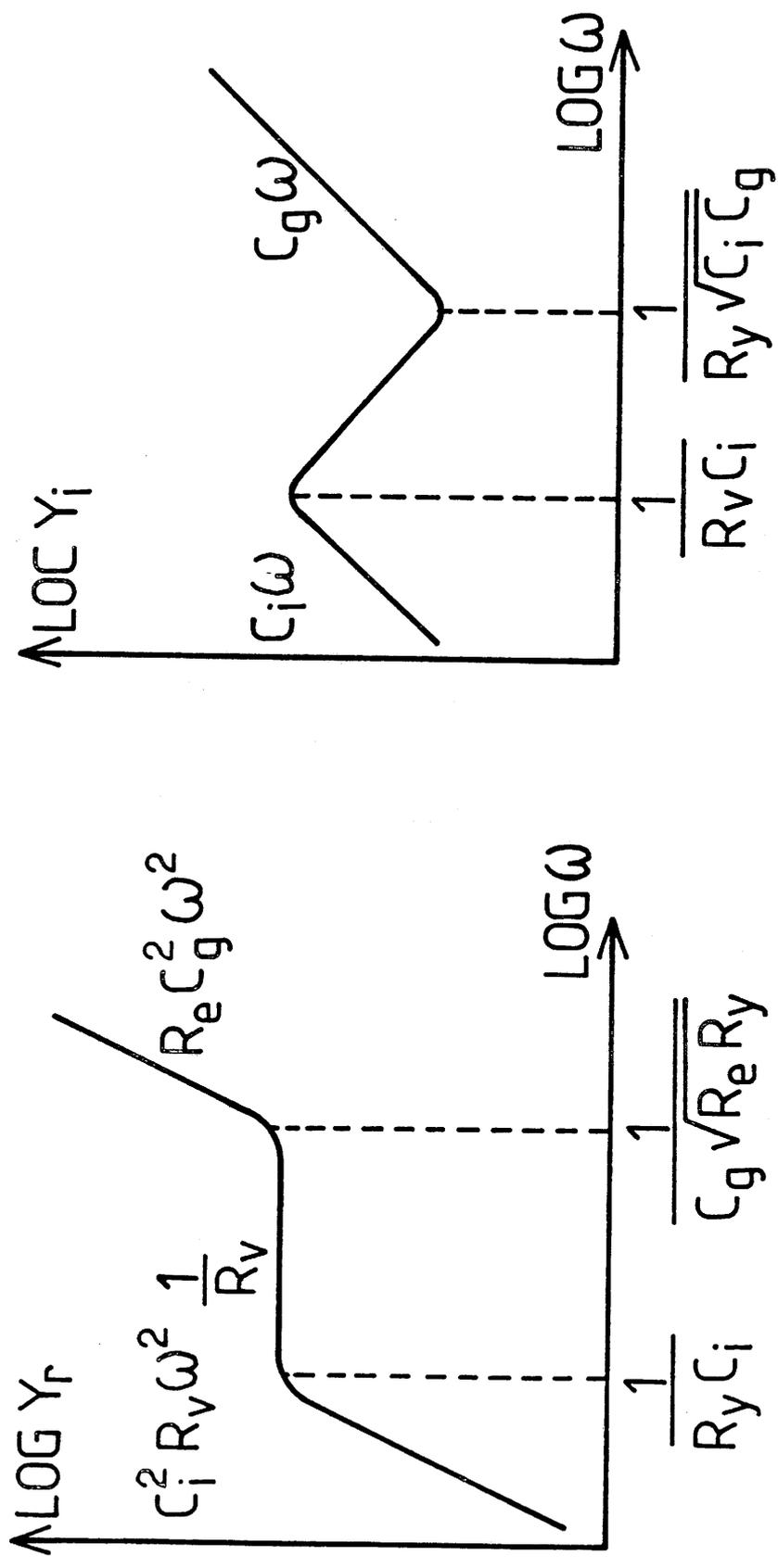


FIG. 13

Log (Y_i) et Log (Y_r) = f (Log ω) pour un circuit complet

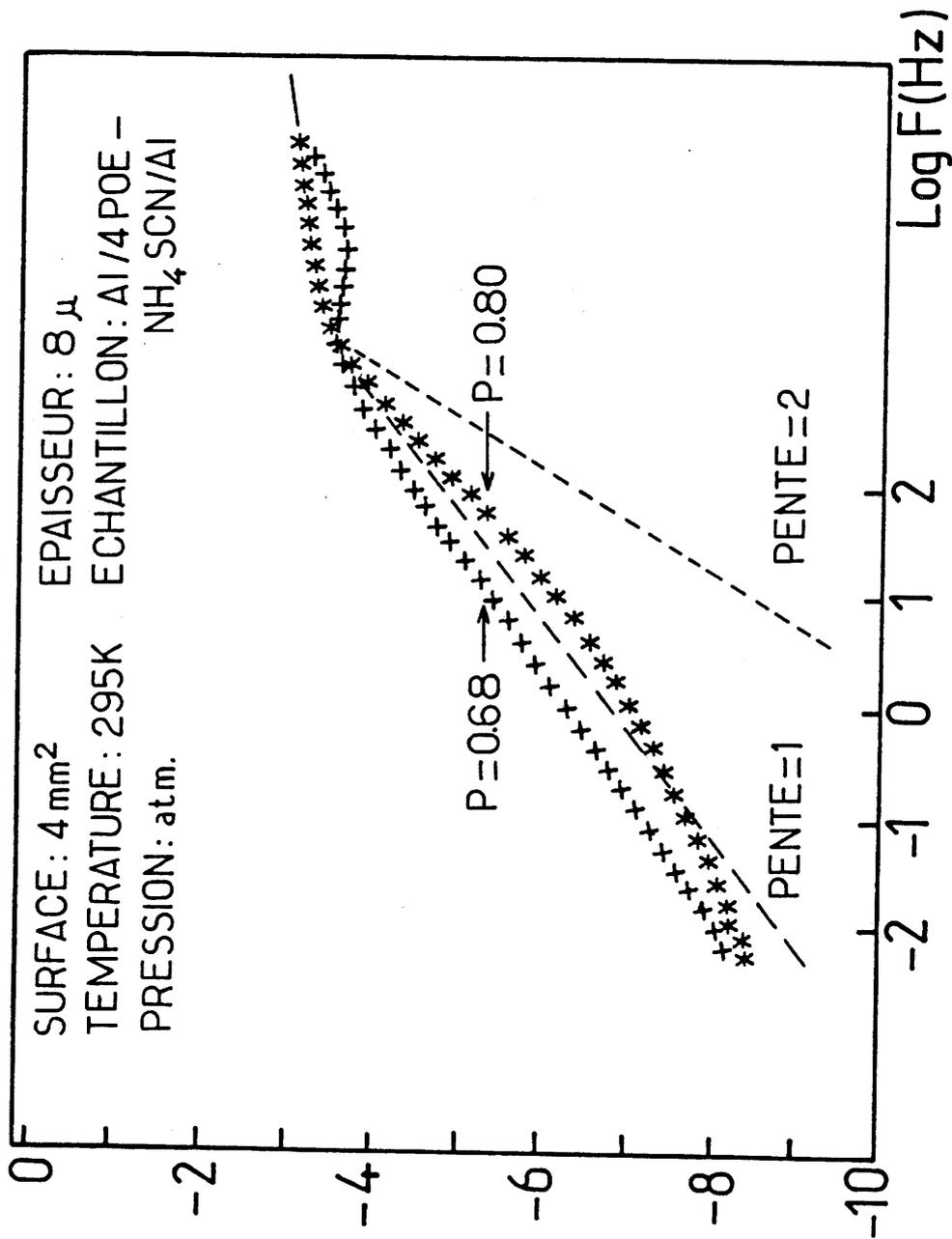


FIG. 14
 Log (Y_i) et Log (Y_r) = f (Log F) pour une structure Al/4POE: NH_4SCN (en
 couche mince)/Al

La figure 15 donne la représentation du même circuit $R_v - C_i$ en coordonnées $Y_i = f(Y_R)$

De plus le diagramme $\text{Log}Y = f(\text{Log}\omega)$ peut être étudié avec la même échelle graphique sur toute la gamme de fréquence, ce qui n'est pas le cas pour le diagramme $Y_i = f(Y_T)$.

En réalité la réponse en fréquence d'une cellule électrode/conducteur ionique est plus complexe car des phénomènes supplémentaires apparaissent comme par exemple les transferts aux interfaces aux basses fréquences, les pertes diélectriques, etc. De plus, la nécessité de tenir compte des pentes fractionnaires des droites obtenues expérimentalement dans le diagramme $\text{Log}Y = f(\text{Log}\omega)$ conduit à représenter le circuit équivalent sous la forme très générale de la figure 16.

Dans cette représentation, chaque admittance correspond à un mécanisme physique propre.

R représente la résistance des électrodes en série à laquelle s'ajoute éventuellement l'effet des pertes diélectriques associées à Y_g

Y_v l'admittance associée à la conduction ionique de volume

Y_i l'admittance associée à la capacité d'interfaces

Y_t l'admittance associée aux transferts d'interfaces

Y_g la capacité diélectrique

Il faudrait, pour être tout à fait complet, ajouter une deuxième admittance d'interface, avec les transferts correspondants, du fait de la dissymétrie souvent observée dans des cellules réputées symétriques. Cependant, il n'est généralement pas gênant d'utiliser le schéma ci-dessus dans lequel Y_i et Y_t jouent le rôle d'admittances équivalentes pour l'ensemble des admittances d'interface.

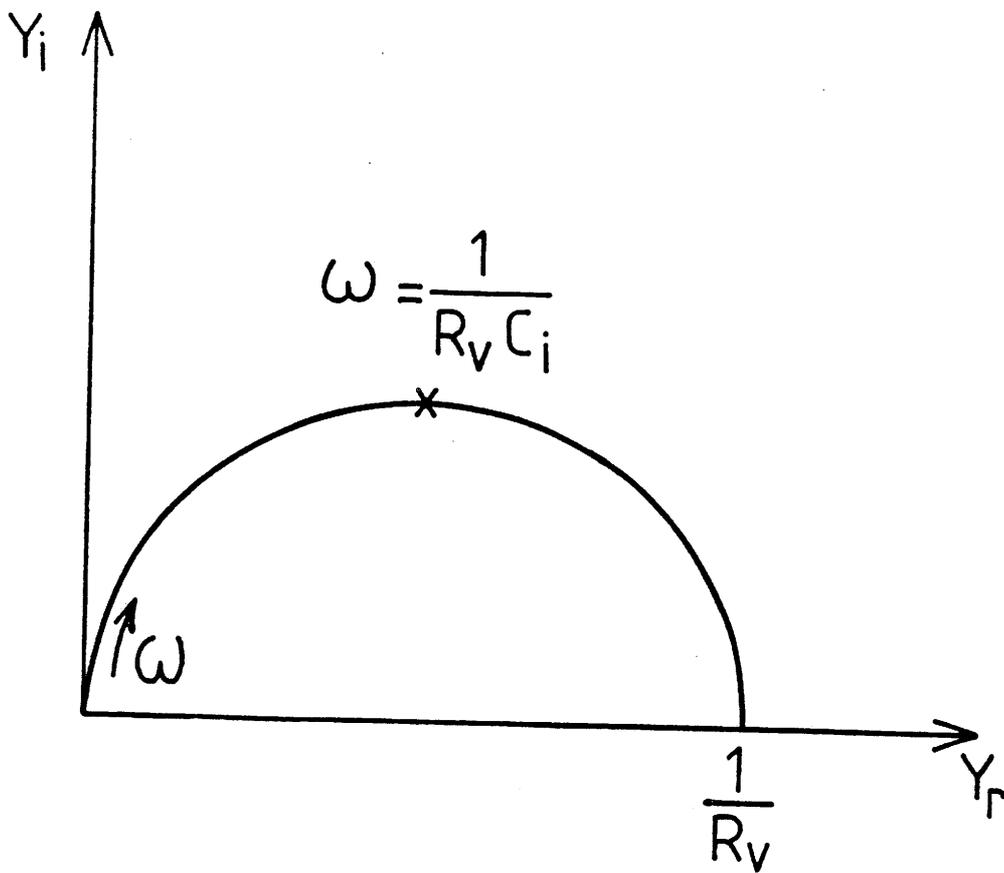


FIG 15
 $Y_i = f(Y_r)$ d'un circuit R - C

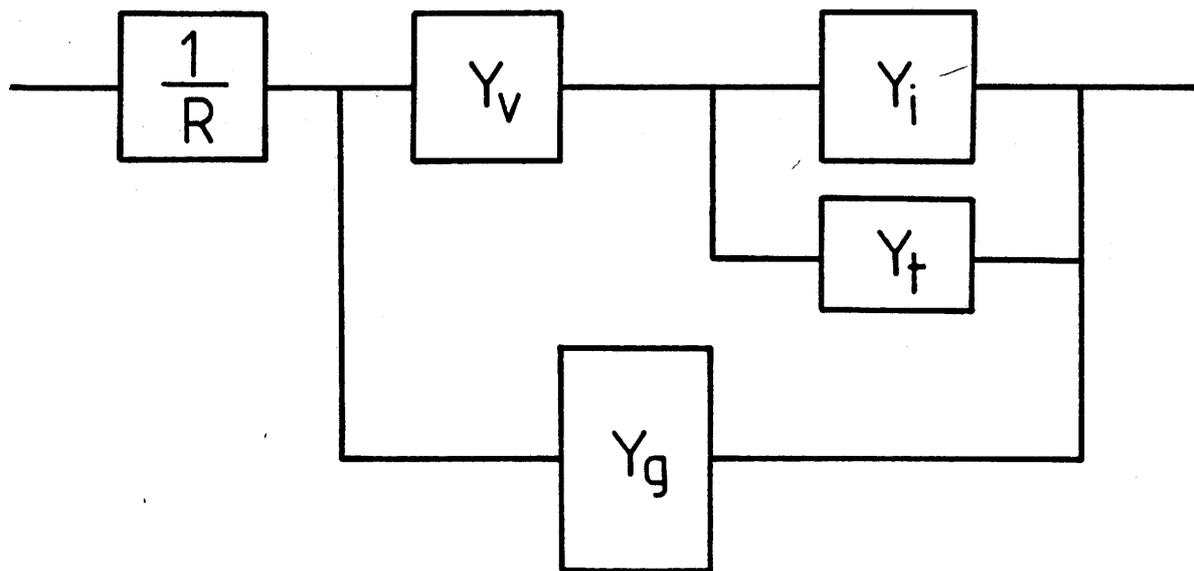


FIG 16
 Circuit électrique équivalent réel

II - 4.2 Les admittances fractionnaires

Des pentes non entières comme celles observées à la figure 15 sont très fréquentes.

Ces admittances en $D (f\omega)^n$, avec $0 < n < 1$, se traduisent dans les diagrammes $\text{Log} Y = f(\text{Log} \omega)$ par des droites de pente n .

En effet en écrivant $j = e^{j\pi/2}$, l'admittance fractionnaire peut alors s'écrire :

$$Y = D (j\omega)^n = D\omega^n \cos \frac{n\pi}{2} + jD\omega^n \sin \frac{n\pi}{2}$$

On remarque que :

$$\frac{Y_i}{Y_r} = \text{tg } n\frac{\pi}{2}$$

et que pour	$n = 0,5$	$Y_i = Y_r$	admittance de Warburg
	$n > 0,5$	$Y_i > Y_r$	
	$n < 0,5$	$Y_i < Y_r$	

A noter que lorsque n tend vers zéro, l'admittance tend à devenir une résistance pure qui correspond alors à un mécanisme de transport de charges ; à l'inverse, on tend vers un comportement capacitif pour n tendant vers 1, comportement qui se caractérise alors par une accumulation de charges. Le comportement réel en fréquence d'une cellule E/CI/E, caractérisé par des admittances fractionnaires ($Y = D (j\omega)^n$ avec $0 < n < 1$), peut donc être décrit à partir d'un modèle dans lequel les mouvements des charges se feraient par un processus intermédiaire entre transport et accumulation.

Nous avons utilisé la spectroscopie d'admittance pour comprendre les mécanismes de transfert de charge dans nos cellules électrochromes.

Nous avons étudié une cellule

ITO / WO₃ / PU / WO₃ / ITO

une cellule ITO / LiNi / PU / LiNi / ITO

et pour finir une cellule réelle : ITO / WO₃ / PU / LiNi / ITO

ITO	=	Indium Tin oxyde (électrode transparente)
WO ₃	=	trioxide de tungstène (électrochrome)
LiNi	=	Contre électrode
PU	=	Polyuréthane (conducteur ionique)

II - 4.3 Modélisation et traitement numérique

Le programme de simulation du circuit équivalent est présenté en annexe.

Les résultats obtenus sont développés dans le chapitre V du fascicule matériaux, modèles, dispositifs

II - 5- CARACTÉRISATION OPTIQUE DES FILMS

Pour réaliser l'étude optique des films minces et des dispositifs électrochromes, nous avons utilisé un spectromètre BECKMAN DK 2A à double faisceau.

Cet appareil fonctionne en mode absorbance ou en mode transmission. La gamme de longueur d'onde s'étend de 200 à 3500 nm.

Nous avons choisi de travailler dans le second mode. En effet, nous obtenons directement le facteur de transmission T en fonction de la longueur d'onde λ .

Le principe de l'appareil est schématisé figure 17.

Le monochromateur est constitué de deux prismes tournants associés à un ensemble de fentes et de miroirs. Un miroir rotatif permet l'irradiation alternative de la référence et de l'échantillon. Sur la référence, nous avons placé les différents substrats vierges et sur le faisceau échantillon soit les électrodes transparentes, soit des matériaux électrochromes à l'état intercalé et désintercalé, soit des dispositifs électrochromes complets.

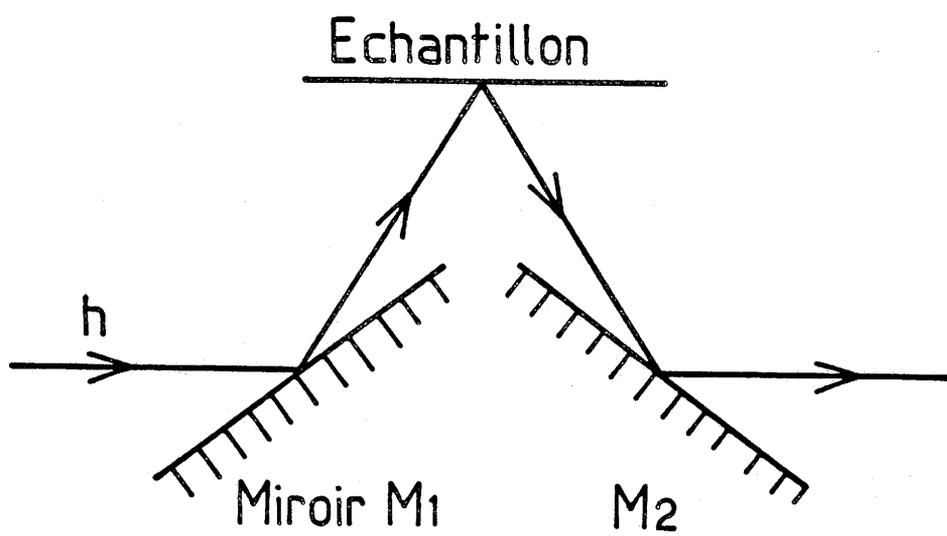


FIG. 17

Les lumières transmises sont focalisées sur un photomultiplicateur. Le facteur de transmission de la couche est obtenue par comparaison des intensités lumineuses transmises par le substrat seul et par l'ensemble substrat et couche.

Le même appareil nous a également permis d'effectuer des mesures de réflectivité. En adaptant un système de miroirs, représenté figure 18, il est possible d'enregistrer les spectres de réflectivité en travaillant en mode transmission.

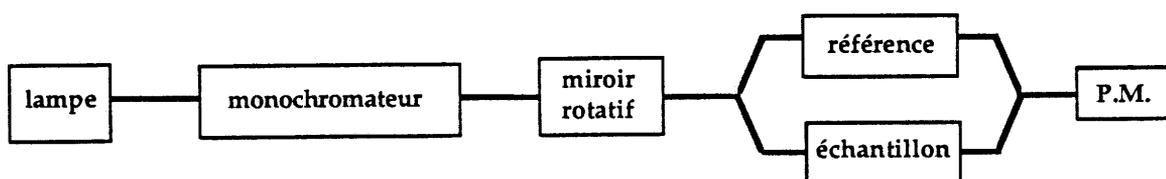


FIG. 18

Les spectres de transmission et de réflexion sont enregistrés entre 200 nm et 3 μ m. Les trois régions intéressantes sont :

- (1) le proche ultraviolet de 200 à 400 nm
- (2) le visible de 400 à 750 nm
- (3) le proche infrarouge de 0,75 à 3 μ m

Dans le chapitre I du fascicule "Contribution à l'étude de dispositifs électrochromes : Matériaux, Modèles, Dispositifs", nous avons développé les théories physiques utilisées pour étudier ces différentes régions.

La première permet de déterminer la largeur de bande interdite (gap optique et gap électronique). La seconde détermine la transmission dans le visible (état transparent ou coloré). La troisième donne la réflectivité dans l'infrarouge (calcul de la longueur d'onde plasma).

Nous avons étudié par spectrophotométrie U.V. visible proche infrarouge les électrodes transparentes, les matériaux électrochromes et les systèmes complets.

