



HAL
open science

Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif

Mathias da Rocha

► **To cite this version:**

Mathias da Rocha. Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif. Matériaux. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0565 . tel-01583032

HAL Id: tel-01583032

<https://theses.hal.science/tel-01583032>

Submitted on 6 Sep 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHEMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Mathias Da Rocha

**Influence de la non-stoechiométrie sur le comportement
électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la
couche unitaire au dispositif**

Sous la direction de : Aline Rougier

Soutenue le 7 Avril 2017

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario,
M. BARNABE, Antoine
M. TRAN-VAN, François
M. JOUAN, Pierre-Yves
M. ROGERS, Dave
Mme. ROUGIER, Aline

Directeur de recherche, ICMCB, Pessac
Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse
Professeur, PCM2E, Tours
Professeur, IMN, Nantes
Ingénieur de recherche, Nanovation
Directrice de recherche, ICMCB, Pessac

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS). Je tiens donc à remercier en premier lieu le directeur de l'institut, Mario Maglione, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir présidé mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier M. Antoine Barnabe et M. François Tran Van pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je souhaite également remercier M. Pierre Yves Jouan et M. Dave Rogers pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour avoir examiné ce travail avec une grande attention.

Je tiens à remercier plus particulièrement Aline Rougier, sans qui l'avancement de ces travaux n'aurait pas été le même. Ce travail est le fruit d'une entente parfaite entre un thésard et sa directrice de thèse. Je te remercie d'avoir rendu ces 3 années très agréables grâce à ta bonne humeur quotidienne et à la confiance que tu m'as accordée. J'estime avoir eu beaucoup de chance de t'avoir comme directrice de thèse, MERCI.

Un grand merci également à tout le personnel de l'ICMCB avec qui j'ai eu la chance de collaborer notamment, Christine Labrugère (pour les analyses XPS), Sonia Buffière (pour les analyses MET, MEB et EELS) , Eric Lebraud (pour les analyses RX), Alexandre Fargues (pour les mesures optiques), Lionel Teule-Gay et Dominique Michau (pour les dépôts de couches minces).

Un grand merci à tous les membres du groupe 1, je pense en particulier à Laura Manceriu pour m'avoir aidé dans les premiers mois de la thèse, Giljoo, Abdel et Alex avec qui j'ai eu de nombreuses discussions dans le bureau F31, mais je pense aussi à Seb, Thomas, Christopher, Clément, Aurélien, Ray, Alice, Lucile, Vaibhav et Timothée pour les nombreuses pauses café.

Je tiens évidemment à remercier les footeux de l'ICMCB, et je pense notamment à Manu Petit pour sa détermination à ne pas vouloir prendre de petits ponts. Je remercie une grande partie des membres du groupe du 7 qui ont permis d'égailler mes repas, mes soirées et mes week-ends avec qui j'ai tissé de vrais liens d'amitié. Je remercie également, Sandrine, Daniel, Nico, Guillaume, Louisiane, Céline et les « anciens » membres du groupe 2 qui ont permis de rendre mon quotidien plus agréable.

Je souhaite aussi remercier les amis Sherbrookoïses, Tourangeaux, Vierzonnais et Bordelais qui m'ont accompagné tout au long de mes études.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille, en particulier mes parents, mon frère Joaquim, ma soeur Cristina et ma petite-nièce Léana.

Table des matières

Introduction générale	11
I. Etat de l'art	15
1. Généralités	17
1.1. Quelques mots d'histoire	17
1.2. Principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome (ECD)	17
1.3. Applications	19
1.3.1. Les fenêtres intelligentes (Smart Windows)	19
1.3.2. Les rétroviseurs automobiles électrochromes	22
1.3.3. Autres applications	23
1.4. Critères de performance	23
1.5. Relation lumière-matière	24
2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome	27
2.1. Les matériaux électrochromes	27
2.1.1. Les polymères conducteurs	27
2.1.2. Les composés à base de viologène et de bleu de Prusse	28
2.1.3. Les oxydes métalliques	30
2.2. Les électrolytes	35
2.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)	37
2.4. Les supports	38
3. Une technique de caractérisation : l'électrochimie	39
3.1. Quelques notions	39
3.2. Montage et techniques expérimentales	41
3.2.1. Cellule à 3 électrodes	41
3.2.2. Méthodes de caractérisation électrochimique	42
3.2.3. Caractérisations optiques <i>in-situ</i>	43
4. Une méthode de dépôt : la pulvérisation cathodique	45
4.1. Fonctionnement général de la pulvérisation cathodique	45
4.1.1. Principe de fonctionnement	45
4.1.2. Modèles de zones de structure	47
4.2. La pulvérisation cathodique radio-fréquence magnétron	49
4.2.1. La pulvérisation cathodique en radio-fréquence	49
4.2.2. Principe de la tension d'auto-polarisation	49
4.2.3. L'effet magnétron	50

4.2.4. Pulvérisation en atmosphère réactive	50
II. Dépôt et caractérisations intrinsèques des couches minces d'oxyde de nickel	53
1. Réalisation des dépôts	55
1.1. Appareillage	55
1.2. Protocole expérimental	55
1.3. Les paramètres de dépôt	56
1.4. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible d'oxyde de nickel	57
1.4.1. Observations générales	57
1.4.2. Caractérisation structurale	58
1.4.3. Caractérisations texturales	61
1.4.4. Caractérisations électrochimiques et optiques	62
2. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible de nickel métallique	65
2.1. La vitesse de dépôt	65
2.2. La tension d'auto-polarisation	66
2.3. Caractérisations optiques	67
2.3.1. Aspect visuel	67
2.3.2. Transmission optique	67
2.4. Caractérisations structurale et texturale	68
2.4.1. Caractérisation structurale	68
2.4.2. Caractérisation texturale	70
3. Estimation de la stoechiométrie des couches minces	73
3.1. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)	73
3.1.1. Spectre global (Survey)	73
3.1.2. Etude des spectres XPS du nickel et de l'oxygène	74
3.1.3. Déconvolution des spectres XPS	77
3.2. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	81
3.3. Spectroscopie de décharge luminescente (GDOES)	83
3.4. Conclusion	85
III. Vers une meilleure compréhension du mécanisme : caractérisations électrochimiques et optiques	87
1. Cyclage électrochimique en milieu basique	91
1.1. Chaîne électrochimique : Ni _{1-x} O/1 M KOH/Pt <i>vs</i> ECS	91
1.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes	93
1.3. Durabilité	95
2. Cyclage électrochimique en liquide ionique lithié et sodé	99
2.1. Chaîne électrochimique : Ni _{1-x} O/LiTFSI-EMITFSI/Pt <i>vs</i> ECS	99
2.1.1. Voltampérométrie cyclique et transmission optique	99

2.1.2.	Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes . . .	101
2.1.3.	Temps de commutation	105
2.1.4.	Effet mémoire	106
2.1.5.	Durabilité	107
2.2.	Chaîne électrochimique : Ni _{1-x} O-2%/NaTFSI-EMITFSI/Pt <i>vs</i> ECS	108
2.2.1.	Voltampérométrie cyclique et transmission optique	108
2.2.2.	Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes . . .	108
2.2.3.	Temps de commutation	112
2.2.4.	Effet mémoire	112
2.2.5.	Durabilité	113
2.3.	Démarrage en oxydation	114
3.	Cyclage électrochimique en liquide ionique : EMITFSI	117
3.1.	Chaîne électrochimique : Ni _{1-x} O-2%/EMITFSI/Pt <i>vs</i> ECS	117
3.1.1.	Voltampérométrie cyclique et transmission optique	117
3.1.2.	Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes . . .	117
3.1.3.	Temps de commutation	121
3.1.4.	Effet mémoire	122
3.1.5.	Durabilité	122
3.2.	Démarrage en oxydation	123
4.	Discussion	125
4.1.	Influence de la nature de l'électrolyte	125
4.1.1.	Voltampérométrie cyclique et transmission optique	125
4.1.2.	Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes . . .	125
4.1.3.	Temps de commutation	127
4.1.4.	Effet mémoire	128
4.1.5.	Conclusion	129
4.2.	Voltampérométrie cyclique par zone	129
4.3.	Comparaison avec un matériau d'insertion : l'oxyde de tungstène (WO ₃)	133
IV.	Etude d'un dispositif classique WO₃//NiO	139
1.	Propriétés électrochromes du dispositif WO₃//NiO à température ambiante	143
1.1.	Protocole pour fabriquer un dispositif	143
1.2.	Etude électrochimique et optique à température ambiante	144
2.	Etude de l'influence de la température de cyclage sur les propriétés électrochromes du dispositif WO₃//NiO	147
2.1.	Etude du dispositif réalisé à l'ICMCB	147
2.1.1.	Caractérisations électrochimiques	147
2.1.2.	Caractérisations optiques	149
2.2.	Comparaison avec un dispositif WO ₃ //NiO réalisé à l'Université de Beihang . .	150
2.2.1.	Caractérisations électrochimiques	151
2.2.2.	Caractérisations optiques	158

3. Etude de l'influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les propriétés électrochromes	161
3.1. Caractérisations électrochimiques et optiques des couches unitaires de WO ₃ et de NiO	161
3.1.1. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur le voltampérogramme .	161
3.1.2. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur la transmission optique	163
3.1.3. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur l'efficacité de couleur .	164
3.1.4. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les temps de commutation	165
3.2. Influence des épaisseurs des couches unitaires sur les propriétés électrochromes du dispositif WO ₃ //NiO	167
3.2.1. Comparaison des propriétés électrochimiques entre les couches unitaires et les dispositifs WO ₃ //NiO	167
3.2.2. Influence de l'épaisseur des couches minces unitaires sur le voltampérogramme des dispositifs	168
3.2.3. Evolution des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur des couches unitaires	170
V. Vers des dispositifs originaux	175
1. Mise au point d'un électrolyte blanc-opaque	179
1.1. Electrolyte 1 : Mélange d'un liquide ionique et d'une poudre de TiO ₂	179
1.1.1. Réalisation d'un dispositif WO ₃ /électrolyte blanc-opaque/NiO	180
1.2. Electrolyte 2 : membrane semi-rigide imbibée de liquide ionique	182
1.2.1. Dispositif WO ₃ /membrane/NiO	183
1.2.2. Polymères/membrane/NiO	183
Conclusion générale	189
Annexes	195

Introduction générale

Il est aujourd'hui primordial de porter une attention particulière aux bâtiments, consommateurs de 30 à 40 % de l'énergie primaire [1]. Cette énergie étant principalement utilisée pour chauffer, refroidir, éclairer ou encore ventiler notre habitat. La fenêtre ne doit donc plus simplement servir à sa principale fonction, qui consiste à laisser la lumière pénétrer dans une pièce, mais aller au-delà et jouer un rôle beaucoup plus significatif dans notre quotidien. Elle peut se décliner sous différentes formes et formats pour satisfaire l'aspect visuel, mais doit aussi isoler du bruit extérieur, retenir la chaleur et empêcher le froid d'entrer dans une pièce.

Ces dernières années, l'achat de climatiseurs pour améliorer notre confort est devenu indispensable suite aux températures records battues chaque année. En contrepartie, c'est devenu la principale source de dépense suite à leur utilisation intensive en été. De plus, une personne passe en moyenne 80 à 90 % de son temps dans une pièce fermée, avec comme seul contact avec l'extérieur : la fenêtre. Elle est un moyen de profiter de la vue extérieure, tout en bénéficiant de la lumière du soleil. Cette dernière est d'ailleurs reconnue pour ces bienfaits sur la santé. Il a été démontré que des fenêtres de petite taille pouvaient avoir des répercussions négatives sur la qualité du travail fourni. Pour remédier à cela, les architectes favorisent des fenêtres de plus grandes surfaces.

Par conséquent, notre habitat va devoir évoluer technologiquement et cela passera sans aucun doute par l'utilisation de fenêtres de haute technologie, dites intelligentes, également appelées "Smart Windows". Ces fenêtres intelligentes ont la capacité de pouvoir bloquer les flux thermiques induits par le rayonnement infrarouge provenant du soleil, et par conséquent de limiter l'utilisation des systèmes de climatisation tout en continuant à contribuer au bien-être des personnes travaillant ou résidant dans ces bâtiments.

Le terme "fenêtre intelligente" existe depuis 1984 [2] et s'appuie sur l'une des technologies chromogéniques : l'électrochromisme. L'électrochromisme se définit par la capacité d'un système à modifier ses propriétés optiques en réponse à une tension électrique. Ainsi dans le domaine du visible, les matériaux électrochromes peuvent changer de couleur. Ce phénomène résulte d'un double transfert de charge ions-électrons.

Actuellement, plusieurs entreprises commercialisent les fenêtres intelligentes électrochromes, telles que Suntuive [3], SageGlass [4], ChromoGenics AB [5], Viewglass [6] ou encore EControl-Glas GmbH [7]. La figure 1 est un exemple du concept des fenêtres intelligentes proposé par la société EControl-Glas GmbH.

Pour des soucis de propriété intellectuelle, il est aujourd'hui difficile d'obtenir des renseignements de la part de ces entreprises sur la composition des dispositifs électrochromes utilisés dans ces fenêtres intelligentes. La seule certitude réside en la présence du matériau électrochrome typique : le trioxyde de tungstène (WO_3). La couleur bleue intense des dispositifs électrochromes (ECD) porte à croire que l'oxyde d'iridium (IrO_2) est la contre-électrode la plus souvent associée au WO_3 . Cependant, la communauté scientifique et les entreprises s'intéressent de plus en plus à l'oxyde de nickel (NiO) pour remplacer IrO_2 . En effet, ce dernier présente l'avantage d'être moins coûteux tout en donnant une coloration neutre au dispositif électrochrome, susceptible de séduire une plus grande clientèle. A notre connaissance, ChromoGenics AB commercialise déjà des fenêtres intelligentes basées sur le couple de matériaux WO_3 et NiO .



FIGURE 1. – Illustration d'une fenêtre intelligente proposée par la société EControl-Glas GmbH. La partie de gauche est colorée en bleu-gris et bloque une partie de la lumière visible et des IR tandis que la partie de droite est incolore et transmissive à la lumière [7].

WO_3 est le matériau le plus étudié dans le domaine de l'électrochromisme et sûrement le mieux compris. NiO est étudié depuis plus de 30 ans et semble être adéquate pour être associé au WO_3 car il présente de bonnes performances électrochromes. Toutefois, bien qu'il soit un oxyde métallique simple, son mécanisme électrochimique reste le sujet de débats et controverses, au sein de la communauté électrochrome. Dans un électrolyte lithié, celui-ci a souvent été réduit à une simple insertion-désinsertion des cations de lithium (Li^+). De plus, de nombreux problèmes persistent tels que : la durabilité, la tenue en température et l'homogénéité des couches de grande taille.

L'amélioration des propriétés électrochromes d'un matériau passe incontestablement par la compréhension du ou des mécanismes à l'origine de ses propriétés. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de H. Moulki réalisés entre 2010 et 2013, lequel avait ouvert une brèche sur le mécanisme électrochimique de NiO [8]. Son travail a permis entre autre de mettre en évidence l'existence de réactions de surface pouvant être à l'origine de propriétés électrochromes.

Après un rappel bibliographique dans la première partie, la seconde partie du manuscrit décrit le dépôt par pulvérisation cathodique de couches minces de NiO et rapporte l'étude de leurs caractérisations intrinsèques. L'un des objectifs de cette thèse est de corréliser l'influence de la non-stoechiométrie de NiO avec les propriétés électrochromes. La troisième partie présente les résultats électrochimiques et optiques de couches minces de NiO non-stoechiométrique cyclées dans divers électrolytes. La quatrième partie rapporte l'étude de l'influence des épaisseurs des couches unitaires et de la température de cyclage sur les propriétés électrochromes d'un dispositif classique $\text{WO}_3//\text{NiO}$. Enfin, la dernière partie du manuscrit présente des travaux exploratoires sur la réalisation de dispositifs originaux à base de NiO .

Première partie

Etat de l'art

1. Généralités

1.1. Quelques mots d'histoire

En 1815, Berzelius a été le premier à rapporter le changement de couleur de WO_3 lorsque celui-ci était chauffé puis soumis à un flux d'hydrogène, WO_3 était alors réduit ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) [9]. En 1842, Sir John Herschel a utilisé le Bleu de Prusse, pour produire des photographies [10]. Le processus appelé "cyanotype", consistait à réduire l'ion Fe^{3+} en Fe^{2+} grâce à la lumière. En 1942, Talmay a déposé un brevet intitulé « electrolytic writing paper » [11]. Une électrode utilisée comme un stylo, servait à écrire sur un papier imprégné de particules de MoO_3 et de WO_3 afin de former une image bleue-grise grâce à un transfert d'électrons. En 1961, Platt **définit l'électrochromisme par la capacité d'un matériau à modifier ses propriétés optiques suite à l'application d'une tension électrique** [12].

En 1969, les travaux de Deb ont marqué le nouveau point de départ du développement des électrochromes inorganiques, grâce à la démonstration du changement de couleur d'une couche mince de WO_3 en appliquant un champ électrique à travers celle-ci [13]. Le mécanisme de coloration/décoloration de WO_3 a été décrit fin des années 70 [14, 15]. Dans la même période, le domaine des électrochromes connaît l'essor des matériaux organiques électrochromes [16]. Quelques entreprises, telles que IBM, Philips ou encore ICI tentent d'exploiter commercialement les électrochromes à base de viologène. Dans les années 1980's, les propriétés électrochromes de l'oxyde de nickel sont rapportées [17, 18].

Avec l'émergence des fenêtres intelligentes, l'électrochromisme est aujourd'hui un domaine d'étude en plein essor. Un savoir et des progrès technologiques croissants, permettent d'obtenir des matériaux électrochromes de plus en plus optimisés pour cette application. Toutefois, la durée de vie, la reproductibilité et l'homogénéité sur de grandes surfaces restent encore des facteurs limitants.

1.2. Principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome (ECD)

La structure d'un dispositif électrochrome (ECD) repose essentiellement sur 5 couches comme le montre la figure 2 :

- deux oxydes, transparents et conducteurs (TCOs), situés aux extrémités de l'ECD, assurent la conduction des électrons d'une électrode à l'autre *via* un circuit extérieur.
- deux matériaux électrochromes (EC1 et EC2) situés entre les TCOs et l'électrolyte.
- un électrolyte, situé entre EC1 et EC2, permet le passage des ions d'un matériau électrochrome à l'autre.

1. Généralités

La chaîne électrochimique de l'ECD se décrit de la manière suivante :

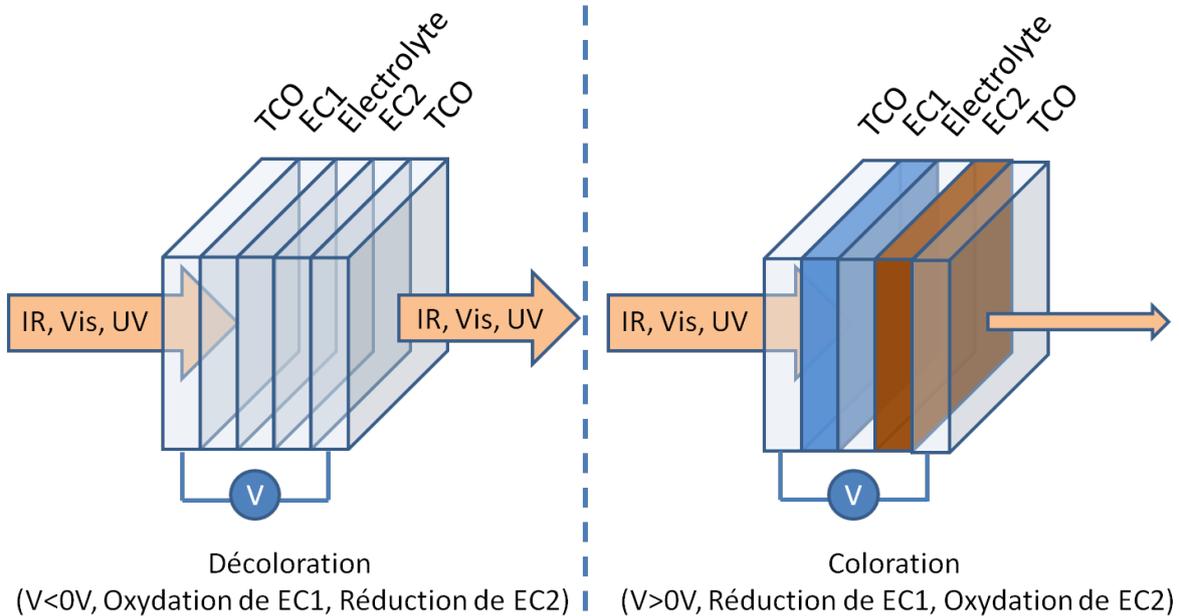


FIGURE 2. – Principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome composé de 5 couches suivant la chaîne électrochimique : TCO/EC1/electrolyte/EC2/TCO. Lorsqu'une tension supérieure à 0 V est appliquée, le dispositif se colore et se décolore lorsqu'une tension inférieure à 0 V est appliquée

Le principe de fonctionnement d'un ECD, schématisé sur la figure 2, est souvent assimilé à une batterie optique. Lorsqu'une tension ($> 0 V$ par exemple) est appliquée entre les deux TCOs, les électrons vont se déplacer de EC1 vers EC2 *via* le circuit extérieur, pendant que les ions vont parcourir le chemin qui sépare EC1 de EC2 *via* l'électrolyte. Des réactions d'oxydo-réduction vont ainsi se réaliser au niveau de chaque couche électrochrome. Quand la première couche électrochrome se réduit, simultanément la seconde couche électrochrome s'oxyde.

Afin que les couches électrochromes se colorent simultanément, il existe deux catégories de matériaux électrochromes :

- les matériaux électrochromes à coloration anodique, ces derniers se colorent en oxydation
- les matériaux électrochromes à coloration cathodique, ces derniers se colorent en réduction.

Il existe principalement deux types d'ECD (figure 3). L'ECD transmissif, qui va être traversé par le rayonnement incident et l'ECD réflecteur qui va réfléchir le rayonnement incident avec sa face arrière réfléchissante. Lorsque l'ECD est à l'état coloré, l'intensité du rayonnement transmis ou réfléchi est inférieure à l'intensité du rayonnement incident.

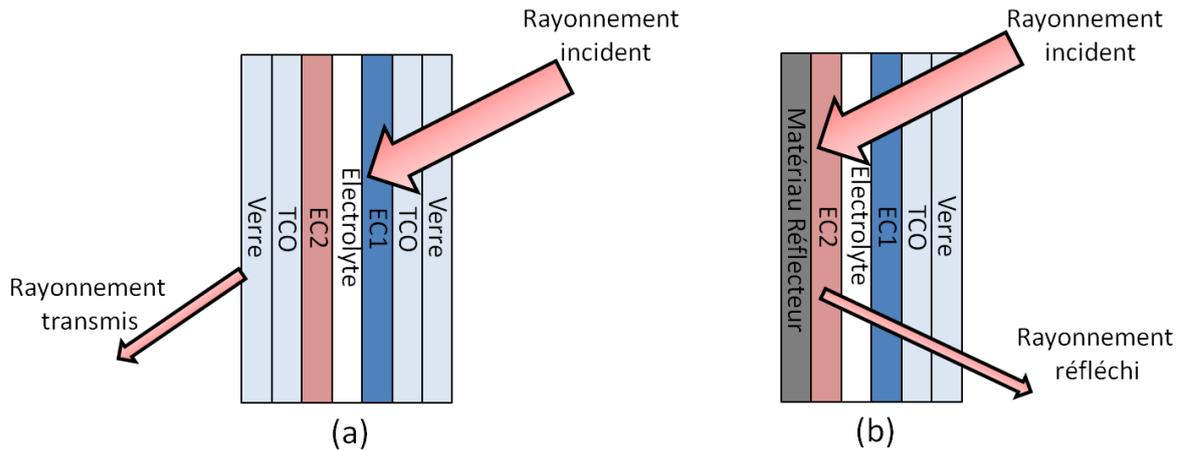


FIGURE 3. – Deux modes de fonctionnement de l'ECD : a) Transmissif, Verre/TCO/EC1/electrolyte/EC2/TCO/Verre, b) Réflecteur, Matériau réflecteur/EC1/electrolyte/EC2/TCO/Verre.

Quelques variantes

L'une des électrodes peut ne pas posséder de propriétés électrochromes, mais participe tout de même au bon fonctionnement électrochimique de l'ECD en servant de réservoir d'ions.

Les couches électrochromes peuvent être conductrices, permettant de s'affranchir du TCO. Par exemple, les polymères conducteurs, comme le Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS), sont de bons conducteurs électroniques tout en ayant de bonnes propriétés électrochromes [19, 20].

L'une des électrodes peut être un métal, permettant de s'affranchir du TCO, mais aussi octroyant à l'ECD un effet réflecteur.

Une solution contenant le matériau électrochrome mélangé à un électrolyte peut être également utilisée. Ce type de "solution électrochrome" est d'ailleurs privilégié pour l'application des rétroviseurs automobiles électrochromes [21].

Ainsi, le nombre de couches qui compose un ECD peut être diminuée à 3 ou 4 couches selon la ou les variantes utilisées. La diminution du nombre de couche constituant un ECD permet de faciliter et de réduire les coûts de production.

1.3. Applications

Les deux grandes applications des électrochromes dans le domaine du visible sont les fenêtres intelligentes et les rétroviseurs automobiles anti-éblouissement.

1.3.1. Les fenêtres intelligentes (Smart Windows)

La fenêtre classique est un centre d'échange de lumière et de flux thermique entre l'extérieur et l'intérieur, qu'il est nécessaire de réguler à l'aide d'installations de climatisation afin que notre confort soit optimal. La fenêtre intelligente est aujourd'hui l'application phare dans le

domaine de l'électrochromisme dû aux avantages qu'elle offre. Elle a l'ambition d'améliorer le confort humain dans nos habitats, mais également de réduire nos factures d'électricité liées aux utilisations des systèmes de climatisation et d'éclairage principalement.

Même s'il existe quelques modèles déjà commercialisés, il est encore difficile d'obtenir des renseignements sur la composition exacte des ECDs. Cette crainte de divulguer des informations sur la composition des ECDs, démontre que c'est une technologie encore en cours de maturation, qui nécessite la levée de quelques verrous technologiques. La seule certitude réside dans l'utilisation du matériau électrochrome WO_3 .

Principe

Les rayonnements du soleil à la surface de la terre ont des longueurs d'onde situées entre 300 et 3000 nm. La région du visible (Vis) se situe entre 380 et 780 nm, celle de l'ultraviolet (UV) et de l'infrarouge (IR) se situe à des longueurs d'onde plus faibles et plus élevées que la région du visible respectivement. Les rayonnements IR sont responsables de la chaleur que nous ressentons sur terre alors que les rayonnements du visible correspondent aux différentes couleurs que nos yeux perçoivent.

La figure 4 représente le spectre solaire (1,5G irradiance en noir) et le pourcentage de transmission optique à l'état coloré (bleu turquoise) et décoloré (en rouge) de l'ECD. La zone verte correspond à la lumière visible que nous percevons. Cette figure montre que lorsque l'ECD est à l'état coloré, le rayonnement IR est totalement bloqué par l'ECD et la partie visible fortement limitée. A l'état décoloré, l'ECD est au contraire transmissif à la partie visible et au rayonnement infrarouge.

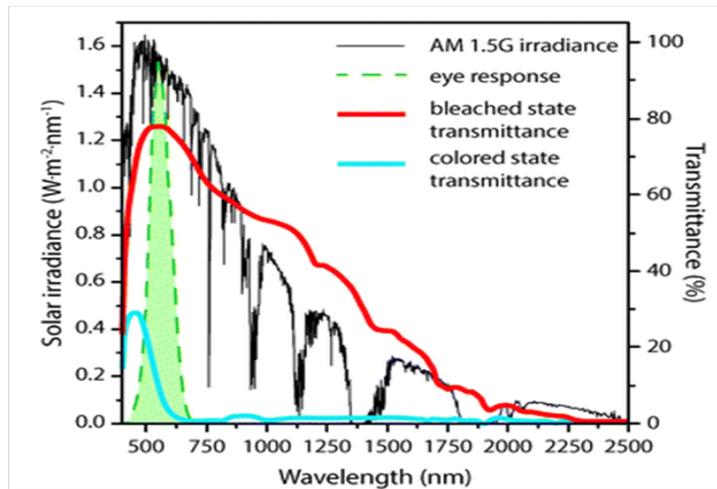


FIGURE 4. – Représentation du spectre solaire (courbe noire) et des spectres de transmission optique de l'ECD à l'état coloré (bleu turquoise) et décoloré (rouge) [22].

Ainsi, en contrôlant l'état de coloration de la fenêtre intelligente, un occupant a la capacité de pouvoir réguler la température à l'intérieur d'une pièce et sa visibilité sur l'extérieur. La figure 5 est un exemple de l'état coloré et décoloré d'une fenêtre intelligente commercialisée par SageGlass.

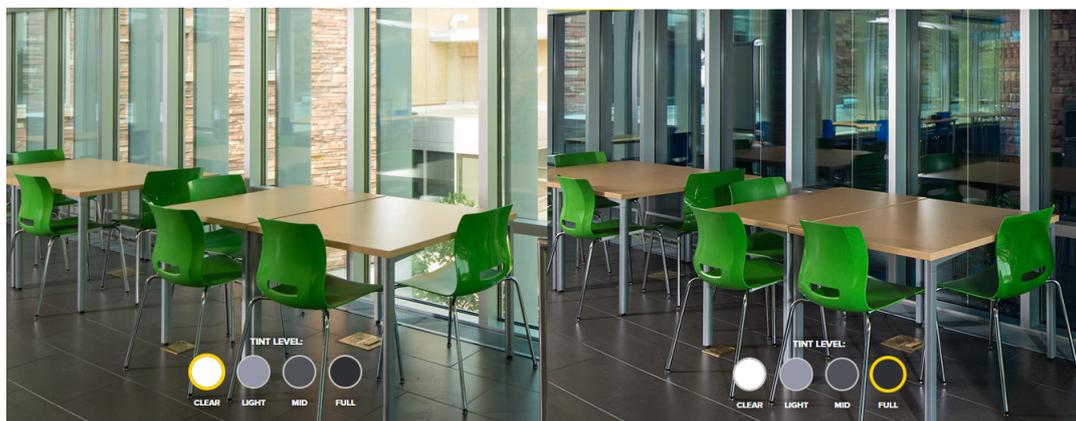


FIGURE 5. – Exemple des deux états de coloration d’une fenêtre intelligente commercialisée par SageGlass. Deux niveaux intermédiaires de teinte sont également disponibles entre l’état transparent et coloré permettant de régler à sa convenance la teinte de la fenêtre[4].

Les avantages

1. Possibilité de réguler la température intérieure d’une pièce.
2. Diminution du prix de la facture d’électricité, grâce à la diminution (voir la suppression) de l’utilisation des systèmes de refroidissements, notamment en période de forte chaleur (la commission d’énergie de Californie, estime que les fenêtres intelligentes peuvent réduire le pic d’énergie lié aux systèmes de refroidissement de 19-26 % [23]).
3. Diminution du prix de la facture d’électricité, liée à la diminution de l’utilisation des systèmes d’éclairage (les économies d’énergies liées à l’éclairage, peuvent être de 48 à 67 % quand les fenêtres sont contrôlées pour améliorer le confort visuel [23]).
4. Ouverture sur l’extérieur grâce à la suppression des volets. Bien-être humain accentué grâce aux bienfaits qu’apporte la lumière du soleil.
5. Possibilité de créer des maisons toutes vitrées. Les constructions des bâtiments sont de plus en plus axées sur des façades entièrement vitrées, faisant bénéficier aux occupants d’une vue panoramique sur l’extérieur.
6. Suppression des reflets/éblouissements sur les écrans d’ordinateur ou les télévisions.
7. Possibilité de contrôler les fenêtres intelligentes individuellement afin de s’adapter à la position du soleil.
8. Possibilité de contrôler les fenêtres intelligentes grâce aux téléphones portables, tablettes etc...

Le marché

D’après les récents rapports de n-tech (figure 6), il est estimé que le marché des verres électrochromes (fenêtres intelligentes et miroirs électrochromes) pourrait atteindre 3 \$ billions d’ici 2020. D’ici 2019, le marché des fenêtres intelligentes atteindrait 500 \$ millions alors qu’il n’était que de 40 \$ million en 2016. Les fenêtres intelligentes, sont pour le moment, présentes dans une grande variété de bâtiments, tels que ceux liés à l’éducation, les hôpitaux ou encore les centres

commerciaux, mais les aéroports, les particuliers et les régions à fort ensoleillement sont des marchés à fort potentiel encore peu exploités. La politique actuelle visant à avoir un mode de vie économe en énergie associée au développement des bâtiments durables, laisse présager une croissance exponentielle des ventes des fenêtres intelligentes.

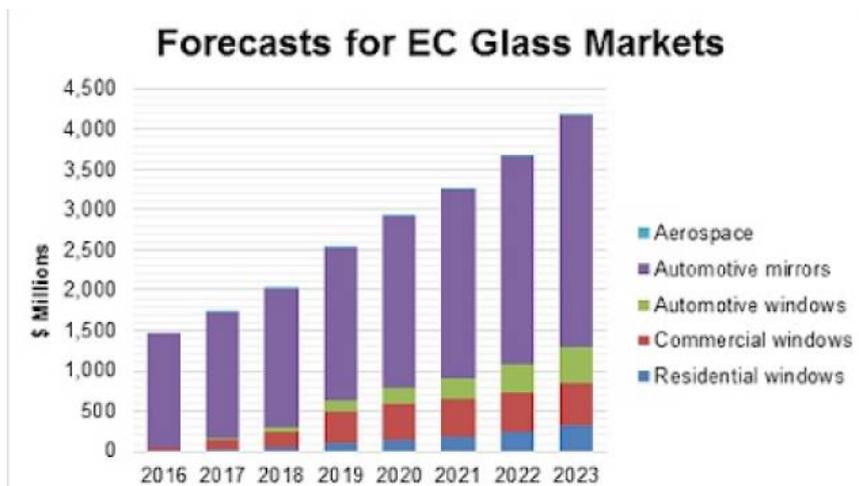


FIGURE 6. – Marché estimé par la n-tech pour les vitrages électrochromes [24]

1.3.2. Les rétroviseurs automobiles électrochromes

L'application électrochrome la plus répandue est celle des rétroviseurs automobiles anti-éblouissement. La figure 7 présente un rétroviseur qui s'obscurcit automatiquement en réponse à un éblouissement trop important. Les rétroviseurs électrochromes sont commercialisés depuis presque 30 ans (1987) par la société Gentex, et celle-ci estime qu'en 2015, 26 % des voitures étaient équipées d'un rétroviseur d'intérieur anti-éblouissement électrochrome et 8,5 % d'un rétroviseur extérieur du même type.



FIGURE 7. – Evolution des propriétés optiques d'un rétroviseur électrochrome anti-éblouissement, Gentex corporation [25]

La société Gentex a dû faire face à de nombreux défis pour réaliser un rétroviseur électrochrome commercialement viable [26], tels que :

- le choix des matériaux électrochromes. La société Gentex s'est orientée vers des solutions électrochromes plutôt que des oxydes métalliques pour notamment diminuer les

coûts de production. Une combinaison de l'heptyl viologène et de 5,10-diméthyl-5,10-dihydrophenazine (DMP) dissous dans du carbonate de propylène a conduit à une solution électrochrome qui se colore en bleu-vert lorsqu'une tension de 1 V est appliquée entre les électrodes.

- les électrodes constituant cet ECD sont une électrode en chrome ayant la propriété d'être réfléchissante (en face arrière) et une électrode en verre recouverte d'un film d'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) en face avant.
- l'optimisation des propriétés électriques et optiques du TCO.
- l'optimisation de l'encapsulation pour assurer au dispositif une longue durée de vie.
- l'optimisation de la concentration des matériaux électrochromes et des dimensions de la cellule pour ajuster les temps de commutation, l'intensité de coloration etc...
- l'optimisation de la netteté de l'image renvoyée par le rétroviseur.
- l'amélioration de la stabilité et de la réversibilité des propriétés électrochromes.
- l'optimisation de la viscosité de la solution électrochrome pour éviter les fuites.

1.3.3. Autres applications

La diversité des matériaux électrochromes et la possibilité de produire des dispositifs électrochromes flexibles, a permis d'élargir le champ d'applications. Les dispositifs électrochromes peuvent désormais servir dans le domaine de l'affichage, du textile, du camouflage militaire [27] ou encore pour protéger des composants électroniques sur des satellites [28] (domaine de l'infrarouge). A titre d'exemple, la figure 8 illustre des afficheurs électrochromes produits actuellement par la société Ynvisible [29].

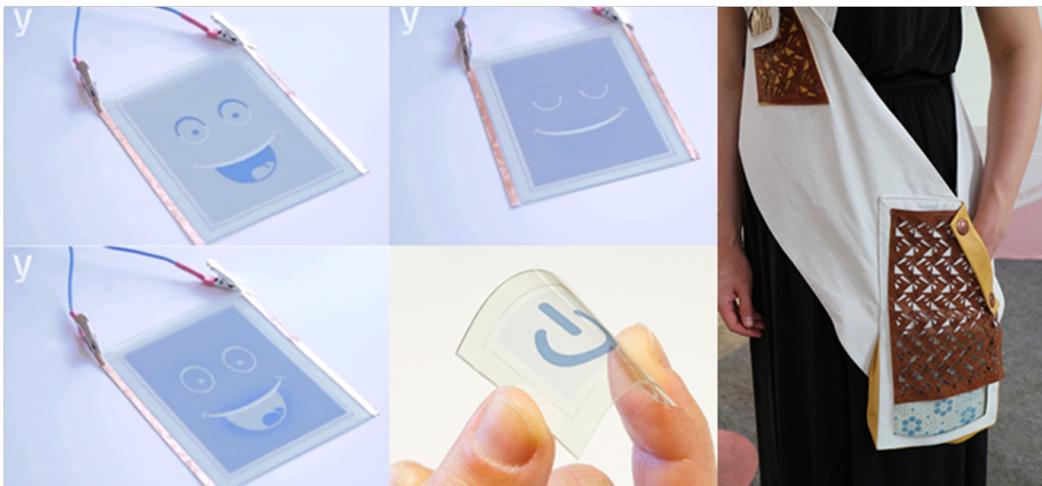


FIGURE 8. – Afficheurs électrochromes commercialisés par la société Ynvisible [29]

1.4. Critères de performance

Les performances d'un matériau électrochrome et d'un ECD sont évaluées selon plusieurs critères.

- **Contraste optique (CR)** : il est défini par le rapport de la transmission optique entre l'état décoloré ($T_{\text{déc}}$) et coloré (T_{col}), équation 1.1. Le CR est classiquement calculé pour la longueur d'onde λ correspondant à la sensibilité maximale de l'oeil, $\lambda = 550 \text{ nm}$.

1. Généralités

$$CR = \frac{T_{d\acute{e}c}}{T_{col}} \quad (1.1)$$

Pour des afficheurs, le CR est calculé *via* le ratio des réflectances entre l'état coloré et décoloré. Plus le CR est grand, plus la différence entre l'état décoloré et coloré sera marquée.

Une différence de transmission entre l'état décoloré et coloré est parfois rapportée dans la littérature, équation 1.2.

$$\Delta T = T_{d\acute{e}c} - T_{col} \quad (1.2)$$

- **Efficacité de couleur (CE)** : elle correspond au ratio du CR sur la quantité de charges fournie (ΔQ), (équation 1.3). Une CE élevée est souvent associée à de bonnes performances électrochromes. Une CE de l'ordre de 50-100 cm²/C est classiquement obtenue pour les matériaux inorganiques alors qu'elle peut atteindre les 1000 cm²/C pour les matériaux organiques.

$$CE = \frac{\log\left(\frac{T_{d\acute{e}c}}{T_{col}}\right)}{\Delta Q} \quad (1.3)$$

- **La durée de vie** : elle correspond à la capacité d'un ECD à se colorer puis à se décolorer sans altérer ces performances optiques et électrochimiques. Plus de 100 000 cycles sont visés.
- **Le temps de commutation** : c'est le temps requis par le matériau ou l'ECD pour passer d'un état de coloration à un second état de coloration et inversement. Un temps de commutation de l'ordre d'une dizaine de minutes est acceptée pour les fenêtres intelligentes afin que l'œil s'adapte au changement de couleur, alors que cet ordre de grandeur diminue à quelques secondes pour des afficheurs électrochromes, dans le but d'obtenir l'information le plus rapidement possible. Le temps de commutation pour colorer ou décolorer est généralement différent et dépend également de la surface active du dispositif.
- **Température de fonctionnement** : l'ECD doit pouvoir garder les mêmes performances électrochimiques et optiques dans une gamme de températures allant de - 40 à 100 °C.
- **Effet mémoire** : il correspond à la capacité de l'ECD à rester dans son état de coloration ou de décoloration lorsqu'aucune tension n'est appliquée.
- **Tension (fenêtre de potentiel)** : elle correspond à la tension électrique qu'il faut appliquer pour activer le système électrochrome. Une fenêtre de potentiel inférieure à 5 V est souvent requise.
- **Homogénéité** : la couche mince ne doit pas comporter d'inhomogénéité/trou.

Le critère économique n'est pas abordé dans cette partie, mais il est bien évidemment un critère essentiel pour espérer une large commercialisation.

Ces critères sont nombreux et variés mais permettent de s'assurer du bon fonctionnement d'un matériau ou d'un dispositif électrochrome.

1.5. Relation lumière-matière

Lors de l'interaction lumière-matière, la lumière va être transmise (T), absorbée (A) ou réfléchi (R) (figure 9). Une partie du rayonnement peut également diffuser, c'est à dire qu'une partie

du rayonnement est redistribuée dans l'espace après son interaction avec le matériau. L'énergie totale de la lumière va obéir à la relation suivante (eq 1.4) :

$$T + A + R = 1 \quad (1.4)$$

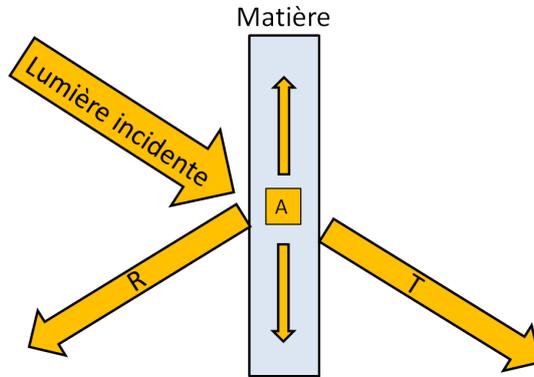


FIGURE 9. – Interaction entre la lumière incidente et la matière, la transmission T, l'absorption A et la réflexion R

La figure 9 est un modèle simplifié avec une seule interface entre l'air et le matériau, mais ce modèle peut s'avérer beaucoup plus complexe dans un ECD.

Les interactions vont dépendre de la longueur d'onde (λ) du rayonnement incident, de l'angle d'incidence et des propriétés optiques du matériau.

Un ECD est composé de 7 couches (Substrat/TCO/EC1/Electrolyte/EC2/TCO/Substrat). Chaque couche va interagir à sa façon avec la lumière, pouvant conduire au final à de multiples transmissions, réflexions et absorptions. Un exemple des multiples interactions de la lumière avec un ECD (3 couches : EC1/electrolyte/EC2), est présenté figure 10. Dans cet exemple, les indices de réfraction ne sont pas pris en compte, mais à l'interface entre deux matériaux différents, la lumière suit la loi de Snell-Descartes, équation 1.5 :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad (1.5)$$

n_1 et n_2 , correspondent aux indices de réfraction de chaque matériau et i_1 et i_2 correspondent à l'angle d'incidence et à l'angle de réfraction respectivement.

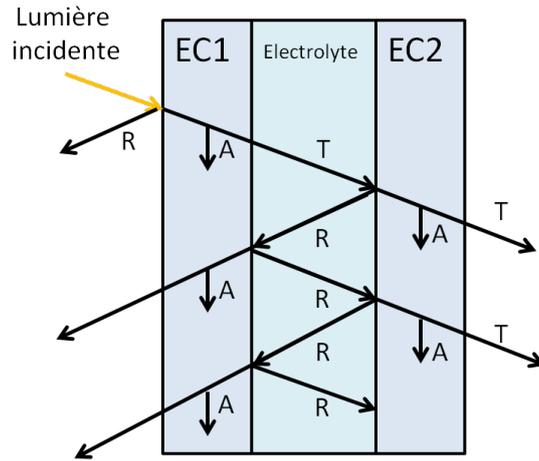


FIGURE 10. – Interaction lumière-matière dans un système 3 couches.

La fraction de lumière transmise et adsorbée, dépend également de l'épaisseur du matériau traversée. La relation suivante de Beer-lambert illustre l'influence de l'épaisseur (eq 1.6) :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1 - R}{T} \right) \quad (1.6)$$

d correspondant à l'épaisseur de la couche, α représente le coefficient d'absorption, R la réflexion et T la transmission.

Dans une étude comparative des propriétés électrochromes, il est important de considérer des couches minces de même épaisseur.

2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome

2.1. Les matériaux électrochromes

Il existe majoritairement 3 grandes familles de matériaux électrochromes :

- les polymères conducteurs,
- les composés à base de viologène et de bleu de Prusse,
- les oxydes métalliques,

Nous citerons également les hydrures métalliques, qui commutent notamment d'un état transparent à un état réflecteur [30].

2.1.1. Les polymères conducteurs

Les propriétés électrochromes d'un polymère conducteur ont été tout d'abord décrites en 1981 par Diaz et al. pour le poly-N-méthylpyrrole [31]. Depuis, des travaux intenses ont été effectués sur les polymères conducteurs, et aujourd'hui, les plus couramment utilisés sont la polyaniline (PANI) [32], le polypyrrole (PPy) [31], le polythiophène (PTh) [33, 34, 35] et de nombreux dérivés, grâce au greffage de divers groupements. Ces groupements permettent de modifier ou de conférer de nouvelles propriétés électrochromes aux polymères de base. Les polymères conducteurs sont généralement synthétisés par voie organique ou par électropolymérisation. Les polymères sont isolants à l'état neutre, mais sont généralement dopés par réaction avec un oxydant ou un réducteur les rendant conducteurs. Les propriétés optiques de ces matériaux peuvent être modifiées en contrôlant le dopage, donc en jouant sur l'écart d'énergie (band gap) entre le niveau d'énergie HOMO et le niveau d'énergie LUMO [36]. Les polymères conducteurs de type p sont les plus courants dans la littérature dû à leur meilleure stabilité en comparaison avec les polymères conducteurs de type n. La conductivité de ces matériaux peut atteindre 10^2 - 10^5 S/cm [37].

Les polymères conducteurs sont capables de transporter une charge grâce à l'alternance de simple et double liaison $\pi - \pi$. Le mécanisme principal, implique un couplage entre cations radical (dication devenant un radical cation par exemple), ou une réaction entre un cation radical avec un monomère neutre (un monomère neutre devenant un radical cation en s'oxydant (perte d'électron)).

De nombreuses recherches se sont portées sur les matériaux dérivés tels que les aromatiques et les structures hétérocycliques aromatiques. L'oxydation électrochimique des molécules aromatiques, comme le pyrrole, le thiophène, l'aniline, le furane etc, conduit à des polymères conducteurs électroactifs (oxydation/réduction). Le polythiophène [33, 34, 35], le polypyrrole [31] et la polyaniline [32], ont reçu le plus d'attention au regard de leurs propriétés électrochromes.

2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome

Le polythiophène (PTh) est particulièrement stable et facile à synthétiser. Le PTh est bleu lorsqu'il est dopé (oxydé) et rouge lorsqu'il est sous sa forme non-dopée. Une modification de couleur est possible en choisissant de manière judicieuse le monomère de thiophène. Par exemple, les couleurs disponibles avec un polymère préparé avec du 3-méthylthiophène vont dépendre de la position des groupes de méthyle sur la chaîne principale du polymère. Les couleurs disponibles sous la forme oxydée sont le bleu pale, le bleu, le violet et sous la forme réduite, le rose, le jaune, le rouge ou encore l'orange [38]. Les couleurs dépendent également de la longueur de la chaîne polymère.

Les matériaux à base de poly(3,4-(éthylènedioxy)thiophène) (PEDOT) ont un plus faible band gap que les polythiophènes, leur procurant une plus grande absorbance dans la région proche de l'infrarouge. Le PEDOT dopé est transparent (parfois légèrement bleuté) dans la région du visible et le polymère neutre est bleu-noir [33, 39, 40, 41].

Le polypyrrole (PPy) est bleu-violet lorsqu'il est dopé puis jaune-vert lorsqu'il est réduit électrochimiquement.

La polyaniline peut passer de l'état transparent-jaune à vert lorsqu'elle est oxydée, mais peut aussi se colorer en bleu foncé, violet, voir marron lorsque des potentiels encore plus positifs sont appliqués. Cependant, des potentiels trop élevés peuvent supprimer la propriété de réversibilité.

Le tableau 1 résume quelques polymères conducteurs électrochromes.

Polymère	Anion	Couleur du film	
		Etat oxydé (dopé)	Etat réduit (non dopé)
Polypyrrole (PPy)	ClO_4^-	Marron	Jaune
Polythiophène (PTh)	ClO_4^-	Marron	Vert
Polyméthylthiophène (PMT)	BF_4^-	Bleu	Rouge
Poly-3,4-diméthylthiophène	ClO_4^-	Bleu foncé	Bleu
Poly-2,2'-bithiophène (PBTh)	CF_3^- , SO_3^-	Bleu/gris	Rouge
Polyaniline (PANI)		Vert-bleu	Jaune-transparent

TABLE 1. – Quelques exemples de polymères conducteurs électrochromes [42].

Les principaux avantages des polymères conducteurs sont leurs faibles temps de réponse et la possibilité d'obtenir un panel de couleur important. Le principal inconvénient reste leur durée de vie limitée et leur instabilité aux UVs en comparaison des oxydes métalliques.

2.1.2. Les composés à base de viologène et de bleu de Prusse

Les viologènes

Le viologène le plus étudié est le : 1,1-diméthyl-4,4'-bipyridilium (MV) (figure 11). Il est connu principalement sous 3 états, sous forme neutre, avec une charge positive (radical cation) et avec deux charges positives (dication). Le dication est la forme la plus stable et est incolore, alors que le viologène avec un radical cation est le composé ayant la couleur la plus intense. La longueur d'onde maximum du composé peut varier selon le substituant lié à l'azote comme le montre

le tableau 2. Le viologène est notamment utilisé dans les miroirs électrochromes de la société Gentex [43].

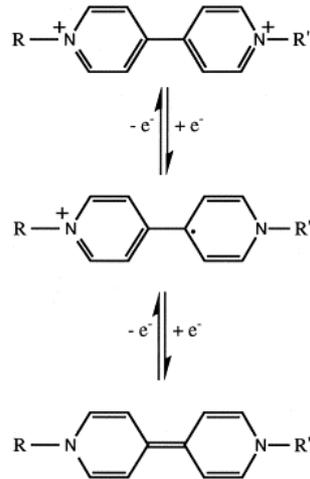


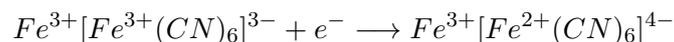
FIGURE 11. – Viologène : 1,1-disubstitué-4,4-bipyridilium sous sa forme neutre, avec une charge positive (radical cation) et deux charges positives (dication)

Substituant	Anion	Solvant	λ_{\max} nm
Methyl	Cl^-	H_2O	605
Methyl	I^-	$\text{H}_2\text{O-MeCN}$	605
Methyl	Cl^-	MeOH	609
Methyl	Cl^-	EtOH	611
Ethyl	ClO_4^-	DMF	603
Heptyl	Br^-	H_2O	545
Benzyl	Cl^-	H_2O	604
p-CN-Ph	BF_4^-	PC	674
p-CN-Ph	Cl^-	H_2O	535

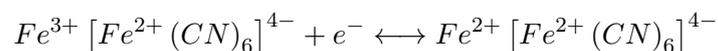
TABLE 2. – Différents substituants, anions et solvants pouvant modifier les propriétés optiques du viologène [44]

Le Bleu de Prusse (PB)

Le bleu de Prusse $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$, ou ferrocyanate a été découvert en 1704 [45]. Le Prussian Blue (PB) est souvent déposé sur un substrat conducteur par électroréduction, à partir de solutions aqueuses de sels solubles de Fe^{3+} et d'ions $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ et selon la réaction suivante :

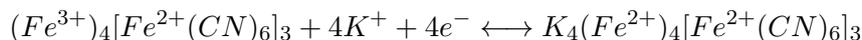


Le PB commute entre une coloration bleue lorsqu'il est réduit et un état transparent [46] *via* la réaction :



2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome

Dans un électrolyte aqueux acide tel que KCl, les ions K^+ équilibrent les charges mais n'interviennent pas dans les propriétés électrochromes. La réaction s'écrit :



2.1.3. Les oxydes métalliques

Il est admis qu'un oxyde métallique change de couleur suite à un changement d'état d'oxydation du cation métallique.

Le tableau 3 présente quelques exemples d'oxydes métalliques électrochromes inorganiques à coloration cathodique et anodique. Les oxydes d'iridium [47], de rhodium [48], de ruthénium [49], de tungstène [50], de manganèse [51], de cobalt [52] ou encore de nickel [53], sont quelques exemples d'oxydes métalliques possédant des propriétés électrochromes. L'oxyde de vanadium a la particularité d'être à la fois un matériau à coloration cathodique et anodique[54].

	Métal	Forme oxydée	Forme réduite
Coloration cathodique	Bismuth [55]	Bi_2O_3	$Li_xBi_2O_3$
		transparent	noir-marron
	Molybdène [56]	MoO_3	M_xMoO_3
		transparent	bleu intense
	Niobium [57]	Nb_2O_5	$M_xNb_2O_5$
		transparent	bleu
Titanium [58]	TiO_2	M_xTiO_2	
	transparent	bleu-gris	
Tungstène [59]	WO_3	M_xWO_3	
	transparent	bleu intense	
Coloration anodique	Nickel [53]	$NiOOH$	$Ni(OH)_2$
		marron	transparent
	Iridium [60]	$IrO_2 \cdot H_2O$	$Ir(OH)_3$
		bleu-gris	transparent
	Cobalt [52]	Co_3O_4	$M_xCo_3O_4$
		noir-marron	jaune pâle
Manganèse [61]	MnO_2	$MnOOH$	
	noir-marron	jaune pâle	
Coloration anodique /cathodique	Vanadium [62]	V_2O_5	$M_xV_2O_5$
		marron-jaune	bleu pâle

TABLE 3. – Tableau présentant les principaux oxydes métalliques électrochromes inorganiques à coloration anodique et cathodique avec les couleurs associées dans les états oxydé et réduit

Il existe de nombreuses techniques de dépôt pour obtenir ces oxydes en couches minces telles que : l'évaporation, la pulvérisation cathodique, par spray, l'électrodéposition, la voie sol-gel etc... Les couches minces peuvent être déposées avec une faible épaisseur et réalisées en grande surface. Cependant, bien que réputés stables sous les radiations UVs, ces dépôts d'oxyde peuvent présenter les inconvénients d'être sensibles à l'humidité et peu résistants aux chocs pouvant conduire à des craquelures. De plus, dans le cas du mécanisme d'insertion/désinsertion qui

est majoritaire pour les oxydes métalliques, les insertions/désinsertions successives des ions, peuvent provoquer des gonflements/dégonflements de l'électrode et conduire à sa détérioration.

Le matériau de référence à coloration cathodique, le trioxyde de tungstène, WO_3

Le matériau électrochrome le plus largement étudié est le trioxyde de tungstène. Il s'est imposé comme le matériau électrochrome de base pour l'application des fenêtres intelligentes.

WO_3 est un oxyde qui a la propriété optique de commuter en couches minces entre l'incolore et la couleur bleue [13]. La modification réversible de ses propriétés optiques, induite par la variation du degré d'oxydation du cation tungstène, est due à l'insertion (désinsertion) d'ions chargés positivement associée à l'injection (l'extraction) d'électrons au sein du matériau. La coloration bleue est liée à l'état d'oxydation du cation tungstène ($\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$), et est modifiable réversiblement par inversion de polarisation. Le coefficient stoechiométrique « x » correspond au nombre de niveaux d1 placés juste au-dessous de la bande de conduction (BC) de l'oxyde de tungstène (figure 12). Il traduit également le taux de cations W^{5+} . Le transfert électronique inter-bande est accompagné par l'absorption de photons moins énergétiques ($\approx 1,4$ V) dans le rouge, ce qui donne naissance à la couleur bleue émise dans le visible. Le band-gap de $\text{WO}_3(\text{Eg})$ est généralement égal à 2,7 eV. Il peut varier de 2,4 eV (structure cubique) à 3,12 eV (orthorhombique), conduisant à une grande transparence du WO_3 [63, 64].

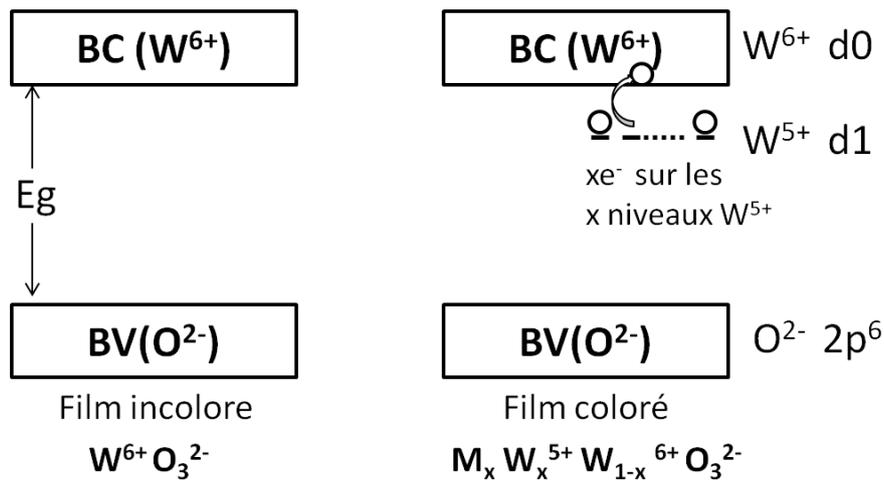
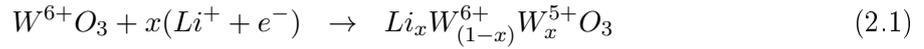


FIGURE 12. – Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état incolore (gauche) et coloré (droite) de l'oxyde de tungstène

En 1975, Faughnan et al. ont montré que la double injection de protons et d'électrons est à l'origine du processus de coloration du bronze de tungstène H_xWO_3 [14]. En 1977, Schirmer et al. ont rapporté qu'une structure amorphe de WO_3 favorise la stabilité des propriétés électrochromes [65].

WO_3 est classiquement cyclé dans un électrolyte possédant des petits cations tels que H^+ (H_3PO_4 ou H_2SO_4) ou Li^+ (LiClO_4 -PC ou liquide ionique avec un sel de lithium). Les mécanismes impliquant ces cations sont équivalents. La réaction électrochimique de WO_3 dans un électrolyte à base de lithium s'écrit (eq 2.1= :



x correspond au nombre de cations de Li^+ insérés dans la maille de WO_3 .

WO_3 est le plus souvent présent sous sa forme amorphe [66, 67] même si les formes cristallisées et/ou hydratées de WO_3 présentent aussi des propriétés électrochromes intéressantes [68, 69].

La structure du matériau est basée sur un enchainement d'octaèdres WO_6 à sommets communs. Les liaisons sont principalement ioniques et la stoechiométrie peut être illustrée comme étant composée d'ions W^{6+} et O^{2-} [70, 71, 72]. Chaque ion W^{6+} est entouré par 6 ions O^{2-} , formant idéalement un octaèdre. Chaque ion O^{2-} est lié à 2 ions tungstène dans une configuration linéaire.

Les couches minces de WO_3 peuvent être déposées par une grande variété de techniques physiques ou chimiques, sol-gel [73, 74, 75], évaporation [76, 77, 78], spray [79, 80], électrodéposition [81, 82], pulvérisation cathodique [63, 83, 84, 85], ablation laser [86] etc... Des oxydes mixtes de tungstène peuvent montrer des propriétés supérieures à celles des oxydes purs avec des ajouts tels que : TiO_2 [87, 88, 89], SiO_2 [90], V_2O_5 [91], Ti [92], Mo [93, 94] et Nb [95]. Notamment le W-Ti oxyde, où l'addition de Ti augmente de manière significative la durabilité lors du cyclage électrochimique. Le titane permet de stabiliser une structure très désordonnée. WO_3 a également été associé à des polymères tels la polyaniline [96] ou le PEDOT-PSS [97] pour obtenir des systèmes multi-couleurs ou améliorer la stabilité.

Le matériau à coloration anodique, l'oxyde de nickel, NiO

Le premier matériau à coloration anodique étudié a été essentiellement l'oxyde d'iridium (IrO_2). Il peut être préparé par électrodéposition, sol-gel ou encore par pulvérisation cathodique [47, 98, 99, 100, 101, 102]. IrO_2 a été principalement étudié dans les années 80, mais d'une part à cause de son prix devenu trop élevé pour l'industrialisation et d'autre part à cause de sa coloration bleue à l'état oxydé (qui accentue la couleur bleue du WO_3 , dans des dispositifs $WO_3//IrO_2$), les recherches se sont focalisées sur l'oxyde de nickel.

NiO est un oxyde de couleur marron lorsqu'il est oxydé puis incolore lorsqu'il est réduit. Il présente une structure cubique type NaCl avec un paramètre de maille de 0,417 nm [103] et est le plus souvent présent sous sa forme non-stoechiométrique. Dans la littérature, sa non-stoechiométrie est exprimée $Ni_{1-x}O$ [104, 105] ou NiO_{1+z} [106, 107].

Ce matériau est connu depuis plus de 30 ans. Ci-dessous par ordre chronologique sont décrits brièvement quelques résultats significatifs associés à la caractérisation du comportement électrochrome de l'oxyde de nickel.

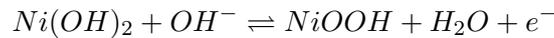
En 1985, Lampert et al. ont révélé à la communauté scientifique les propriétés électrochromes de NiO . Ces auteurs ont qualifié ses propriétés électrochromes favorables pour l'application des fenêtres intelligentes, et ont associé le changement de couleur de la couche mince de NiO cyclée dans un électrolyte basique (KOH) à la réaction suivante[108] :



La couleur marron a été corrélée à l'électro-oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} et à la formation d'un d'oxyhydroxyde de nickel.

En 1986, Svensson et Granqvist ont rapporté les propriétés électrochromes d'une couche mince de NiO hydratée, déposée par pulvérisation cathodique réactive (sous une atmosphère H_2/O_2). Des propriétés optiques très satisfaisantes sur plus de 10 000 cycles ont été montrées avec une transmission à l'état décoloré de 75 % (à une longueur d'onde de 550 nm), et de 15 % à l'état coloré. La technique de caractérisation NRA (nuclear reaction analysis), a permis aux auteurs d'associer le processus de coloration à l'extraction d'ions hydrogène [109].

En 1987, à partir du cyclage en milieu basique (KOH) d'une couche mince de NiO hydratée déposée par électrodéposition, Carpenter et al ont défini la réaction électrochimique comme étant la même que celle qui se produit dans les batteries à base d'hydroxyde de nickel [110] :

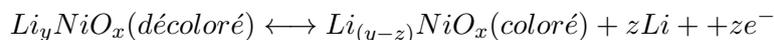


Une efficacité de couleur égale à $50 \text{ cm}^2/C$ a été mesurée. La dégradation des performances après 500 cycles a été associée à une transformation de la phase α -Ni(OH)₂ en phase β -Ni(OH)₂ et à un déplacement des pics d'oxydation et de réduction vers les potentiels positifs. Une détérioration « mécanique » avait également été avancée.

En 1988, Estrada et al, ont déposé des couches minces de NiO par pulvérisation cathodique réactive (sous pression partielle d'oxygène), hydratée par la suite avec un traitement dans KOH. Une efficacité de couleur de $30 \text{ cm}^2/C$, associée à un delta de transmission de l'ordre de 70 % après 1 000 cycles a été rapportée. Les couches minces présentaient un effet mémoire persistant sur plus de 9 h, aussi bien à l'état coloré que décoloré [111].

En 1990, Ottermann et al, ont réalisé une première comparaison électrochimique et optique entre les films unitaires de WO_3 et de NiO, et de leurs associations dans un dispositif tout solide. Les systèmes étudiés étaient WO_3 dans l'électrolyte HCl, NiO_xH_y dans l'électrolyte KOH et ITO/ WO_3 / Ta_2O_5 / NiO_xH_y /Al [112]. Une efficacité de couleur de $37 \text{ cm}^2/C$ et de $46 \text{ cm}^2/C$ avait été déterminée respectivement pour WO_3 et NiO_xH . Le dispositif composé de couches de 150 nm d'épaisseur avait quant à lui une efficacité de couleur de 86 mC/cm^2 (l'efficacité de couleur du dispositif correspondant approximativement à l'addition des efficacités de couleurs des deux films unitaires).

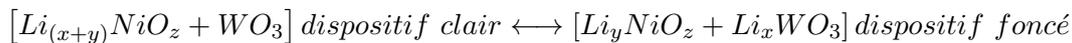
En 1990, afin de clarifier le mécanisme qui faisait déjà l'objet de controverses, Passerini et al, ont cyclé une couche mince de NiO_z déposée par le groupe de Granqvist, avec $1 < z < 1,66$, dans un électrolyte lithié, $LiClO_4$ -PC [113]. Ils ont défini le mécanisme électrochimique de l'oxyde de nickel dans un électrolyte lithié par les réactions suivantes [114] :



Dans une seconde étape, un dispositif $Li_{(z+y)}NiO_x/LiClO_4$ -PC/ WO_3 a été réalisé, celui-ci présentait un delta de transmission égale à 70 %, une stabilité sur plus de 1000 cycles et une

2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome

quantité de charge transférée de $20 \text{ cm}^2/\text{C}$. Le mécanisme associé était décrit de la manière suivante :



En 1991, Seike et Nagai, ont étudié le comportement électrochrome de plusieurs oxydes de métaux possédant un élément de transition 3d [115]. Ces matériaux déposés par évaporation étaient TiO_x , MnO_x , CrO_x , CoO_x et NiO_x , x exprimant l'existence d'une non-stoechiométrique en oxygène. Les films ont été cyclés dans un électrolyte lithié ($LiClO_4$ -Butyrolactone), et, hormis TiO_x , ils présentaient tous une coloration en oxydation et une décoloration en réduction. L'efficacité de couleur la plus élevée avait été trouvée pour NiO_x avec une valeur de $28 \text{ cm}^2/\text{C}$. NiO_x avait une transmission optique de 35 % à l'état coloré et de 68 % à l'état décoloré ainsi qu'une durabilité sur plus de 10 000 cycles. Ces auteurs ont également montré qu'une augmentation de la porosité permettait d'obtenir de meilleures performances EC.

En 1993, Wruck et al, ont étudié la structure et les propriétés électroniques des films de NiO [116]. Après n'avoir observé aucun changement de structure de NiO suite à une oxydation ou une réduction, ils ont conclu que le comportement électrochrome de NiO dans des électrolytes aqueux était lié uniquement à des phénomènes de surface.

En 1998, Azens et al, ont rapporté qu'une grande porosité et qu'une faible taille des grains des couches minces de NiO déposées par pulvérisation cathodique [117], permettaient d'obtenir de meilleures propriétés électrochromes. Azens et al ont proposé un processus se produisant aux joints de grains.

En 2001, Boschloo et Hagfeldt, ont montré que des atomes de nickel présents à l'interface NiO/électrolyte étaient principalement responsables de l'effet électrochrome [118]. Le potentiel de la réaction redox dépendait du pH de l'électrolyte aqueux, mais également du type de cation présent dans l'électrolyte aprotique. L'oxydation était associée à la désorption des protons ou cations adsorbés à la surface des atomes d'oxygène.

En 2004, Avendano et al, ont étudié l'influence du dopage, Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag ou Ta [119] sur les propriétés électrochromes de couches minces de NiO déposées par pulvérisation cathodique. À l'exception de V et Ag, l'ajout de ces éléments entraînait une augmentation de la transparence à l'état décoloré.

En 2005, Bouessay et al. ont étudié les raisons de la dégradation des performances électrochromes des couches minces de NiO dans les électrolytes aqueux [120]. Ils ont proposé que le changement de couleur réversible, de transparent à marron, était corrélé à un processus faradique impliquant une réaction entre $Ni(OH)_2$ et $NiOOH$. La dissolution partielle des phases oxy-hydroxydes se trouvant à la surface des grains de NiO serait à l'origine du processus de dégradation.

En 2008, Xia et al, ont réalisé des films de NiO poreux par voie chimique à température ambiante, suivit d'un traitement thermique [53]. Le film recuit à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ présentait un effet mémoire de plusieurs heures, et une transmission optique qui variait de 82 % entre l'état coloré et décoloré. L'efficacité de couleur était de $42 \text{ mC}/\text{cm}^2$ pour une longueur d'onde de 550 nm. De plus, les films commutaient rapidement ($t < 10 \text{ s}$).

En 2009, Green et al, ont cyclé des films de NiO dans un milieu lithié, acide et basique afin de trouver l'électrolyte le plus adéquat pour réaliser un dispositif avec une couche mince de WO_3 [121]. Le plus grand contraste optique de NiO a été obtenu dans l'électrolyte KOH. En milieu lithié (1M Li-PC) et acide (0,1M acide propanoïque), le film commutait seulement entre l'état décoloré et son état initial. L'instabilité de NiO en milieu acide et de WO_3 en milieu basique, leur a permis de conclure que le milieu lithié était le milieu le plus favorable.

En 2014, Moulki et al, ont étudié les performances électrochromiques de l'oxyde de nickel non-stoechiométrique Ni_{1-x}O [8]. Ces auteurs mettent notamment en avant la participation des anions dans le processus redox conduisant à la coloration.

En 2015, Wen et al, ont étudié les processus réactionnels se produisant à la surface de couches minces NiO_x non-stoechiométriques [85]. Ils ont montré que la modulation optique augmentait lorsque x augmentait, associée à un élargissement de la fenêtre de potentiel. Ces auteurs ont mis également en avant la participation des cations et des anions dans le processus électrochimique, soulignant des phénomènes de surface.

En 2016, des couches minces de NiO peuvent être déposées par diverses techniques, avec différentes morphologies et cyclées dans divers électrolytes afin d'obtenir des performances électrochromiques intéressantes pour l'application des fenêtres intelligentes. Il a été notamment montré pendant toutes ces années que des morphologies poreuses étaient idéales pour obtenir les meilleures performances, que l'électrolyte lithié devait être privilégié pour ensuite associer NiO au WO_3 dans un dispositif, et qu'un oxyde de nickel non-stoechiométrique permettait d'avoir un matériau électrochrome efficace avec un grand contraste optique, une bonne durabilité et un effet mémoire non négligeable. Cependant, malgré ces 30 années de recherche, le mécanisme électrochrome dans NiO fait toujours l'objet de débats, aussi bien en milieu basique, qu'en milieu lithié.

2.2. Les électrolytes

L'électrolyte est la partie centrale dans un ECD et doit répondre à un ensemble de critères :

- il doit être un bon conducteur ionique pour obtenir des cinétiques rapides,
- il ne doit pas se dégrader dans la fenêtre de potentiel optimisée pour colorer et décolorer l'ECD,
- il doit être transparent pour l'application des fenêtres intelligentes,
- il doit être chimiquement inerte,
- il doit être isolant électrique,
- il ne doit pas se dégrader, se gélifier ou s'évaporer sous l'effet de la température,
- il doit être mécaniquement résistant,
- il doit être fabriqué à faible coût et non-polluant pour l'environnement,
- il doit assurer l'adhésion entre les deux couches électrochromes,

En milieu aqueux, les électrolytes H_2SO_4 [122] et H_3PO_4 sont classiquement utilisés pour cycliser WO_3 et l'électrolyte KOH [123] pour cycliser NiO.

Pour les ECDs, il existe essentiellement trois types d'électrolytes : les films solides (oxydes métalliques), les membranes polymériques et les liquides ioniques. Les ECDs laminés peuvent

être obtenus à partir des membranes polymériques et des liquides ioniques tandis que les ECDs tout solides contiennent des films solides.

Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques Ta_2O_5 [124], ZrO_2 [125], $LiTaO_3$ [106], $LiNbO_3$ [126], sont quelques exemples d'électrolyte solide réunissant un grand nombre des critères. Les couches minces sont généralement poreuses et la pré-insertion de cations H^+ et Li^+ est réalisée par co-pulvérisation, par voie chimique, électrochimique ou par exposition à l'humidité. A titre d'exemple, Niwa et Takai [127] rapporte une conductivité ionique de $3 \cdot 10^{-6}$ S/cm pour des couches minces de Ta_2O_5 .

Membranes conductrices ioniques

Les membranes conductrices ioniques sont principalement constituées d'un polymère (solide ou gel) qui agit comme matrice d'accueil et d'un sel ionique qui apporte les ions. La viscosité de la membrane et la concentration des ions présents vont jouer un rôle sur la cinétique finale du système. Ces membranes contiennent des cations monovalents tels que H^+ , Li^+ , Na^+ et K^+ [128, 129].

Les polymères solides sont généralement composés d'un sel de lithium, tel $LiClO_4$ ou $LiPF_6$, dissous dans un polymère comme le poly(méthylmethacrylate) (PMMA), le polyvinylidene difluorure (PVDF) ou encore le poly(éthylène oxyde) (PEO). Aucun solvant n'est utilisé dans les polymères solides.

Les membranes peuvent être gélifiées, et sont composées d'une grande quantité d'électrolyte liquide dans un polymère hôte. Elles possèdent une meilleure conductivité ionique mais des propriétés mécaniques moins intéressantes que celles des polymères solides. Les polymères les plus utilisés sont PEO, poly(acrylonitrile) (PAN), poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), PVDF, PMMA ... La conductivité ionique des électrolytes polymère solides est de l'ordre de 10^{-7} S/cm alors que celle des gels est de l'ordre de 10^{-3} S/cm [130, 131, 132, 133, 134].

Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont définis comme des sels avec une température de fusion inférieure à 100 °C, agissant à la fois comme un solvant et comme un sel. Contrairement aux électrolytes aqueux, leurs tensions de vapeur négligeables leur confèrent une très faible évaporation. La non-volatilité du liquide ionique permet également d'opérer dans des gammes de températures supérieures à celles utilisées pour les solvants aqueux. Ils sont non inflammables, ont une conductivité ionique élevée comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} S.cm⁻¹ et sont stables dans une large fenêtre de potentiel électrochimique (environ 4 V) [135, 136, 137, 138, 139]. Il existe de nombreuses combinaisons d'anions et de cations permettant ainsi d'ajuster les propriétés des liquides ioniques. Les cations les plus utilisés sont l'imidazolium, l'ammonium, le phosphonium, le triazolium, le pyrrolidinium et le pyridinium et sont présentés sur la figure 13.

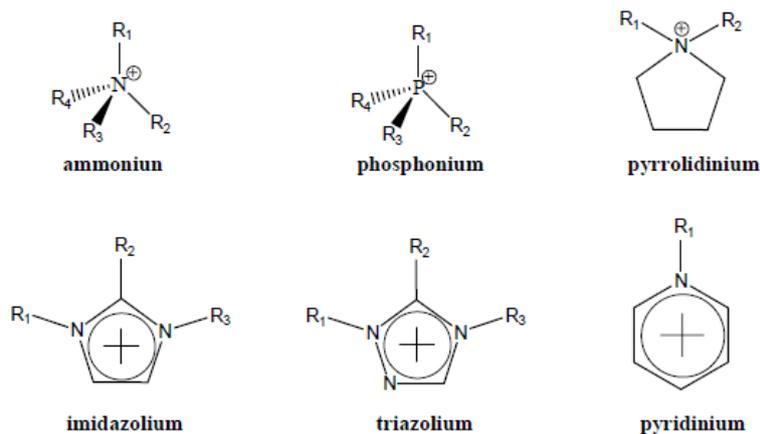


FIGURE 13. – Les cations les plus couramment utilisés dans les liquides ioniques

Ils existent également de nombreux anions tels que le bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide (TFSI⁻), le perchlorate (ClO₄⁻), le tétrafluoroborate (BF₄⁻), hexafluorophosphate (PF₆⁻), trifluoroacetate (CF₃CO₂⁻) etc...

Au cours de ces travaux, des liquides ioniques composés d'un cation d'imidazolium et d'un anion de bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide ont été principalement utilisés. Ils sont présentés figure 14 et tableau 4.

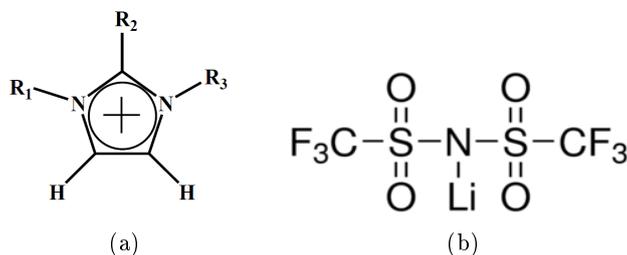


FIGURE 14. – (a) cation d'imidazolium et (b) anion bis((trifluorométhyl)sulfonyl)imide

Nom du cation	acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimidazolium	EMI ⁺	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1-butyl-3-méthylimidazolium	BMI ⁺	CH ₃	H	C ₄ H ₉

TABLE 4. – Cations majoritairement utilisés dans ces travaux

2.3. Les oxydes transparents conducteurs (TCOs)

Le rôle principal de la couche d'oxyde transparent conducteur est d'apporter des électrons à la couche électrochrome. Comme son nom l'indique, un TCO doit être le plus transparent possible tout en ayant la caractéristique d'être un bon conducteur électronique. Le premier rapport sur les oxydes transparents conducteurs date de 1907 par Badeker qui a montré qu'une couche mince de cadmium (Cd) pouvait devenir transparente tout en restant conductrice lorsqu'elle était oxydée [140].

2. Origines et rôle des couches composant un dispositif électrochrome

Des couches minces d'oxydes fortement dopées avec un large bande-gap ($> 3,3$ eV) sont couramment utilisées. L'oxyde d'indium dopé à l'étain ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, ITO) a une conductivité de type n et constitue l'état de l'art [141]. Les couches minces d'ITO sont généralement déposées sur un substrat de verre. Leur absorption dans le visible est généralement inférieure à 2 % et leur facteur de réflexion dans l'infrarouge dépasse 90 %. Elles combinent une faible résistivité ($\approx 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) avec une excellente transmission (supérieure à 85-90 %) et une bonne durabilité. Le dépôt sur des substrats flexibles peut introduire des risques de craquelures et de délamination, induisant une diminution de la conductivité électrique.

L'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$, FTO) [142], l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ($\text{ZnO} : \text{Al}$) [143] ou encore l'oxyde de zinc dopé au gallium ($\text{ZnO} : \text{Ga}$) [144] sont également de bons oxydes transparents conducteurs.

Des films métalliques très fins présentant une transparence élevée, une conductivité électrique et une résistance à la pression mécanique supérieure aux couches d'oxydes peuvent également être considérés comme des TCOs. Lansaker et al. ont proposé [145] un matériau transparent conducteur constitué d'un film d'or d'épaisseur très faible (< 10 nm) inséré entre deux films de TiO_2 . Cette multicouche possédait une transmission de 80 % et une résistivité de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Leftheriotis et al ont rapporté [146] un matériau transparent conducteur de type $\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$ offrant également une bonne transmission (> 70 %) pour une longueur d'onde de 550 nm. La fenêtre de potentiel nécessaire pour colorer WO_3 avec ce type de TCO a été réduite de 25 % grâce à une plus grande conduction électronique.

2.4. Les supports

Les supports sont positionnés aux extrémités de l'ECD. Des supports (substrats) en verre sont généralement utilisés pour l'application des fenêtres intelligentes. Pour l'application des miroirs électrochromes, un des deux substrats est métallique pour assurer la réflexion du dispositif. Afin de diversifier les applications, l'utilisation de substrats en papier cartonné, en plastique ou encore en tissu devient de plus en plus fréquente.

3. Une technique de caractérisation : l'électrochimie

3.1. Quelques notions

L'électrochimie est définie comme une science qui décrit les relations mutuelles entre la chimie et l'électricité. Lors d'une réaction électrochimique, un cation de l'espèce réactive change de degré d'oxydation suite à une réaction de réduction ou d'oxydation, générant ainsi des électrons et un courant I (mA). La réaction électrochimique n'est pas spontanée mais elle résulte de l'application d'une tension U (V), supérieure à la tension d'équilibre du matériau pour oxyder ou inférieure à la tension d'équilibre pour réduire. Par convention, un courant positif caractérise une oxydation et un courant négatif une réduction.

Dans un système à 3 électrodes sans agitation, les ions se déplacent principalement par migration et diffusion. La migration correspond au déplacement des espèces chargées sous l'influence d'un champ électrique et la diffusion correspond au déplacement des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de concentration. L'électrolyte est une source d'ions composée de cations et d'anions. Sous l'effet du champ électrique, les anions et les cations vont migrer en sens inverse d'une électrode à l'autre.

Selon la nature de l'électrode de travail et des ions présents dans l'électrolyte, des mécanismes d'intercalation/insertion ou/et d'adsorption à l'interface électrode-électrolyte peuvent être mis en évidence grâce à des méthodes tels que la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) (ces techniques seront décrites plus en détail dans la suite du manuscrit).

La signature des courbes courant-potentiel d'une voltampérométrie cyclique est caractéristique de la réaction qui se produit à l'électrode, et peut être de nature faradique ou capacitive. La figure 15 présente les deux formes de voltampérogrammes correspondant aux deux principaux mécanismes électrochimiques. La présence d'un pic en oxydation et en réduction sur un voltampérogramme est associé à un comportement faradique tandis qu'un voltampérogramme de forme rectangulaire traduit un comportement capacitif.

- un courant faradique correspond à une réaction redox.
- un courant capacitif correspond à une accumulation de charges à la surface de l'électrode qui n'entraîne pas de modification de la composition chimique de l'électrode.

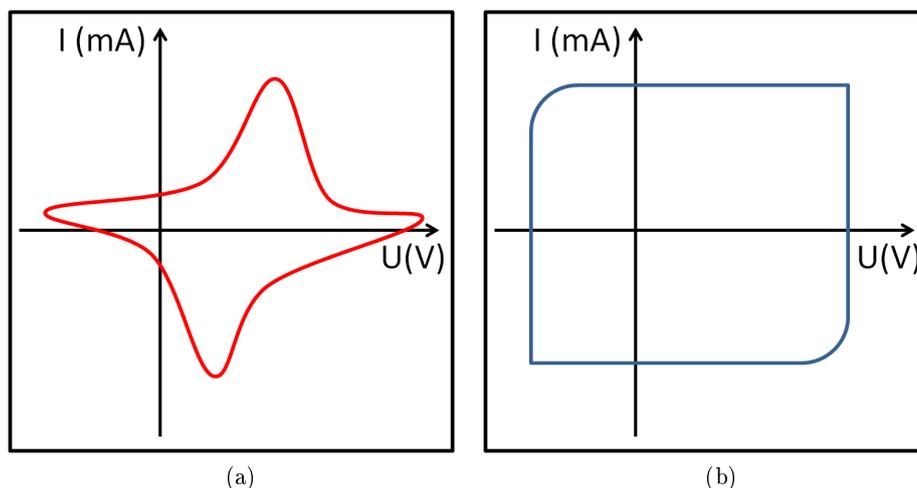


FIGURE 15. – Schémas simplifiés d'un voltampérogramme correspondant à (a) un comportement faradique et (b) un comportement capacitif

Lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse une cellule électrochimique pendant un temps t , la capacité mise en jeu est définie par la loi de Faraday comme étant l'intégrale :

$$Q = \int_0^t I(t)dt \quad (3.1)$$

L'unité de capacité électrochimique est le Coulomb (C) ou A.s.

La capacité électrochimique correspond à la consommation (pour une réaction de réduction) ou la production (pour une réaction d'oxydation) de Q/F moles d'électrons lors d'une réaction (le Faraday est la charge électrique portée par une mole d'électron) et compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, à la production ou la consommation de n moles :

$$n = Q/nF \quad (3.2)$$



La tension d'une cellule électrochimique, notée U , désigne la différence de potentiel entre les deux électrodes situées aux extrémités de la cellule et s'exprime en volts (V).

$$U = U_{WE} - U_{CE} \quad (3.4)$$

WE est l'acronyme de l'électrode de travail (Working Electrode) et CE est l'acronyme de la contre-électrode (Counter Electrode).

Le passage du courant dans une électrode n'est pas toujours associé physiquement à un transfert d'électrons au travers de l'interface. En effet, les déplacements des charges peuvent conduire à la constitution d'une double couche électrique dont la charge et la décharge impliquent un courant de nature capacitive. Ce courant capacitif est à distinguer d'un courant faradique impliqué dans une réaction électrochimique qui obéit à la loi de Faraday.

Le tableau 5 présente quelques facteurs qui influent sur la réponse électrochimique d'un matériau dans un électrolyte donné. A titre d'exemple, un matériau poreux offrira une meilleure pénétration électrolytique et une plus grande surface spécifique qu'un matériau dense. Un électrolyte avec un pH mal adapté peut dégrader le matériau.

Matériau	Electrolyte
Morphologie	Viscosité
Structure	pH
Composition chimique	Nature des ions
Surface active	Taille des ions

TABLE 5. – Quelques caractéristiques des matériaux/électrolytes impactant la réponse en courant.

Ci-dessous quelques exemples de critères recherchés pour les couches minces de NiO et de WO₃ :

- un matériau poreux, avec une grande surface spécifique, facilitant une meilleure réactivité,
- une structure amorphe,
- un NiO non-stoechiométrique,
- un électrolyte lithié pour assurer la commutation de WO₃,
- un électrolyte avec un pH neutre pour éviter la dégradation des couches minces.

3.2. Montage et techniques expérimentales

3.2.1. Cellule à 3 électrodes

La figure 16 présente la cellule à trois électrodes utilisée pour caractériser le comportement électrochimique d'un matériau électrochrome.

Trois électrodes reliées à un potentiostat sont immergées dans un électrolyte. Les trois électrodes utilisées sont :

- une électrode de travail (WE) : une couche mince électrochrome-ITO
- une contre-électrode (CE) : une électrode au calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂/Solution aqueuse saturée de KCl), 0,248 V *vs* ENH
- une électrode de référence (REF) : plaque de platine (Pt)

L'électrolyte peut être un acide, une base ou encore un liquide ionique.

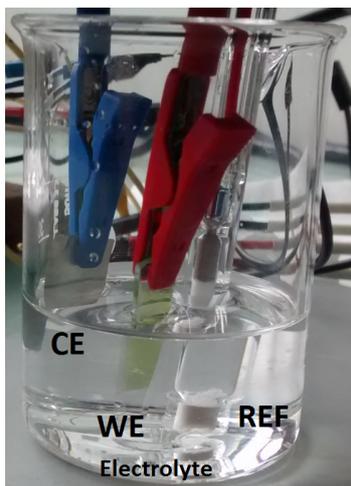


FIGURE 16. – Cellule électrochimique à 3 électrodes, avec une contre électrode de Platine, une électrode de référence au calomel saturé et une électrode de travail (couche mince électrochrome)

Remarque : Pour un ECD, la tension est appliquée entre les deux couches minces électrochromes.

3.2.2. Méthodes de caractérisation électrochimique

La voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie sont les deux principales méthodes permettant d'évaluer la majorité des critères de performances. Elles sont présentées dans le tableau 17.

- **La voltampérométrie cyclique (CV)** : un courant est enregistré en fonction d'une variation linéaire du potentiel dans le temps, $I=f(U)$. Lorsque le potentiel atteint une valeur donnée, le sens de variation est inversé vers une seconde valeur et ainsi de suite. La vitesse de balayage (mV/s) peut être modifiée afin de favoriser des phénomènes de surface ou d'insertion.
- **La chronoampérométrie (CA)** : alternativement, deux potentiels (U) sont appliqués chacun pendant un temps (t) et la réponse en courant en fonction du temps est enregistrée, $I=f(t)$. A $I=0$ mA, pour un potentiel donné, la réaction de réduction ou d'oxydation est alors considérée terminée, le matériau est à l'équilibre.

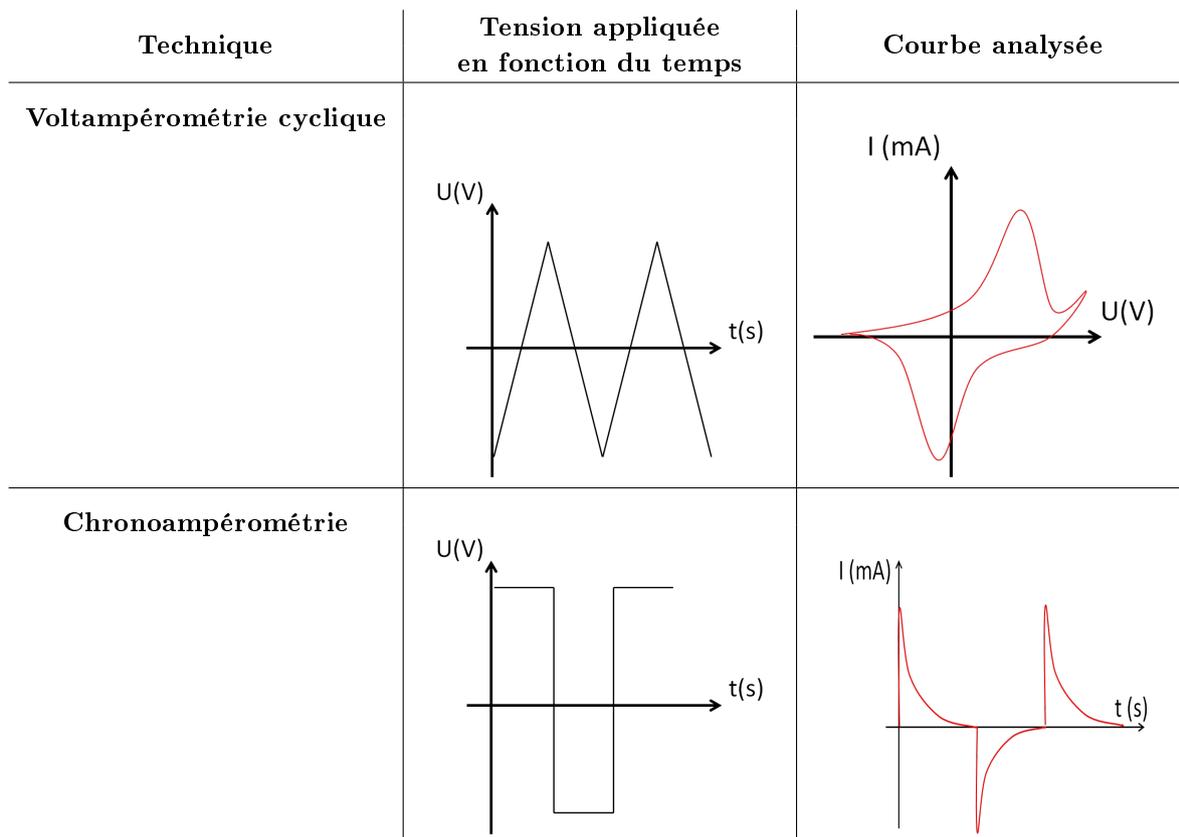


FIGURE 17. – La figure présente la tension appliquée en fonction du temps et la courbe analysée pour les deux principales techniques électrochimiques, la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

3.2.3. Caractérisations optiques *in-situ*

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule positionnée à l'intérieur d'un spectrophotomètre double faisceaux VARIAN Cary 5000, offrant la possibilité d'enregistrer des spectres de transmission de l'ultra-violet jusqu'à l'infrarouge.

Un faisceau d'une ou plusieurs longueurs d'onde est focalisé sur le matériau, puis un détecteur à la sortie de l'échantillon quantifie la lumière transmise. L'échantillon doit être à l'équilibre pendant la mesure. Dans cette étude, la transmission optique de la couche mince lors d'une voltampérométrie cyclique, d'une chronoampérométrie ou encore pour évaluer l'effet mémoire est enregistrée à une longueur d'onde $\lambda=550$ nm. La cellule électrochimique contenant l'électrolyte est utilisée comme ligne de base pour les mesures *in-situ* alors que l'air est pris comme référence pour les mesures hors cellule. La transmission mesurée correspond finalement au verre, à l'ITO et à la couche mince électrochrome.

4. Une méthode de dépôt : la pulvérisation cathodique

Dans notre étude, la technique de dépôt choisie pour déposer les couches minces de NiO est la pulvérisation cathodique. Cette méthode de dépôt a été découverte en 1852 par Grove. Elle fait partie de la famille des techniques de dépôt par voie physique qui inclut l'évaporation thermique et l'ablation laser. C'est une technique développée à l'échelle industrielle pour réaliser des dépôts de grande surface avec une grande variété de matériaux. Les notions de base de la pulvérisation cathodique vont être décrites dans cette partie.

4.1. Fonctionnement général de la pulvérisation cathodique

4.1.1. Principe de fonctionnement

La figure 18 est une illustration du principe de base de la pulvérisation cathodique. Dans une atmosphère composée d'atomes d'argon neutres, une différence de potentiel suffisamment élevée est appliquée entre une cathode et une anode pour amorcer une décharge lumineuse : le plasma. L'application d'une tension négative à la cathode (appelée aussi cible), va générer des ions d'argon chargés positivement qui vont être attirés par la cible. Ces ions, possédant une énergie cinétique, viennent bombarder la cible et provoquer des collisions avec la matière de la cible. Les atomes de la cible acquièrent suffisamment d'énergie pour être éjectés vers le substrat se trouvant en face de la cathode afin de s'y condenser. Sous l'effet du bombardement ionique, la cathode va émettre des électrons secondaires qui vont maintenir le plasma.

La cathode et l'anode sont classiquement positionnées en face à face dans une chambre où un vide minimum de 10^{-7} mbar est réalisé par pompage. La pression du gaz est généralement entre 1 et 10 Pa.

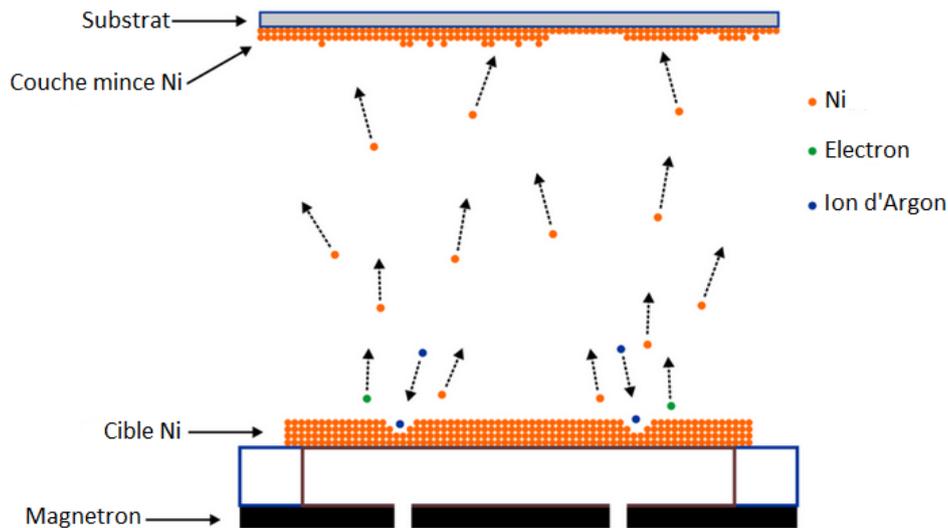


FIGURE 18. – Principe de base de la pulvérisation cathodique

La structure et la texture de la couche mince déposée vont dépendre de plusieurs paramètres tels que [147] :

- la nature de la cible,
- l'énergie cinétique des ions qui bombardent la cible,
- l'évolution de la cible au cours du dépôt,

Un rendement de pulvérisation peut être défini comme étant le rapport du nombre d'atomes pulvérisés de la cible sur celui du nombre d'ions qui viennent bombarder celle-ci.

L'accumulation des atomes qui se condensent sur le substrat va former une couche mince. Cette croissance s'opère en plusieurs étapes :

1. adsorption des atomes à la surface,
2. diffusion des atomes ayant suffisamment d'énergie avant de se lier au substrat,
3. les atomes adsorbés vont réagir et se lier entre eux,
4. la nucléation,
5. la couche devient plus épaisse et développe sa structure, morphologie etc...

La distance séparant le substrat de la cible et la pression du gaz, influe le nombre de collisions pouvant jouer sur l'énergie cinétique et la direction des atomes traversant le plasma. Un libre parcours moyen supérieur à la distance entre la cible et le substrat, conduit à une faible perte d'énergie cinétique, donc une couche mince plus dense. Un libre parcours moyen inférieur à la distance entre la cible et le substrat, induit une plus grande perte d'énergie cinétique, donc à une couche mince poreuse. Les propriétés d'adhérence, de contraintes internes ou d'orientation cristalline sont reliées à la cinétique de croissance, à la nature et à l'énergie des atomes arrivant sur le substrat.

Le processus de croissance de la couche mince peut s'opérer de trois façons différentes comme l'illustre la figure 19 :

- Frank-van der Merwe (2D) : forte liaison entre le film et le substrat, les couches vont se déposer les unes après les autres.
- Volmer-Weber (3D) : les liaisons sont plus fortes entre les atomes qu'avec le substrat, des clusters vont se former sur le substrat et s'associer entre eux.
- Stranski-Krastanov (2D/3D) : mode intermédiaire entre les deux premiers, une première monocouche va se créer puis des îlots vont se former.

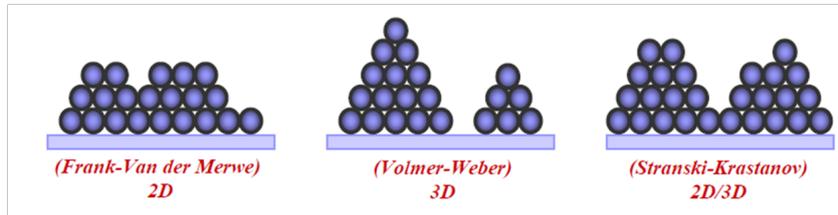


FIGURE 19. – Mode de croissance des couches minces, en 2D, 3D et 2D/3D.

4.1.2. Modèles de zones de structure

Les propriétés optiques et mécaniques d'une couche mince dépendent en partie de sa morphologie. La pulvérisation cathodique permet d'obtenir des morphologies différentes qui vont dépendre essentiellement de l'énergie cinétique et thermique des atomes arrivant sur le substrat.

En 1969, Movchan et al. ont rapporté un modèle de zones de structure en faisant une corrélation entre la morphologie de la couche mince déposée et le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du substrat. Thornton, en 1974, reprend le modèle précédent en tenant compte cette fois-ci de la valeur de la pression d'argon. La figure 20 présente les modèles proposés par Movchan et al. et Thornton.

Quatre zones sont principalement identifiées [148] :

- Zone 1 : l'énergie cinétique des atomes est faible. Les dépôts présentent une structure colonnaire avec une faible compacité. Le diamètre des colonnes croît avec la température. Les grains s'allongent dans la direction du plasma et ne diffusent pas dans les directions latérales. Les dépôts présentent une faible résistance latérale. Lorsque la pression d'argon augmente, l'énergie cinétique des atomes diminue.
- Zone T : c'est une zone transitoire entre la zone 1 et la zone 2. Elle se caractérise par des grains en forme de fibres compacts les uns à côté des autres. Les espaces vides diminuent dû à une énergie cinétique plus grande des atomes permettant une plus grande diffusion dans les directions latérales.
- Zone 2 : cette zone se caractérise par des grains en forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les couches minces ne présentent pas de porosité. L'énergie thermique est prédominante et la microstructure ne dépend plus de la pression d'argon. Les propriétés mécaniques se rapprochent de celles des matériaux massifs.
- Zone 3 : les grains peuvent diffuser dans toutes les directions. Les grains sont équiaxiaux, ce qui est caractéristique des matériaux massifs, traités à haute température. La surface des grains est lisse.

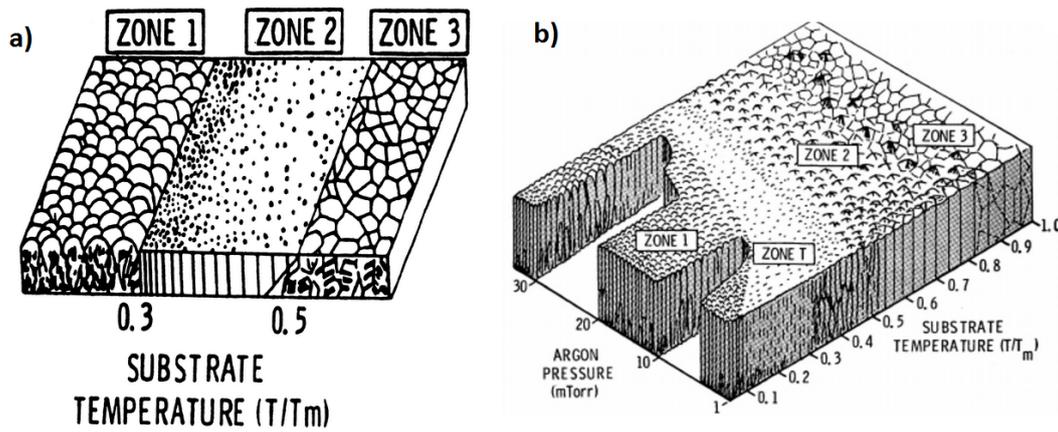


FIGURE 20. – Modèles de zones de structure pour la croissance des couches minces, (a) le modèle proposé par Movchan et Demchishin et (b) le modèle proposé par Thornton pour des pulvérisations de métaux [149]

Anders propose en 2010 [150] une adaptation des modèles précédents avec le modèle de zones de structure suivant (figure 21) :

- le rapport de la température du substrat sur la température de fusion du substrat ($T_h = T/T_m$) par T^* , qui prend en compte T_h et T_{pot} qui est la température caractéristique qui permet la mobilité des atomes. $T^* = T_h + T_{pot}$ et $T_{pot} = E_{pot}/(kN_{moved})$ (k est la constante de Boltzmann, E_{pot} est l'énergie potentielle des particules arrivant sur la surface et N le nombre d'atomes (particules) arrivant à la surface).
- l'axe linéaire de la pression par un axe logarithmique de l'énergie normalisée, E^* , décrivant l'effet de déplacement et de chauffage provoqué par l'énergie cinétique des particules bombardant.
- l'axe z par l'épaisseur du film, t^* .

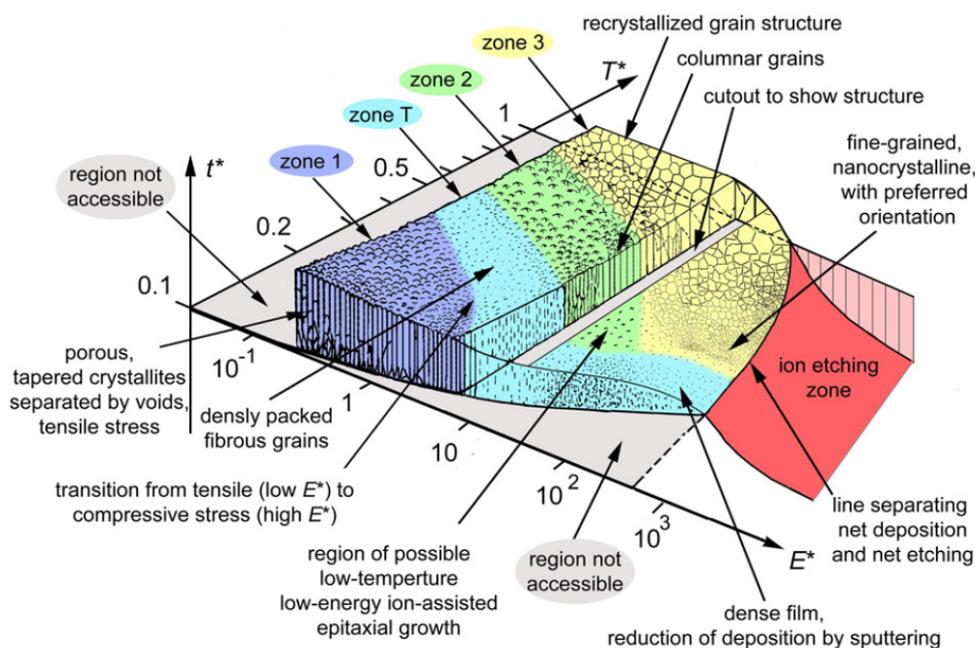


FIGURE 21. – Modèle de zones de structure proposé par Anders [150]

4.2. La pulvérisation cathodique radio-fréquence magnétron

4.2.1. La pulvérisation cathodique en radio-fréquence

La pulvérisation radio-fréquence est une technique basée sur l'alternance d'un champ électrique rapide, adaptée pour les matériaux isolants, pour éviter l'accumulation de charges positives sur la cible ou l'apparition d'arcs pouvant endommager la cible. Un champ électrique positif, attire les électrons vers la cible alors qu'un champ électrique négatif attire les ions argon vers la cible. Cette technique permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées avec des pressions de gaz et tensions plus faibles. Ceci est dû à une plus grande ionisation des atomes argon grâce à des électrons plus énergétiques. Une capacité est ajoutée en série avec la cible pour bloquer les charges négatives afin que les ions soient toujours accélérés vers la cible. La fréquence du générateur de radio-fréquence est de 13,56 MHz.

4.2.2. Principe de la tension d'auto-polarisation

Lors de la pulvérisation par radio-fréquence, les électrons plus légers que les ions argon ont une mobilité beaucoup plus élevée. Ainsi, les électrons arrivent aux électrodes plus rapidement que les ions, et la neutralité des charges n'est pas maintenue. Une tension d'auto-polarisation assure alors l'équilibre des charges positives et négatives.

La figure 22, représente les courbes $I=f(V)$ du plasma à l'amorçage de la décharge et lorsque la tension d'auto-polarisation est atteinte. A l'amorçage, la tension est proche de 0 V et la concentration (le courant) d'électrons est plus importante que celle des ions. Par conséquent, la tension d'auto-polarisation se décale vers les valeurs négatives jusqu'à atteindre l'équilibre entre les courants des électrons et des ions.

La valeur de la tension d'auto-polarisation est caractéristique des conditions de dépôt de la couche mince.

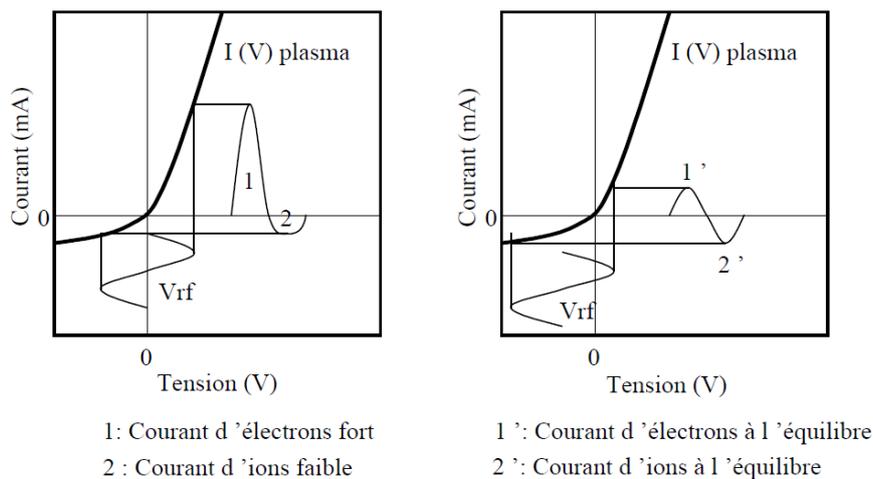


FIGURE 22. – Courbes $I=f(V)$ du plasma

4.2.3. L'effet magnétron

L'effet magnétron permet de piéger les électrons et de concentrer le plasma proche de la surface de la cible grâce aux aimants placés à l'arrière de la cible (figure 23). Ces aimants augmentent la longueur du trajet du faisceau d'électrons permettant de travailler à de plus faibles pressions et ainsi d'avoir des atomes pulvérisés qui subissent moins de collisions avant d'atteindre le substrat. Ces atomes possédant une plus grande énergie cinétique peuvent ainsi diffuser sur la surface. Pour une cible circulaire, le pôle magnétique central et le pôle annulaire, crée des lignes de champ magnétique entre ces pôles. Cette géométrie induit une trajectoire cycloïdale des électrons le long de la cible qui ne vont pas pouvoir s'échapper de cette "capsule" magnétique sauf s'ils sont frappés par les atomes du gaz. Cependant l'érosion de la cible ne se fait pas de manière uniforme sur toute la cible et cette dernière se creuse selon la géométrie du champ magnétique.

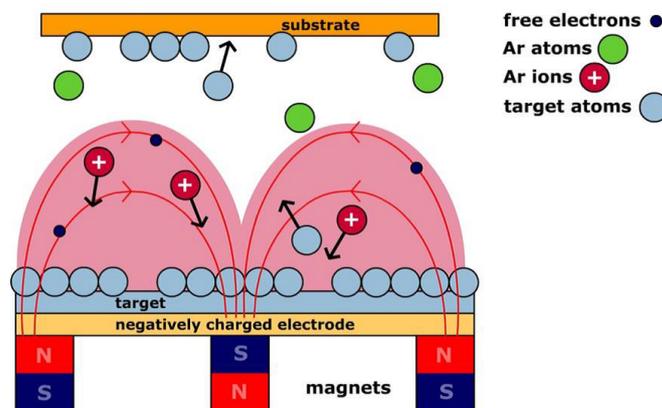


FIGURE 23. – Principe de l'effet magnétron

4.2.4. Pulvérisation en atmosphère réactive

La pulvérisation en atmosphère réactive permet de varier la composition/stœchiométrie d'un matériau ou d'obtenir un oxyde (ou nitrure, hydrure...) à partir d'une cible métallique. Dans ces travaux, du dioxygène (O_2) est introduit dans l'enceinte de la pulvérisation cathodique pour se combiner avec la matière provenant de la cible pour former une couche mince d'oxyde métallique sur le substrat. L'intensité du flux de dioxygène peut être régulée, pouvant conduire à des régimes de pulvérisation différents, comme l'explicite la figure 24.

Un régime de pulvérisation dit métallique est atteint lorsque le gaz réactif (flux faible en gaz réactif) interagit avec la matière pulvérisée de la cible métallique. Ce régime permet d'obtenir des vitesses de dépôt rapides (environ 20 nm/min).

Un régime de pulvérisation dit oxydé a lieu lorsqu'un oxyde se forme à la surface de la cible (flux élevé en gaz réactif) et agit comme étant la cible (seules les premières monocouches sont pulvérisées). Les vitesses de dépôt diminuent et la composition finale à la surface du substrat variera alors très peu. Le surplus de dioxygène va être évacué par un système de pompage.

Une zone de transition existe entre ces deux régimes.

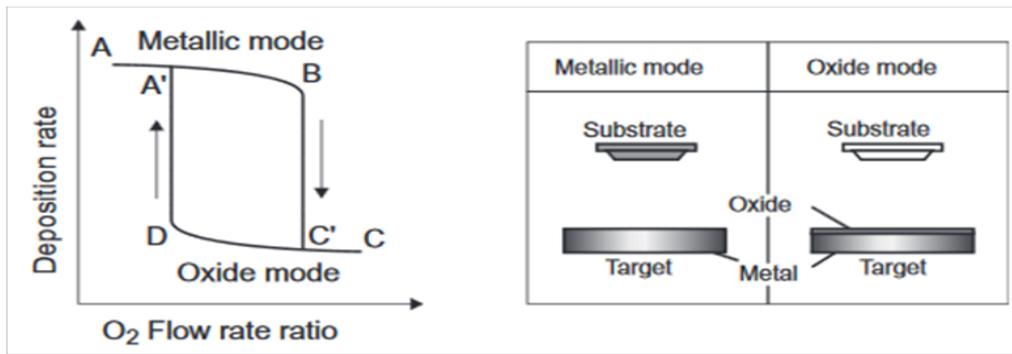


FIGURE 24. – Régimes de pulvérisation : métallique ou oxydé

La possible présence d'oxydes à la surface de la cible, l'évolution de la morphologie, l'érosion de la cible au cours des dépôts et l'accumulation d'ions implantés sont tout autant de facteurs pouvant nuire à la reproductibilité des dépôts.

Deuxième partie

Dépôt et caractérisations intrinsèques des couches minces d'oxyde de nickel

1. Réalisation des dépôts

Les dépôts des couches minces d'oxyde de nickel ont été réalisés au Centre de Ressources de l'ICMCB avec l'aide de D. Michau et L. Teule-Gay.

1.1. Appareillage

Comme introduit précédemment, les couches minces de NiO ont été déposées par pulvérisation cathodique. L'appareil utilisé est un modèle Leybold datant de 1985, qui possède une cathode de 3 pouces, de 4 emplacements pour positionner les substrats et d'un porte substrat chauffant (700°C). L'appareil possède également un générateur radio-fréquence (13,56 MHz) et un magnétron. Uniquement des dépôts à température ambiante ont été réalisés (toutefois, le plasma génère de la chaleur lorsqu'il est allumé). Les cibles ont un diamètre de 3 pouces, permettant d'obtenir une homogénéité de la surface de dépôt de 3 cm². Une atmosphère réactive a été créée par l'introduction d'un gaz de dioxygène pur à 99,999 % à l'intérieur de l'enceinte. Des cibles de nickel métallique (99,99 %) et d'oxyde de nickel (99,99 %) ont été achetées à la société Neyco. Des substrats en verre recouvert d'un film d'ITO ont été achetés à la société Solems. Ces substrats ont une résistance carrée de 30 Ω/cm² et une transmission optique supérieure à 90 %.

1.2. Protocole expérimental

Nettoyage du substrat

Deux types de substrats ont été choisis :

- verre (lame de microscope), pour les caractérisations structurales,
- verre recouvert d'une couche mince ITO, pour les caractérisations électrochimiques et optiques.

Avant chaque pulvérisation, les substrats sont nettoyés à l'éthanol puis aux vapeurs d'isopropanol.

Préparation de la cible et dépôt de la couche mince

Une fois le substrat positionné dans l'enceinte, un vide poussé de 10⁻⁷ mbar minimum est requis afin de prévenir toutes contaminations. Le protocole se déroule ensuite principalement en 3 étapes.

1^{ère} étape : la pré-pulvérisation

L'état de surface de la cible doit être le même avant le début de chaque dépôt pour s'assurer de la reproductibilité des dépôts. Il est cependant impossible d'éviter l'érosion de la cible au fur et

1. Réalisation des dépôts

à mesure des dépôts, ce qui peut engendrer des différences, mais dans ces conditions, elles sont estimées minimales entre deux dépôts,

Lors de l'étape de pré-pulvérisation, un capot (cache) est positionné entre le substrat et la cible pour éviter que la matière ne se dépose sur le substrat.

Cette étape peut varier selon la nature de la cible :

- cible de nickel métallique : la cible est réduite sous une atmosphère d'argon pendant une durée de 30 min, afin d'enlever la fine couche d'oxyde qui s'est formée au cours du dépôt précédent.
- cible d'oxyde de nickel : la cible est oxydée sous une $P(O_2)$ de 10 %, car la cible tend à se réduire lors des pulvérisations réalisées à des $P(O_2)$ faibles.

La couleur de la cible et la tension d'auto-polarisation sont les deux seuls paramètres pouvant indiquer si l'état d'origine de la cible a été retrouvé.

2^{de} étape : stabilisation du plasma

Une étape de stabilisation du plasma est réalisée aux conditions de dépôt choisies. La durée choisie pour cette étape est de 30 min.

3^{ème} étape : le dépôt de la couche mince

1.3. Les paramètres de dépôt

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des couches minces déposées par pulvérisation cathodique dépendent essentiellement des paramètres suivants :

- la nature de la cible
- la pression de travail
- la puissance
- la distance cible-substrat
- la nature du gaz réactif dans l'enceinte
- la pression partielle du gaz réactif

L'optimisation de ces paramètres est primordiale pour la croissance d'une couche mince disposant des propriétés souhaitées, mais cette étape peut s'avérer compliquée, car l'interdépendance de quelques paramètres complexifie la démarche d'optimisation systématique des couches minces qui consiste à ne varier qu'un paramètre à la fois.

Les caractéristiques recherchées pour la couche mince d'oxyde de nickel sont initialement :

- une bonne adhérence entre le substrat et la couche mince
- une stabilité chimique
- de bonnes propriétés électrochromes

Les propriétés électrochromes vont dépendre de la morphologie, de la structure et de la composition de la couche mince.

La morphologie peut être variée en jouant sur l'énergie cinétique des atomes tandis que la composition de la couche mince dépend majoritairement du flux de dioxygène introduit dans l'enceinte. Les couches minces d'oxyde de nickel déposées par pulvérisation cathodique sont souvent présentes sous la forme non-stoechiométrique [151, 152, 153, 154, 155, 156, 157].

Les paramètres de dépôt que nous avons fait varier sont présentés dans le tableau 6. La pression partielle en dioxygène définie comme $\frac{P(O_2)}{P(Ar)+P(O_2)}$ sera remplacée dans la suite du manuscrit par $P(O_2)$ pour simplifier l'écriture.

Type de cible	NiO	Ni
Puissance (W)	90	90
Pression totale (Pa)	4-6-8	4
P(O ₂) %	0-6,4-11-25	2-10
Distance cible-substrat	8	8

TABLE 6. – Récapitulatif des différents paramètres de dépôt que nous avons fait varier

Afin d'évaluer rapidement la qualité des couches minces, une caractérisation structurale par diffraction des rayons X et une caractérisation électrochimique dans une cellule à 3 électrodes, associée à des mesures optiques ont été menées.

Les premiers dépôts ont été réalisés à partir d'une cible d'oxyde de nickel.

1.4. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible d'oxyde de nickel

Les pressions totales et les P(O₂) utilisées sont 4, 6, 8 Pa et 0, 6,4, 11, 25 % respectivement.

1.4.1. Observations générales

Quelles que soient les conditions de dépôt, les couches minces adhèrent au substrat ITO. Elles ne se dégradent pas suite aux manipulations quotidiennes et ne présentent pas d'évolution visible sous atmosphère ambiante. Les couches minces ne se dégradent pas non plus lorsqu'elles sont immergées dans les divers électrolytes utilisés pour les caractérisations électrochimiques. A l'état initial, les couches minces sont légèrement marron. Cette couleur s'intensifie lorsque la P(O₂) augmente.

Pour une P(O₂) égale à 0 %, l'enceinte est uniquement composée d'une atmosphère d'argon qui entraîne lors de la pulvérisation une réduction importante de la cible d'oxyde de nickel. Entre chaque dépôt, une pré-pulvérisation est réalisée sous une atmosphère de P(O₂) égale à 10 % pendant une durée de 30 min.

La figure 25 présente l'évolution de la vitesse dépôt en fonction des conditions de dépôt. La vitesse de dépôt a été déterminée à partir de l'épaisseur des couches minces mesurée par profilométrie, pour un temps de pulvérisation de 30 min. Quelle que soit la pression totale utilisée, la vitesse de dépôt diminue brusquement entre 0 et 6,4 % de P(O₂) puis tend à se stabiliser jusqu'à 25 %. La vitesse de dépôt diminue lorsque la pression totale augmente.

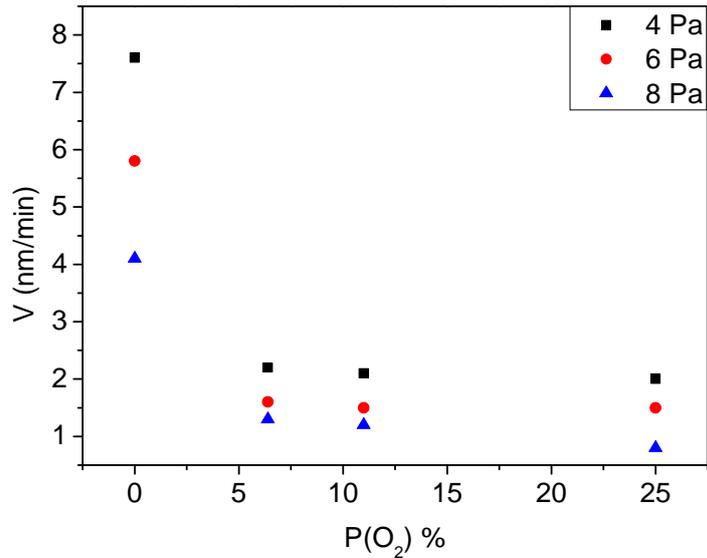


FIGURE 25. – Evolution de la vitesse de dépôt (en nm/min) en fonction des conditions utilisées pour déposer les couches minces d'oxyde de nickel

1.4.2. Caractérisation structurale

Les caractérisations structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées à l'ICMCB avec l'aide de E. Lebraud.

La figure 26 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces. Quelles que soient les conditions de dépôt, les diagrammes RX sont constitués de deux ou trois pics caractéristiques de l'oxyde de nickel, correspondant à une structure cubique face centrée dans le groupe d'espace Fm-3m. Les couches minces pulvérisées avec une pression totale de 4 Pa ont une orientation préférentielle (1 1 1). Les couches minces déposées avec 0 % de P(O₂) et avec une pression de 6 et 8 Pa ont une orientation préférentielle (2 2 0) puis (1 1 1) lorsque la P(O₂) augmente. Les couches minces pulvérisées avec une pression totale de 6 Pa ont des caractéristiques assez proches de celles déposées avec une pression totale de 8 Pa.

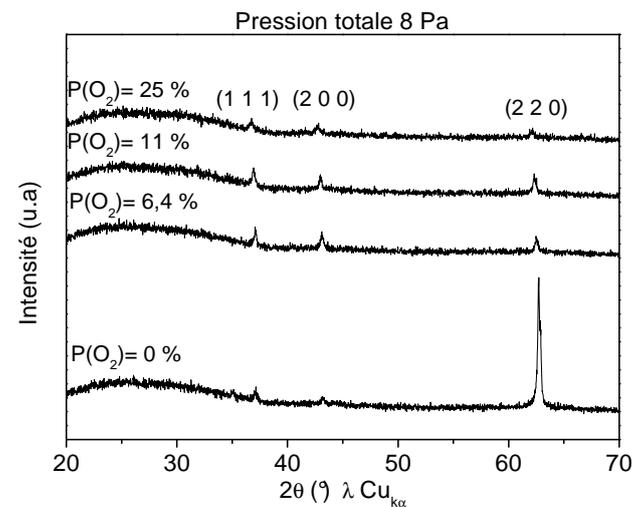
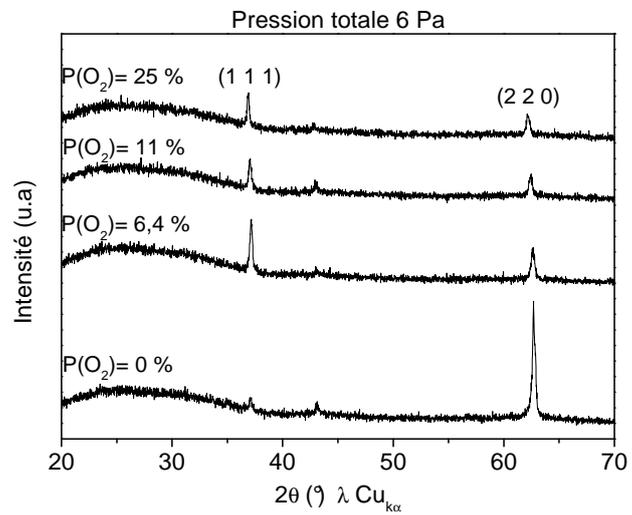
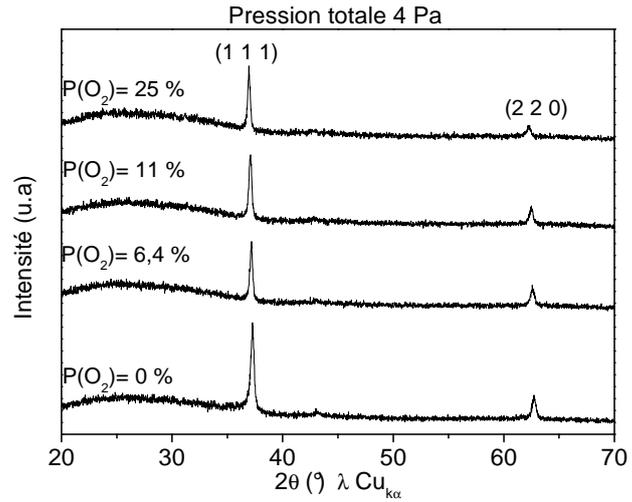


FIGURE 26. – Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces d'oxyde de nickel déposées sous une pression totale de (a) 4 Pa, (b) 6 Pa et (c) 8 Pa. Les $P(O_2)$ sont : 0, 6,4, 11 et 25 %

1. Réalisation des dépôts

Le paramètre de maille rapporté dans la littérature pour l'oxyde de nickel cubique face centré est de 4,171 Å, (fiche JCPDS 00-001-1239). La figure 27 représente l'évolution des paramètres de maille calculés en fonction des conditions de dépôt utilisées. Les paramètres de maille ont été calculés à partir de la loi de Bragg (eq 1.1) :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.1)$$

d_{hkl} la distance interréticulaire (eq 1.2), θ angle de Bragg, λ la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de diffraction.

Sachant que pour un système simple cubique, $a=b=c$.

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (1.2)$$

a_0 est la paramètre de maille.

Le 2θ de l'orientation préférentielle a été choisi pour calculer les paramètres de maille.

A une $P(O_2)$ de 0 %, le paramètre de maille est proche de 4,195 Å et augmente jusqu'à 4,225 Å pour une $P(O_2)$ de 25 %. Les paramètres de maille calculés pour les dépôts effectués à une pression totale de 4 Pa, sont inférieurs aux valeurs calculées pour des dépôts effectués à une pression totale de 6 et 8 Pa. Les paramètres de maille calculés sont supérieurs à ceux de la littérature.

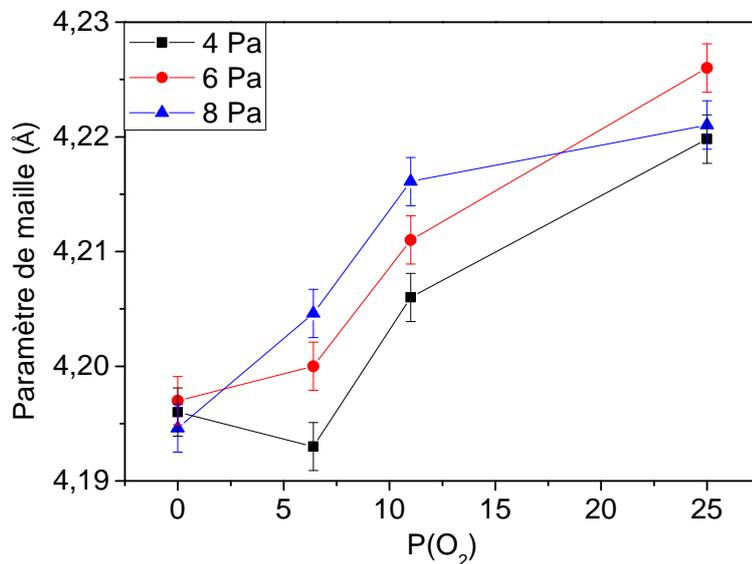


FIGURE 27. – Paramètre de maille en fonction de la pression totale des couches minces d'oxyde de nickel

Les diagrammes de diffraction des rayons X confirment que des couches minces d'oxyde de nickel, a priori non-stoechiométrique, ont été déposées à partir d'une cible d'oxyde de nickel. De plus, une atmosphère uniquement composée d'argon a également permis le dépôt de l'oxyde de nickel.

1.4.3. Caractérisations texturales

Les caractérisations texturales ont été réalisées à la plateforme PLACAMAT avec l'aide de S. Buffière.

Les clichés de microscopie à balayage des couches minces déposées à une pression totale de 4 et 8 Pa, et à une $P(O_2)$ de 0 % et 25 % sont présentés figure 28. La surface des couches minces déposées avec une $P(O_2)$ égale à 0 % ((a) et (c)) apparaît composée « d'aiguilles » avec une porosité importante alors que les couches déposées avec 25 % de $P(O_2)$ ((b) et (d)) semblent beaucoup plus denses. L'augmentation de la pression totale diminue la taille des aiguilles.

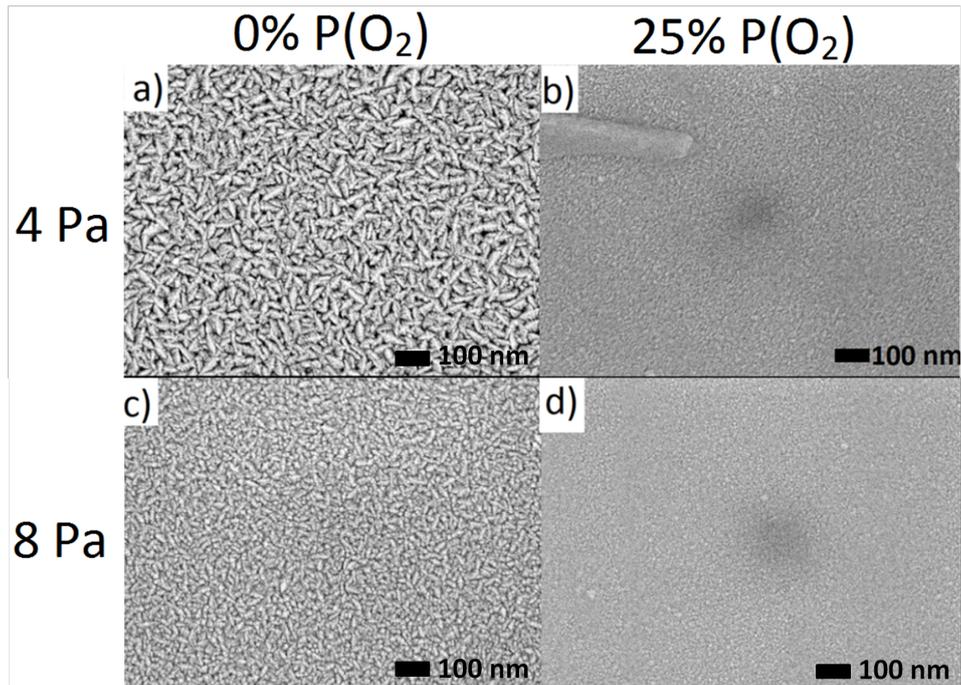


FIGURE 28. – Clichés de microscopie à balayage des couches minces de NiO déposées à : (a) 4 Pa et 0 % $P(O_2)$, (b) 4 Pa et 25 % $P(O_2)$, (c) 8 Pa et 0 % $P(O_2)$, (d) 8 Pa et 25 % $P(O_2)$

L'image MEB en coupe (figure 29) de la couche mince NiO déposée à une pression totale de 4 Pa et une $P(O_2)$ de 0 % montre une croissance colonnaire, caractéristique d'un dépôt par pulvérisation cathodique.

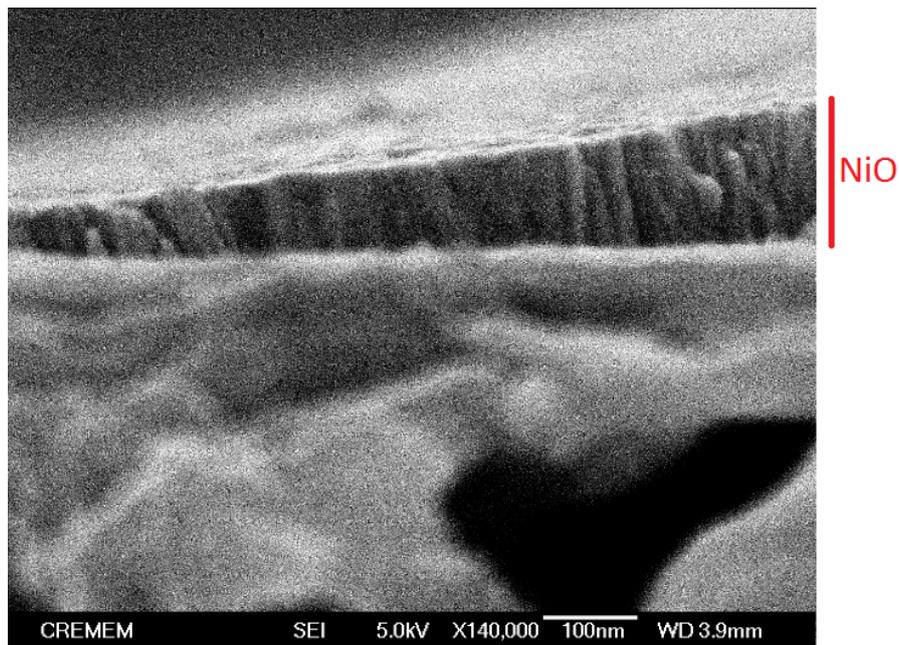


FIGURE 29. – Cliché de microscopie en balayage en coupe d'une couche mince de NiO déposée à une pression totale de 4 Pa et une $P(O_2)$ de 0 %.

Les morphologies des couches minces correspondent à celles attendues dans la zone 1 du diagramme de Thornton et Anders [149, 150].

1.4.4. Caractérisations électrochimiques et optiques

La figure 30 regroupe les voltampérogrammes des couches minces déposées avec des pressions totales (P_t) égales à 4, 6 et 8 Pa, et des $P(O_2)$ égales à 0 et 25 %. Les couches minces ont été cyclées dans une cellule à 3 électrodes avec un électrolyte basique (1 M KOH) à une vitesse de balayage de 10 mV/s et dans une fenêtre de potentiel 0 V/0,6 V.

Quelles que soient les conditions utilisées pour réaliser le dépôt, toutes les couches minces adoptent le voltampérogramme caractéristique d'un oxyde de nickel cyclé dans l'électrolyte KOH [110] avec la présence d'un pic en oxydation à 0,3-0,4 V et d'un pic en réduction vers 0,35 V révélateur d'un comportement faradique.

La couche mince d'oxyde de nickel déposée à une pression totale de 4 Pa et une $P(O_2)$ égale à 0 % présente la densité de courant la plus élevée parmi toutes les couches minces. Le voltampérogramme de la couche mince déposée avec une pression totale de 6 Pa et une $P(O_2)$ égale à 0 % a une réponse singulière quelquefois observée dans la littérature mais encore inexpliquée [107]. Pour toutes les couches minces de NiO, le changement de coloration semble confirmer l'existence de la réaction redox.

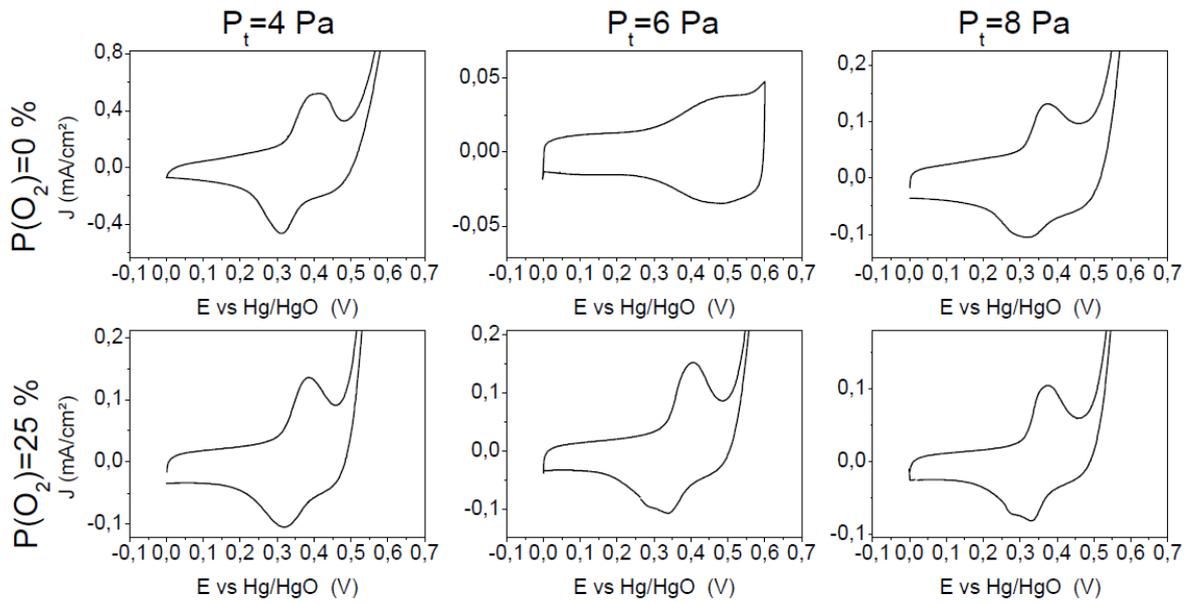


FIGURE 30. – Voltampérométries des couches minces de NiO déposées à différentes pression totale (P_t) et $P(O_2)$. Chaîne électrochimique, NiO/1M KOH/Pt vs Hg/HgO, réalisées à une vitesse de balayage de 10 mV/s entre 0 et 0,6 V

Lors du cyclage électrochimique des couches minces déposées à une pression totale de 4 Pa, des caractérisations optiques *in-situ* ont été enregistrées. La figure 31 présente l'évolution de la transmission optique en fonction du temps et montre une différence de transmission de 50 % et de 39 % entre l'état décoloré et coloré des couches minces d'oxyde de nickel déposées avec une $P(O_2)$ de 0 et 25 % respectivement.

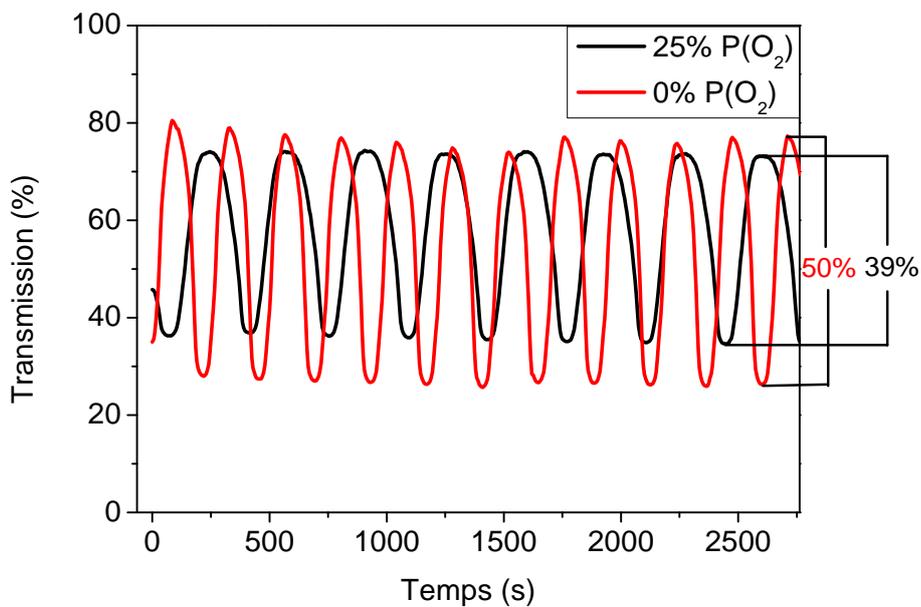


FIGURE 31. – Evolution de la transmission optique en fonction du temps enregistrée *in-situ* lors de la voltampérométrie cyclique des couches minces de NiO déposées avec une P_t de 4 Pa et une $P(O_2)$ égale à 0 % et 25 % . Chaîne électrochimique NiO/1M KOH/Pt vs Hg/HgO

Conclusion des premiers dépôts

Des couches minces d'oxyde de nickel présentant des propriétés électrochromes ont pu être déposées sur des substrats de verre-ITO. La couche mince déposée avec les paramètres suivants semble présenter les propriétés les plus intéressantes :

- Cible d'oxyde de nickel
- Pression totale = 4 Pa
- Puissance = 90 W
- Distance cible-substrat = 8 cm
- $P(\text{O}_2) = 0 \%$

Toutefois, lorsqu'un dépôt est réalisé à une $P(\text{O}_2)$ égale à 0 %, la cible se réduit fortement. Une simple oxydation de la cible ne suffit plus pour retrouver l'état initial de la cible et conduit à une mauvaise reproductibilité des dépôts. Afin de contourner ce problème, nous avons décidé de travailler avec une cible de nickel métallique.

2. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible de nickel métallique

Une cible de nickel métallique a été utilisée pour le reste de l'étude. Les paramètres offrant les meilleures propriétés dans la partie précédente ont été majoritairement conservés (pression totale de 4 Pa, puissance de 90 W, distance cible-substrat de 8 cm). La $P(O_2)$ a été limitée à 10 %, pour éviter une sollicitation trop importante des pompes pour aspirer le surplus d'oxygène.

Lors de l'étape de pré-pulvérisation, la cible de nickel métallique est réduite sous une atmosphère d'argon pendant 30 min, pour enlever la fine couche d'oxyde créée lors des dépôts précédents.

2.1. La vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la $P(O_2)$ est présentée figure 32. Trois régimes de vitesse sont observés, nommé I entre 0 et 1,5 % $P(O_2)$, II entre 1,5 et 5 % $P(O_2)$ et III entre 5 et 10 % de $P(O_2)$.

- Zone I : la vitesse de dépôt augmente jusqu'à atteindre une vitesse maximum (V_{max}) de 32 nm/min pour une $P(O_2)$ de 1,5 %. La zone I correspond au régime métallique.
- Zone II : la vitesse de dépôt décroît jusqu'à atteindre 4 nm/min pour une $P(O_2)$ de 5 %. La zone II correspond au régime de transition.
- Zone III : la vitesse de dépôt se stabilise jusqu'à une $P(O_2)$ de 10 %. La zone III correspond au régime oxydé.

En régime métallique, un oxyde de nickel va se former suite à la réaction entre les atomes de nickel pulvérisés de la cible et les atomes d'oxygène présents dans le plasma [158, 159, 160].

En régime oxydé, la vitesse de dépôt diminue suite à la formation d'une fine couche d'oxyde de nickel isolante à la surface de la cible de nickel qui va agir comme étant la cible. Les caractéristiques intrinsèques des couches minces réalisées dans les conditions de la zone III seront proches les unes des autres.

Cette évolution est comparable avec les travaux de Hollands et al. de 1968 sur les couches minces d'oxyde de tantale déposées à partir d'une cible de tantale métallique [161] et avec les travaux d'Avendano et al. de 2003 sur le dépôt de couches minces d'oxyde de nickel à partir d'une cible de nickel métallique [162].

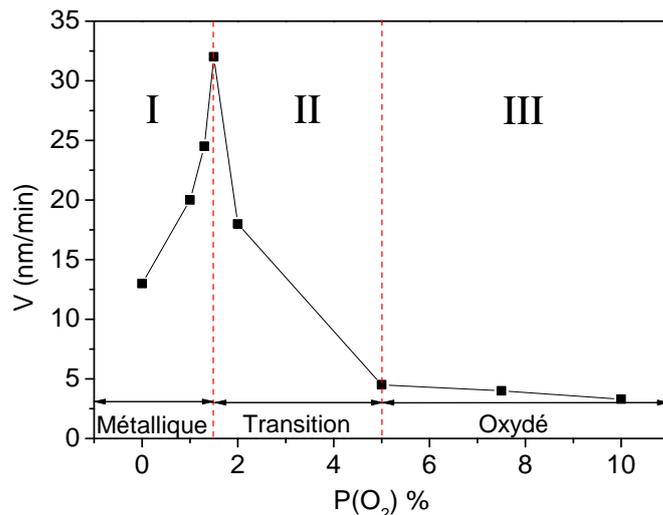


FIGURE 32. – Evolution de la vitesse de dépôt des couches minces de NiO en fonction de la $P(O_2)$

2.2. La tension d'auto-polarisation

L'évolution des valeurs de tensions d'auto-polarisation en fonction de la $P(O_2)$ est présentée figure 33. Ces valeurs sont moyennées sur plusieurs dépôts. La tension d'auto-polarisation dépend de la $P(O_2)$ et son évolution est similaire à celle de la vitesse de dépôt en fonction de la $P(O_2)$. Les 3 régimes identifiés précédemment sont retrouvés.

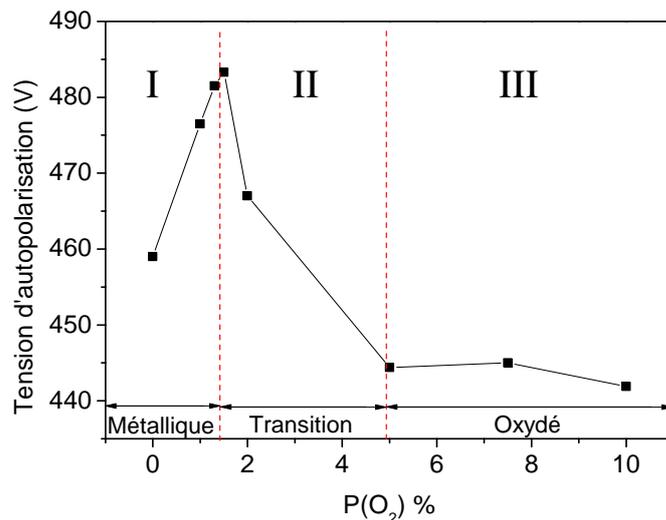


FIGURE 33. – Evolution de la tension d'auto-polarisation en fonction de la $P(O_2)$ lors des dépôts des couches minces de NiO

2.3. Caractérisations optiques

2.3.1. Aspect visuel

La figure 34 montre l'aspect visuel des couches minces dans leurs états initiaux en fonction de la $P(O_2)$. Toutes les couches minces possèdent une épaisseur de 250 nm afin de pouvoir les comparer. A une $P(O_2)$ de 1 %, une couche mince réfléchissante est déposée. Une transition nette des caractéristiques optiques apparaît à une $P(O_2)$ de 2 %, avec le dépôt d'une couche mince transparente et claire. L'élévation de la $P(O_2)$ à 10 % a conduit à une couche mince transparente et foncée. La couleur marron est caractéristique d'un oxyde de nickel non-stoechiométrique.

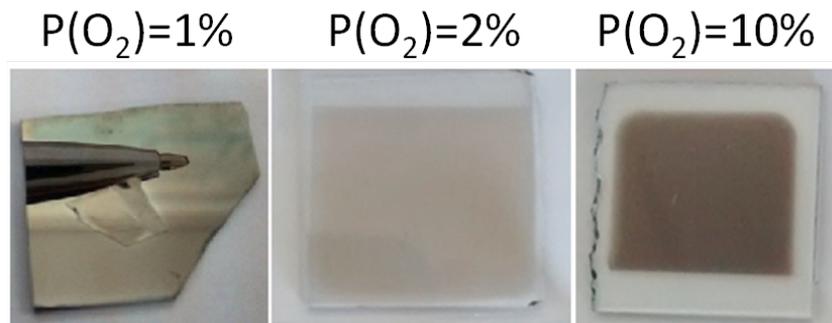


FIGURE 34. – Aspect visuel de couches minces de 250 nm d'épaisseur dans leurs états initiaux en fonction de la $P(O_2)$

2.3.2. Transmission optique

La figure 35 décrit l'évolution des spectres de transmission optique des couches minces en fonction de la $P(O_2)$.

Pour des $P(O_2)$ inférieures ou égales à 1 %, la transmission optique est nulle et les couches minces sont réfléchissantes. La transmission optique atteint un maximum de 85 % pour 2 % de $P(O_2)$ puis décroît avec l'augmentation de la pression partielle jusqu'à se stabiliser à partir de 5 % de $P(O_2)$. Entre 1 et 2 % de $P(O_2)$, une transition nette s'effectue entre un matériau réfléchissant et un matériau transparent.

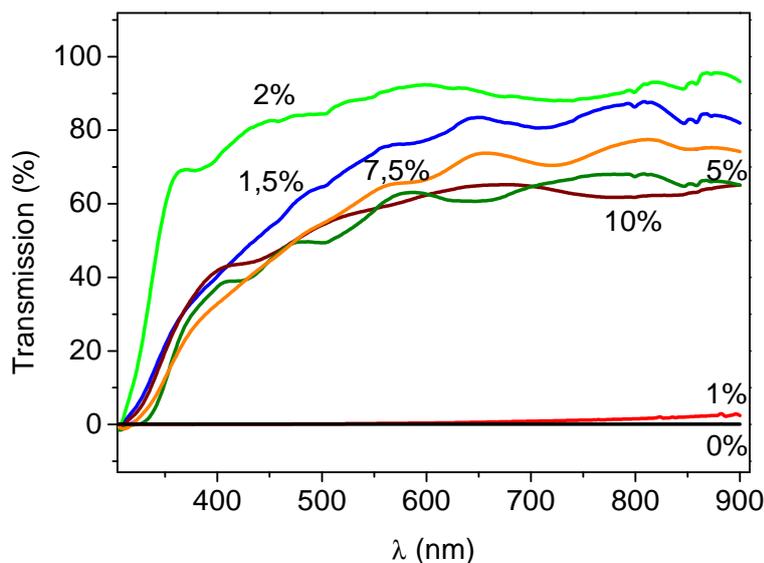


FIGURE 35. – Evolution de la transmission initiale des couches minces d'oxyde de nickel en fonction de la $P(O_2)$.

Ces observations sont en accord avec les zones I, II et III définies pour l'évolution de la vitesse de dépôt et la tension d'auto-polarisation en fonction de la $P(O_2)$.

2.4. Caractérisations structurale et texturale

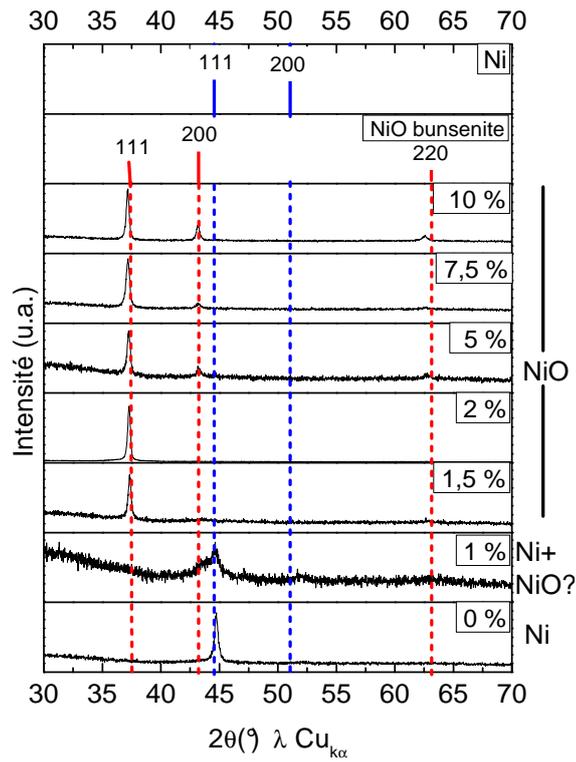
2.4.1. Caractérisation structurale

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X (figure 36) met en évidence des modifications structurales lors de l'augmentation de la $P(O_2)$.

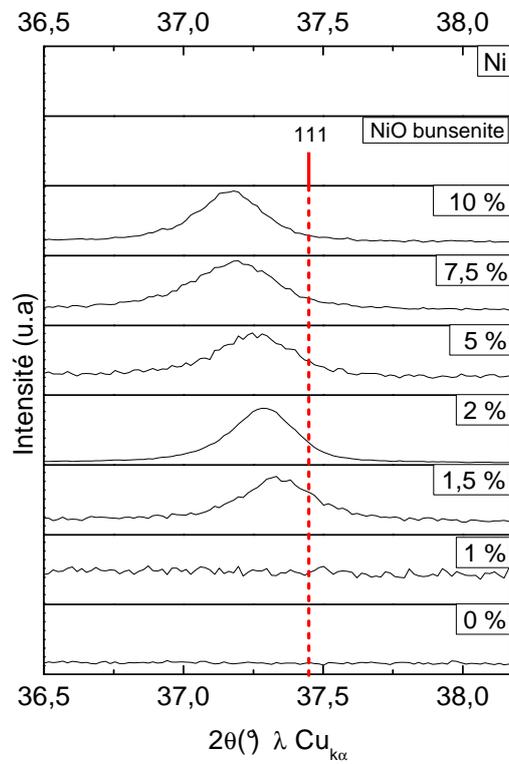
A une $P(O_2)$ de 0 %, le diagramme est constitué d'une seule raie à $2\theta=44,6^\circ$, qui coïncide avec la raie (1 1 1) du nickel métallique (groupe d'espace Fm-3m). La raie (1 1 1) s'élargit et un petit épaulement apparaît à $2\theta=43,47^\circ$ à une $P(O_2)$ de 1 %. A une $P(O_2)$ de 1,5 %, la raie observée à $2\theta=37,4^\circ$ correspond à la raie (1 1 1) d'un oxyde de nickel. A partir d'une $P(O_2)$ de 5 %, les raies (2 0 0) et (2 2 0) sont présentes.

Le diagramme de rayons X de la couche mince déposée à une $P(O_2)$ de 1 %, indique que la couche mince commence à perdre son caractère métallique au profit de l'oxyde de nickel (groupe d'espace Fm-3m), lequel se dépose dès une $P(O_2)$ de 1,5 %. L'épaulement observé à $2\theta=43,47^\circ$ pour la couche mince déposée à une $P(O_2)$ de 1 % correspondrait alors à la raie (2 0 0) d'un oxyde de nickel.

La figure 36b est un grossissement de la zone angulaire $36,5^\circ$ - $38,2^\circ$. Le pic se déplace vers les 2θ les plus petits lorsque la $P(O_2)$ augmente. Le tableau 7 et la figure 37 montrent une augmentation du paramètre de maille lorsque la $P(O_2)$ augmente. Cette augmentation n'est pas linéaire avec la $P(O_2)$ et devient moins prononcée à partir d'une $P(O_2)$ de 5 %.



(a)



(b)

FIGURE 36. – (a) Evolution des diffractogrammes de rayons x des couches minces de Ni et de NiO en fonction de la $P(O_2)$ et (b) agrandissement du domaine angulaire $36,5^\circ$ - $38,2^\circ$.

2. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible de nickel métallique

L'augmentation du paramètre de maille est souvent traduit dans la littérature par une expansion de la maille [107, 153, 157, 163]. Toutefois cette tendance est en désaccord avec une augmentation de la quantité de Ni³⁺ en considérant un effet uniquement stérique et les rayons ioniques ($r_{\text{Ni}^{3+}}=60 \text{ pm} < r_{\text{Ni}^{2+}}=70 \text{ pm}$ [164]).

La taille des cristallites, calculée à l'aide de la formule de Scherrer est proche de 30 nm pour l'ensemble des P(O₂) (tableau 7).

Formule de Scherrer (eq 2.1) :

$$C_s = \frac{0,94 * \lambda}{\tau * \cos\theta} \quad (2.1)$$

λ , la longueur d'onde des rayons X, 2θ , la position du pic et τ la largeur du pic à mi-hauteur.

	P(O ₂) %	2 θ (°) (1 1 1)	Taille des cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)
Ni	0	44,702	25,8	3,508 (2)
	1	44,577	13,8	3,517 (2)
NiO	1,5	37,337	36,6	4,171 (2)
	2	37,287	31,0	4,177 (2)
	5	37,253	37,1	4,181 (2)
	7,5	37,192	25,0	4,187 (2)
	10	37,175	32,1	4,189 (2)

TABLE 7. – Position 2θ , taille des cristallites et paramètre de maille des couches minces de Ni et de NiO en fonction de la P(O₂).

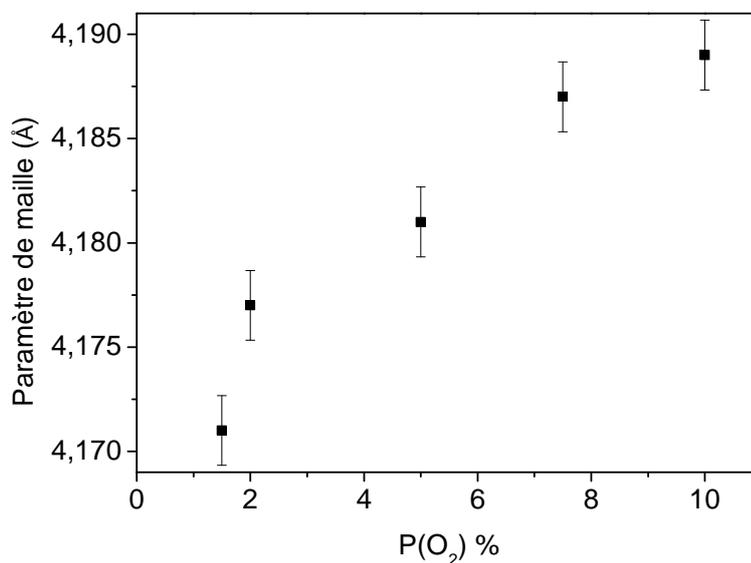


FIGURE 37. – Evolution du paramètre de maille des couches minces de NiO en fonction de la P(O₂)

2.4.2. Caractérisation texturale

Les clichés de microscopie électronique à balayage et de microscopie électronique à transmission ont été réalisées à la plateforme PLACAMAT avec l'aide de S. Buffière.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des couches minces d'oxyde de nickel déposées avec 2 (NiO-2%) et 10 % (NiO-10%) de P(O₂) et avec une épaisseur de 250 nm est présentée figure 38. Le choix des couches minces s'est porté sur NiO-2% et NiO-10%, car l'une correspond à la zone de transition II et l'autre à la zone oxydé III respectivement (voir figure 32).

La figure 38 montre les clichés réalisés au MEB haute résolution. La couche mince NiO-2% a une morphologie de surface composée de grains et d'agglomérats de grains de plusieurs centaines de nanomètres alors que la couche mince NiO-10% a une morphologie de surface très dense avec des grains possédant des diamètres très inférieurs à ceux de la couche mince NiO-2%. La couche mince NiO-2% semble plus poreuse et sa morphologie correspond à celle attendue dans la zone 1 du diagramme de Thorton.

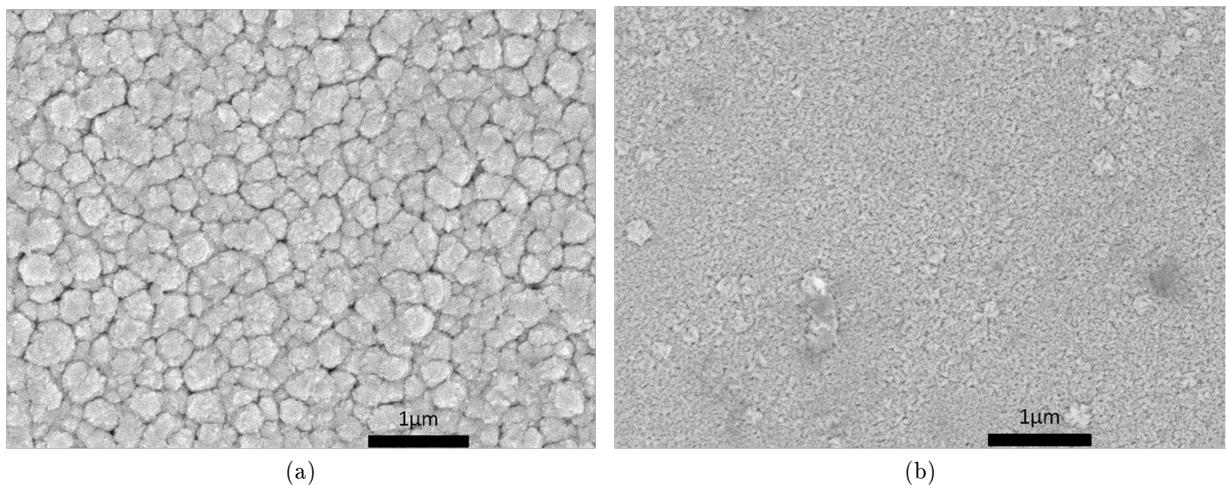


FIGURE 38. – Images de microscopie électronique à balayage des couches minces (a) NiO-2% et (b) NiO-10%

Microscopie électronique à transmission (TEM)

Pour réaliser les images de microscopie électronique à transmission, les couches minces ont été grattées à l'aide d'un objet tranchant afin de récupérer des copeaux qui sont ensuite récupérés dans de l'éthanol sur une grille de cuivre servant de support.

Les images TEM (figure 39) montrent pour les deux couches minces une croissance colonnaire, typique des dépôts par pulvérisation cathodique. Les colonnes sont plus compactes pour la couche mince NiO-10 %, ce qui concorde avec une morphologie plus dense observée au MEB. L'image TEM de la couche mince NiO-2% montre des colonnes plus friables.

2. Couches minces de NiO déposées à partir d'une cible de nickel métallique

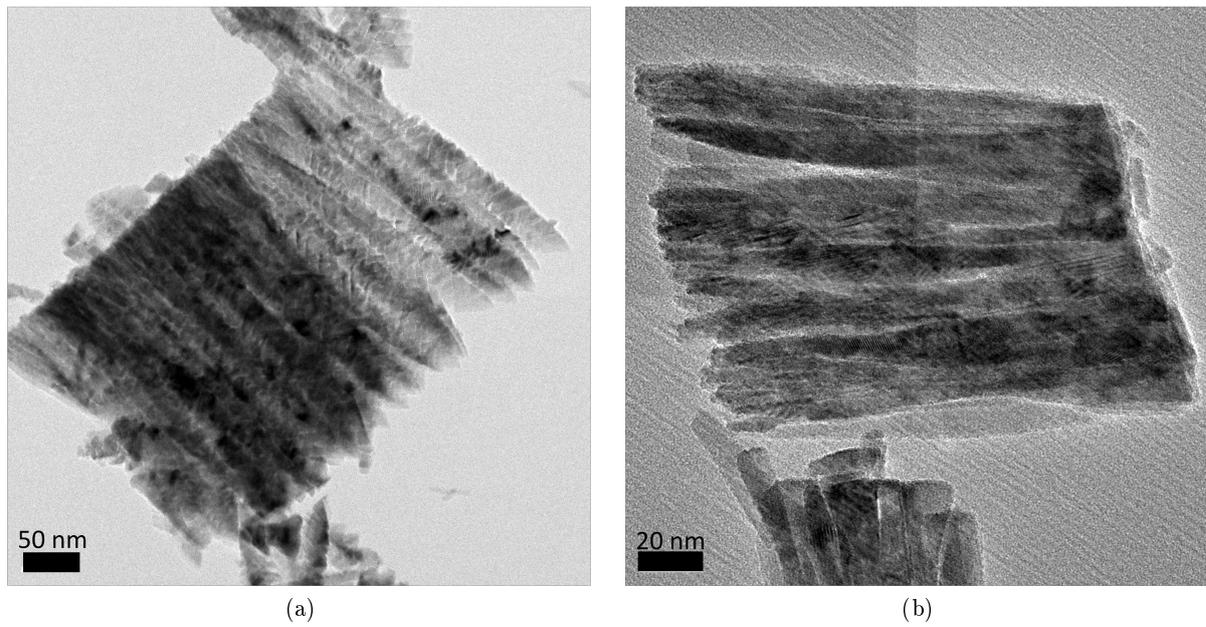


FIGURE 39. – Images de microscopie électronique à transmission des couches minces (a) NiO-2% et (b) NiO-10%

3. Estimation de la stoechiométrie des couches minces

La stoechiométrie et la quantité de Ni^{3+} présents dans les couches minces d'oxyde de nickel ont été déterminées par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et par spectroscopie de décharge lumineuse (GDOES).

3.1. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

Les mesures XPS ont été effectuées à la plateforme PLACAMAT avec l'aide de C. Labrugère. La technique a été expliquée dans l'annexe 2.

3.1.1. Spectre global (Survey)

Les cinq couches minces suivantes ont été analysées :

- Ni-0%
- NiO-2%
- NiO-5%
- NiO-7,5%
- NiO-10%

Le "survey" de la couche mince NiO-5% présenté figure 40a correspond à l'intensité des photoélectrons (nombre d'électrons émis) en fonction de l'énergie de liaison entre 0 à 1150 eV, avec une résolution de 1 eV par point. Plusieurs niveaux de décapages ont été enregistrés de 0 à 2400 secondes avec une érosion de la couche mince de 0,2 nm par seconde, soit au total une épaisseur érodée de 480 nm.

Le pic lié au carbone à environ 280 eV devient négligeable après 30 secondes d'érosion (i.e 6 nm). L'estimation de la contamination du carbone varie de 11 % pour la couche mince NiO-2% à moins de 4 % pour la couche mince NiO-10 %.

Les spectres dans la zone du nickel (entre 850 eV et 890 eV) et de l'oxygène (entre 530 et 540 eV) ont été plus particulièrement étudiés (figure 40 (b, c)). L'évolution des pics positionnés à 856 et 862 eV sur le spectre XPS du nickel et ceux situés à 531,5 et 533,5 eV sur le spectre XPS de l'oxygène, entre le survey réalisé à 0 secondes et celui à 30 secondes s'explique par une composition de surface beaucoup plus riche en carbone et en oxygène due à l'atmosphère ambiante. Les spectres XPS de l'oxygène montrent une importante évolution de la forme des pics vers 2400 secondes indiquant que le substrat a été atteint. L'étude s'est alors focalisée sur un temps d'érosion de 300 secondes soit une profondeur de 60 nm.

3. Estimation de la stoechiométrie des couches minces

Un deuxième enregistrement avec une meilleure résolution a été effectué dans les zones du nickel et de l'oxygène avec une résolution de 0,2 eV par point.

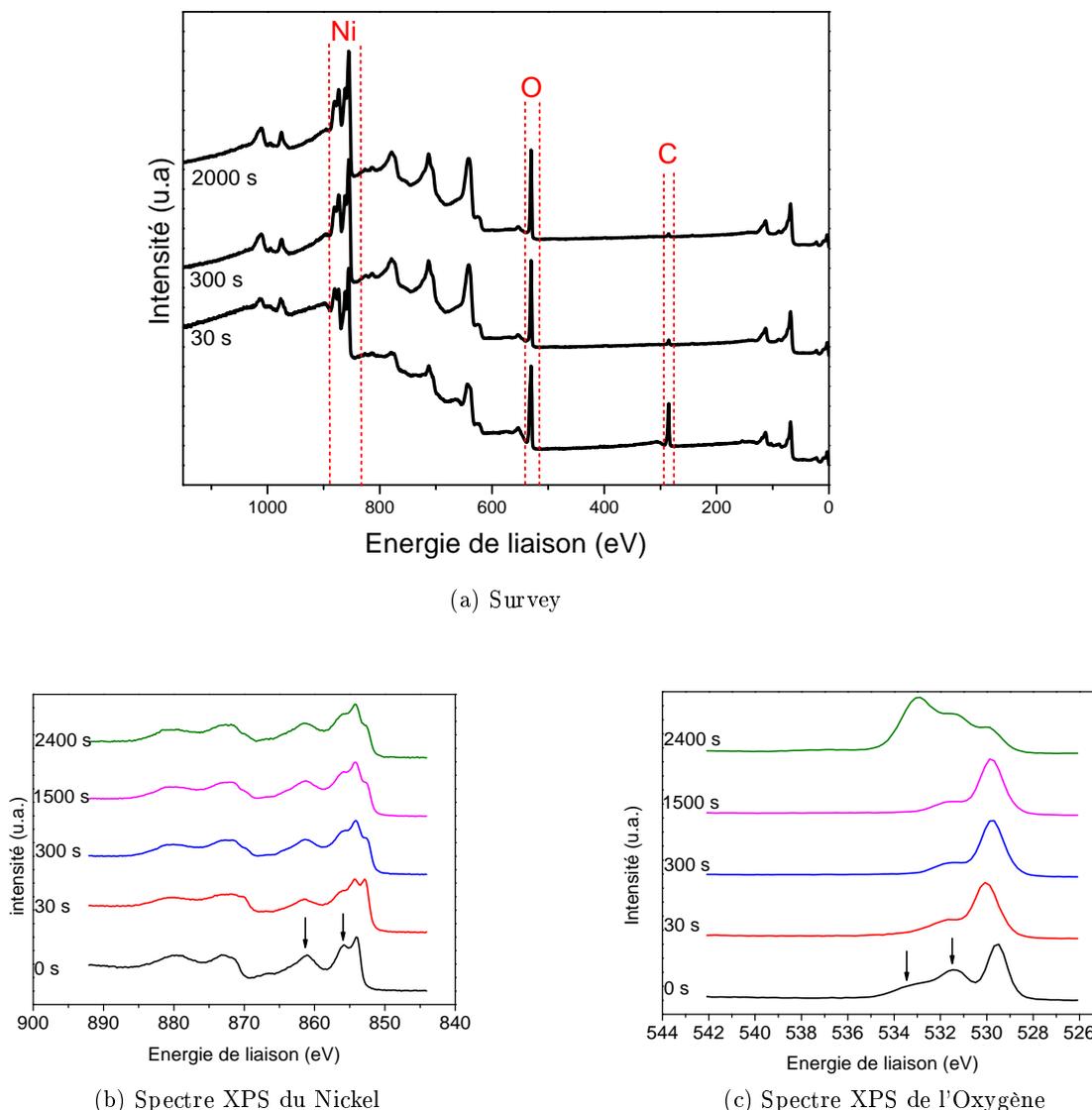


FIGURE 40. – (a) Survey de la couche mince NiO-5%, à 3 niveaux de profondeur, 30 (i.e. 6 nm), 300 (i.e. 60 nm) et 2000 secondes (i.e. 400 nm) d'érosion, (b) spectre XPS du nickel et (c) de l'oxygène sur plusieurs niveaux de profondeur

3.1.2. Etude des spectres XPS du nickel et de l'oxygène

La figure 41 montre l'évolution des spectres XPS des couches minces NiO-x% en fonction de la $P(O_2)$.

Les spectres XPS de l'élément nickel présentent une évolution progressive des pics en fonction de la $P(O_2)$ (figure 41a). Quatre pics peuvent être grossièrement positionnés à 852,7 eV (pic 1), 854,1 eV (pic 2), 854,7 eV (pic 3) et 856,4 eV (pic 4).

Le spectre XPS de la couche mince Ni-0% est constitué essentiellement du pic 1. Lorsque la $P(O_2)$ augmente, le pic 2 apparaît et l'intensité du 1^{er} pic diminue puis disparaît au profit du

pic 3 de forte intensité dans le spectre XPS de la couche mince NiO-10 %. L'intensité du pic 4 semble augmenter quand la P(O₂) augmente.

Les spectres XPS de l'élément oxygène présentent peu d'évolution en fonction de la P(O₂) (figure 41b). Ils peuvent être décrits à partir de deux pics localisés vers 530 eV et 531,5 eV.

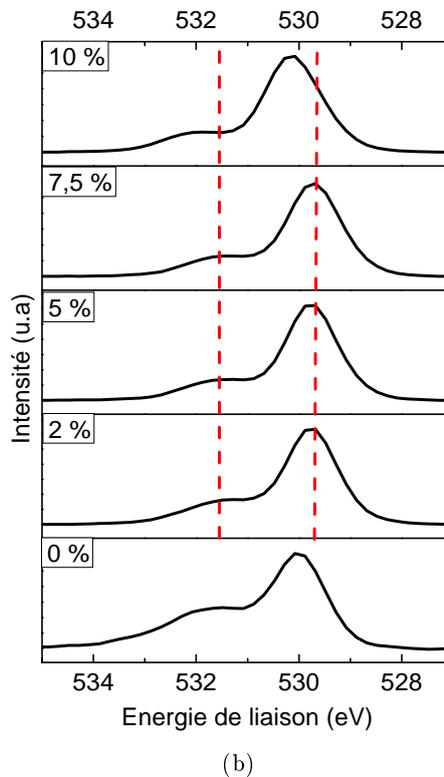
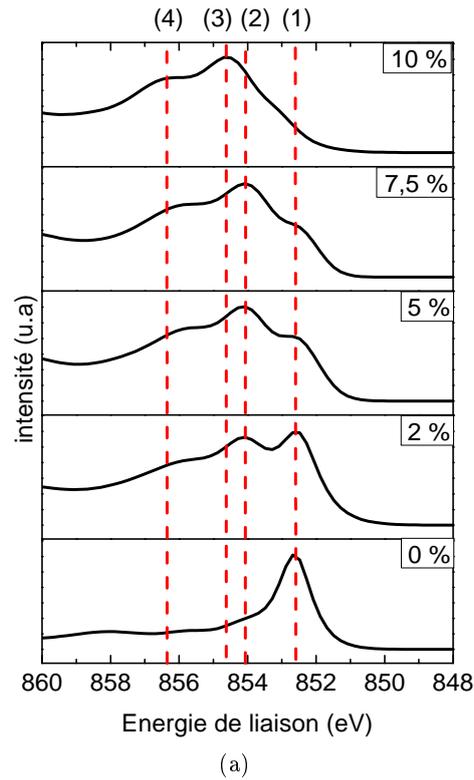


FIGURE 41. – Evolution des spectres XPS, (a) du nickel (848-860 eV), (b) de l'oxygène (529-539 eV) des couches minces NiO-x% en fonction de la $P(O_2)$ à une profondeur de 60 nm

Pour des soucis de clarté, uniquement les déconvolutions des spectres XPS des couches minces

Ni-0%, NiO-2% et NiO-10% sont présentées.

Afin d'estimer la stoechiométrie des couches minces, les spectres XPS du nickel et de l'oxygène ont été déconvolués en 4 pics pour l'élément nickel entre 848-860 eV et 2 pics pour l'élément oxygène entre 527-535 eV.

3.1.3. Déconvolution des spectres XPS

Le traitement des spectres a été réalisé à l'aide du logiciel AVANTAGE. L'objectif a été de reproduire le spectre expérimental à l'aide d'une combinaison de plusieurs pics, tout en respectant quelques règles, telles que l'harmonie des largeurs à mi-hauteur ou la position des pics. Une ligne de base a été tracée pour chaque spectre avant chaque traitement de données.

Pour les spectres XPS du nickel, l'étude s'est principalement focalisée sur les pics Ni2p_{3/2} (850 eV à 861 eV). Les deux pics principaux ont été décomposés en 4 pics. Pour les spectres XPS de l'oxygène, l'étude s'est portée sur les pics O1s qui ont été déconvolués en 2 pics.

Les positions des pics, associées à leurs largeurs à mi-hauteur sont répertoriées dans le tableau 8. La position des pics se situe légèrement vers les plus faibles énergies de liaison pour la couche mince Ni-0% en comparaison aux deux autres dépôts réalisés à des P(O₂) supérieures. Il est souvent admis qu'une énergie de liaison plus élevée est caractéristique d'un élément possédant un degré d'oxydation plus élevé.

a)	Position des pics (eV)			b)	FWHM (eV)		
	Ni-0%	NiO-2%	NiO-10%		Ni-0%	NiO-2%	NiO-10%
(1) Ni2p _{3/2}	852,7	852,9	852,9	(1) Ni2p _{3/2}	1,2	1,3	1,4
(2) Ni2p _{3/2}	854,1	854,4	854,4	(2) Ni2p _{3/2}	1,7	1,6	1,6
(3) Ni2p _{3/2}	855,8	856,2	856,2	(3) Ni2p _{3/2}	3,4	2,9	2,7
(4) Ni2p _{3/2}	858,5	858,4	858,4	(4) Ni2p _{3/2}	3,0	3,4	3,4
(1) O1s	529,9	530,6	530,1	(1) O1s	1,2	1,2	1,3
(2) O1s	531,7	531,5	532,0	(2) O1s	2,1	1,7	1,5

TABLE 8. – (a) Positions des pics et (b) leurs largeurs à mi-hauteur utilisées pour reproduire les spectres XPS expérimentaux des couches minces NiO-x%

La figure 42 présente la déconvolution des spectres XPS du nickel et de l'oxygène correspondant aux paramètres présentés dans le tableau 8.

3. Estimation de la stoechiométrie des couches minces

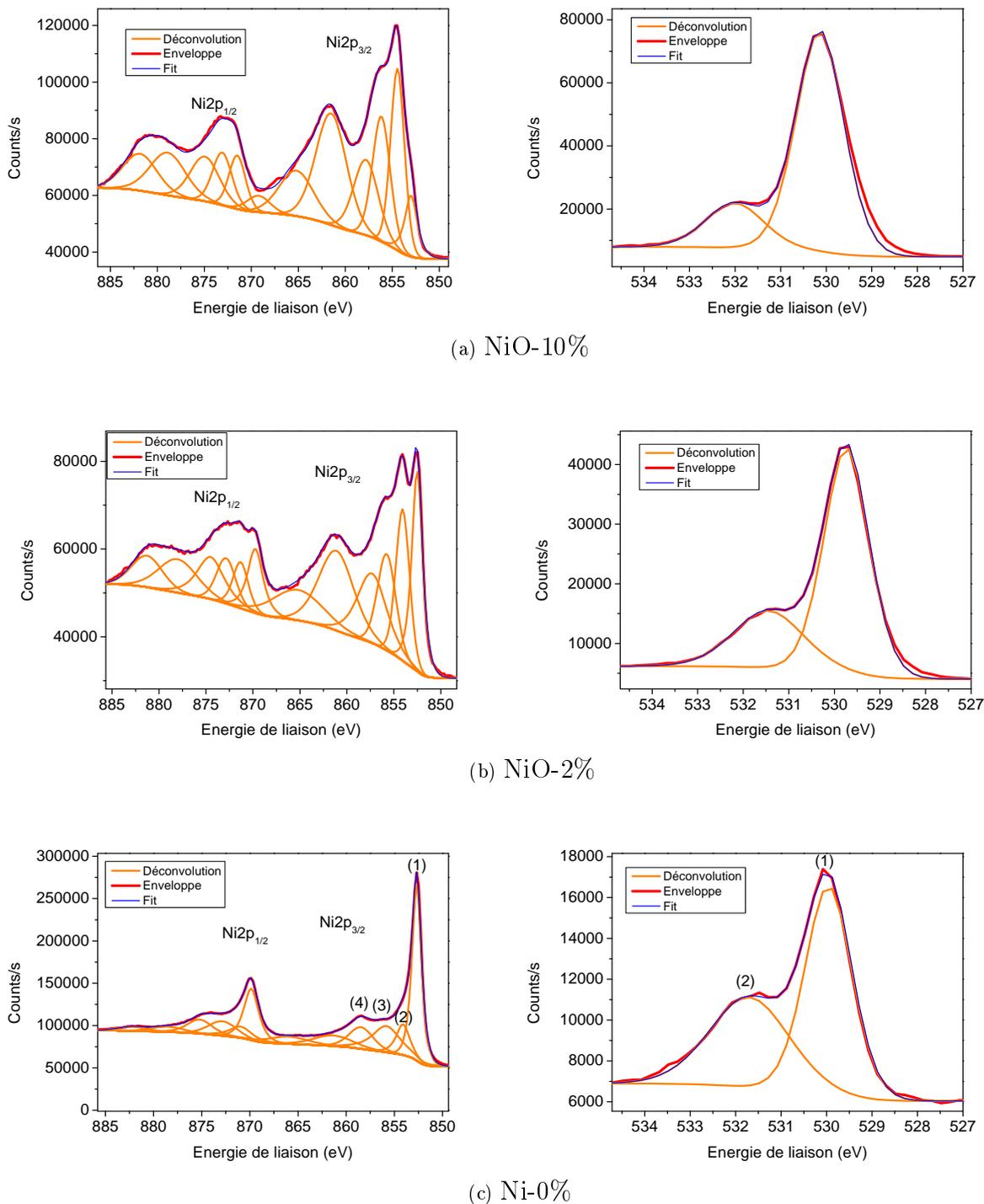


FIGURE 42. – Evolution des spectres XPS des éléments nickel (à gauche) et oxygène (à droite) des couches minces en fonction de la $P(O_2)$. (a) NiO-10%, (b) NiO-2%, (c) Ni-0%. Profondeur d'érosion de 300 secondes (i.e. 60 nm).

Pourcentage atomique de chaque élément

L'évolution de chaque pic en fonction de la $P(O_2)$ a été suivie en mesurant l'aire sous chaque pic et à l'aide des facteurs de sensibilité de chaque élément. Ainsi, il a été possible de remonter au pourcentage atomique de chaque élément dans les couches minces NiO-x% (tableau 9).

Les facteurs de sensibilité sont : $SF=14,61$ pour $Ni2p_{3/2}$ et $SF=2,93$ pour $O1s$.

Pour chaque élément, le ratio du pourcentage atomique d'un pic sur le pourcentage atomique total de l'élément (à titre d'exemple pour Ni : $43,5/86,2=0,5$) a été calculé et présenté figure 43.

Pour la couche mince Ni-0%, le ratio atomique du premier pic de l'élément nickel est supérieur aux ratios des 3 autres pics. Pour les couches minces NiO-2% et NiO-10%, les ratios atomiques des pics (2) et (3) sont supérieurs aux deux autres et le ratio atomique du pic 1 a considérablement diminué par rapport à celui de la couche mince Ni-0%. Dans ses travaux, le pic 1 peut être majoritairement attribué au Ni⁰, alors que les pics 2 et 3 peuvent être assimilés au Ni²⁺ et Ni³⁺, mais sans une réelle distinction comme l'explique Uhlenbrock et al. dans ses travaux publiés en 1992 [165]. La littérature rapporte aussi que le pic (3) Ni2p_{3/2} est associé au cation Ni³⁺ [166].

Pour l'élément oxygène, le ratio atomique du pic 1 est toujours supérieur au ratio atomique du pic 2, indépendamment de la P(O₂) utilisée. Cependant, la différence de ratio atomique entre les pics 1 et 2 est moins importante dans le cas de la couche mince Ni-0% que pour les deux autres cas. La littérature rapporte que le pic(1) de l'oxygène est globalement associé au NiO et que le second pic, peut illustrer la présence de OH⁻, mais également confirmer la présence de Ni³⁺, [166, 167, 168].

Le pourcentage atomique du nickel et de l'oxygène a été déterminé à partir de la somme des pourcentages atomiques des 4 pics du nickel et des 2 pics de l'oxygène respectivement.

Des pourcentages atomiques de 86,2 % de nickel et 13,8 % d'oxygène ont été calculés pour la couche mince Ni-0%. La présence d'oxygène est significative de la formation d'une couche d'oxyde en surface. 49,1 % de pourcentage atomique de nickel et 50,9 % de pourcentage atomique d'oxygène ont été calculés pour la couche mince NiO-2%, correspondant à une couche mince proche de la stoechiométrie (Ni/O \simeq 1). Enfin un pourcentage atomique de 55,1 % d'oxygène et de 44,9 % de nickel ont été calculés pour la couche mince NiO-10%.

	aire (cps)			% atomique		
	Ni-0 %	NiO-2 %	NiO-10 %	Ni-0 %	NiO-2 %	NiO-10 %
(1) Ni2p _{3/2}	287333	67219	45892	43,5	9,7	6,1
(2) Ni2p _{3/2}	72094	82859	98217	10,9	12,0	13,0
(3) Ni2p _{3/2}	125781	130134	134244	19,1	18,8	17,8
(4) Ni2p _{3/2}	83611	59478	59925	12,7	8,6	8,0
(1) O1s	13506	68245	85765	8,0	38,3	44,1
(2) O1s	9787	22395	21278	5,8	12,6	11,0
(1)+(2)+(3)+(4)= % atomique Ni				86,2	49,1	44,9
(1)+(2)= % atomique O				13,8	50,9	55,1

TABLE 9. – Tableau des aires ainsi que des pourcentages atomiques des couches minces Ni-0%, NiO-2% et NiO-10 %

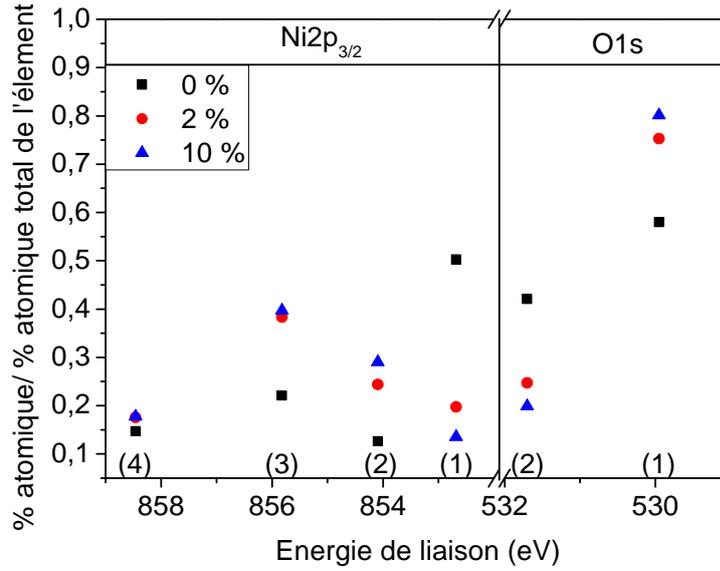


FIGURE 43. – Ratio du pourcentage atomique d'un pic (i) sur le pourcentage atomique total de l'élément. Position des pics du nickel, (1) 852,7 eV, (2) 854,1 eV, (3) 855,8 eV, (4) 858,5 eV ; Position des pics de l'oxygène, (1) 530,0 eV, (2) 531,7 eV.

Les pourcentages atomiques des éléments présents dans les couches minces NiO-5% et NiO-7,5 %, ont également été calculés (tableau 10) et présentés dans la figure 44. Les pourcentages calculés s'inscrivent parfaitement dans la tendance observée entre les couches minces Ni-0%, NiO-2% et NiO-10%. Les compositions des couches minces NiO-7,5% (Ni_{0,77}O) et NiO-10% (Ni_{0,81}O) sont assez proches pour confirmer qu'une fine couche d'oxyde de nickel s'est formée à la surface de la cible.

% P(O ₂)	% at. Ni	% at. O	stoechiométrie	NiO	% ratio $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}+Ni^{3+}}$
0	86,2	13,8	Ni	X	X
2	49,1	50,9	$Ni_{0,89}^{2+}Ni_{0,07}^{3+}O^{2-}$	Ni _{0,96} O	7,3
5	47,1	52,9	$Ni_{0,68}^{2+}Ni_{0,21}^{3+}O^{2-}$	Ni _{0,89} O	23,5
7,5	43,8	56,2	$Ni_{0,33}^{2+}Ni_{0,44}^{3+}O^{2-}$	Ni _{0,77} O	57
10	44,9	55,1	$Ni_{0,43}^{2+}Ni_{0,38}^{3+}O^{2-}$	Ni _{0,81} O	47

TABLE 10. – Pourcentage atomique de nickel et d'oxygène présent dans les couches minces d'oxyde de nickel et les stoechiométries associées

La stoechiométrie peut être calculée selon les calculs suivant :

$$Ni_x^{2+}Ni_y^{3+}O_z^{2-}$$

z=1

exemple de calcul pour NiO-10% :

$$\frac{44,9}{55,1} = 0,81$$

$$x + y = 0,81$$

et

$$z = 1$$

$$2x + 3y - 2 = 0$$

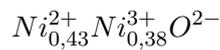
donc

$$2(0,81 - y) + 3y - 2 = 0$$

$$y = 2 - 1,62 = 0,38$$

$$x = 0,81 - y = 0,81 - 0,38 = 0,43$$

la formule s'écrit :



Les formules calculées dans le tableau 10, montrent qu'à partir de 7,5 % de P(O₂), la quantité initiale Ni³⁺ dans la couche mince est quasi égale à la quantité de Ni²⁺. La couche mince NiO-2% a une formule quasi-stoechiométrique (Ni_{1,96}O), ne présentant que 7,3 % de Ni³⁺.

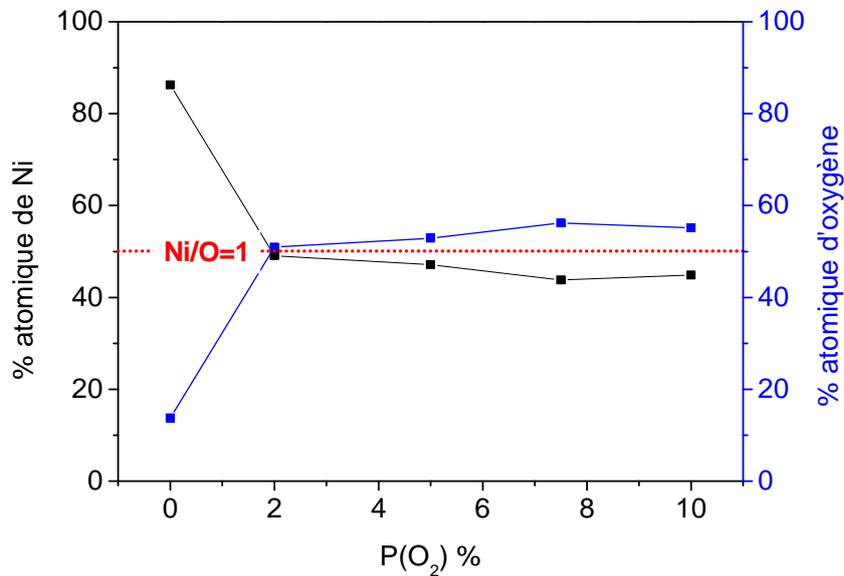


FIGURE 44. – Pourcentage atomique du nickel et de l'oxygène présents dans les couches minces NiO-x%

3.2. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

La caractérisation par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été réalisée à la plateforme PLACAMAT avec l'aide de S. Buffière. La technique a été expliquée dans l'annexe

3. Estimation de la stoechiométrie des couches minces

2.

Les spectres EELS ont été mesurés sur les couches minces NiO-2% et NiO-10%, une référence de Ni^{2+} (poudre verte de NiO provenant de chez Aldrich), et une référence de Ni^{3+} (poudre noire de LiNiO_2). Les références ont servi à la calibration de la quantité de Ni^{3+} dans les couches minces. Les figures 45 et 46 représentent l'intensité des pics en fonction de la perte d'énergie des électrons. La position d'un pic est caractéristique d'un élément chimique. En l'occurrence, les pics correspondant à l'élément nickel se situent entre 840 eV et 870 eV et ceux correspondant à l'oxygène se situent entre 520 eV et 580 eV.

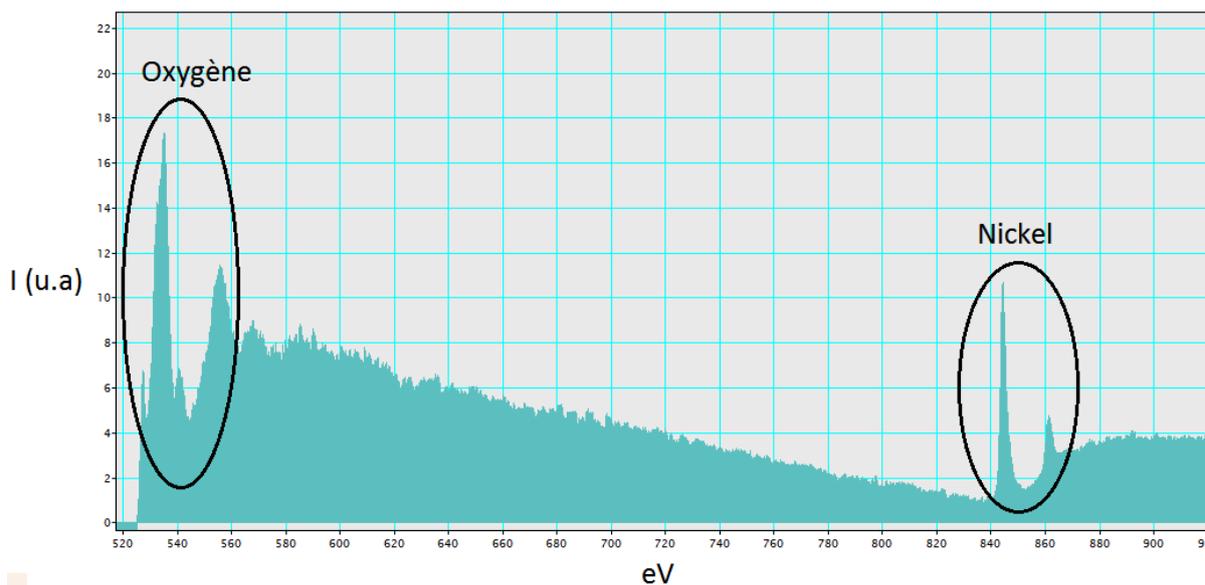


FIGURE 45. – Spectre global EELS

Pour déterminer la stoechiométrie des couches minces, le rapport des aires sous les pics NiL_3 et NiL_2 a été calculé sur un minimum de 3 zones de l'échantillon.

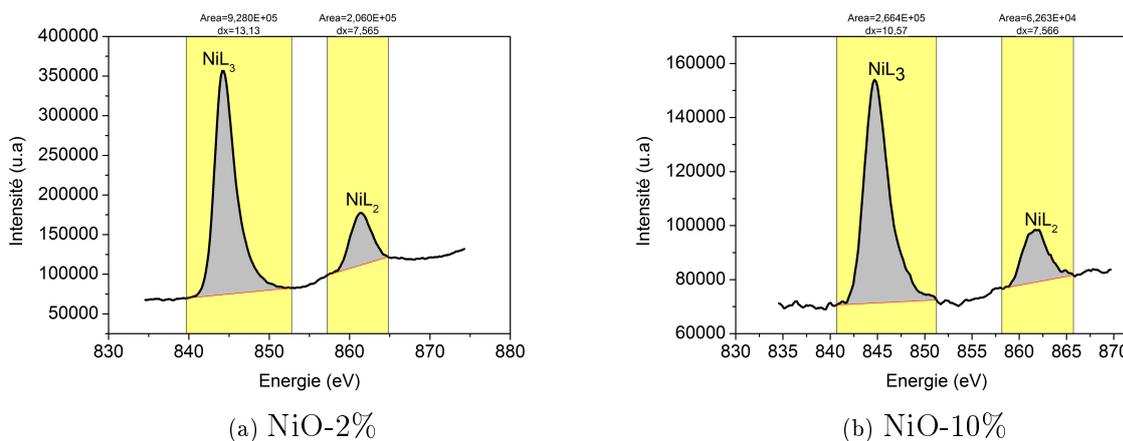


FIGURE 46. – Spectre EELS de la couche mince de (a) NiO-2% et (b) NiO-10%

Le tableau 11 compare le rapport des aires pour chaque échantillon et les stoechiométries associées. Les ratios $\frac{N_{i^{3+}}}{N_{i^{2+}} + N_{i^{3+}}}$ indiquent des pourcentages de $16\% \pm 5\%$ pour la couche mince NiO-2% et de $36\% \pm 5\%$ pour la couche mince NiO-10%. Ces valeurs adoptent la même tendance

que celles obtenus précédemment par XPS, pour lesquelles, des valeurs de 7,3 % et 46 % avaient été trouvées pour NiO-2% et NiO-10% respectivement.

	NiL ₃ /NiL ₂	% Ni ²⁺	stoechiométrie	% ratio $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}+Ni^{3+}}$
Poudre NiO Verte	4,77	100	NiO	0
Poudre LiNiO₂	3,63	0	<i>LiNiO₂</i>	100
NiO-2 %	4,52	78	$Ni_{0,78}^{2+}Ni_{0,15}^{3+}O^{2-}$	16
NiO-10 %	4,24	53	$Ni_{0,53}^{2+}Ni_{0,31}^{3+}O^{2-}$	36

TABLE 11. – Evolution du rapport des aires et de la stoechiométrie en fonction de la P(O₂) et des références

3.3. Spectroscopie de décharge luminescente (GDOES)

La caractérisation par GDOES a été réalisée à la plateforme PLACAMAT avec l'aide de C. Labrugère et de F. Ibalot. La technique a été expliquée dans l'annexe 2.

La spectroscopie de décharge luminescente est une technique récente au sein de la plateforme PLACAMAT et les mesures effectuées sur les couches minces NiO-x% restent préliminaires.

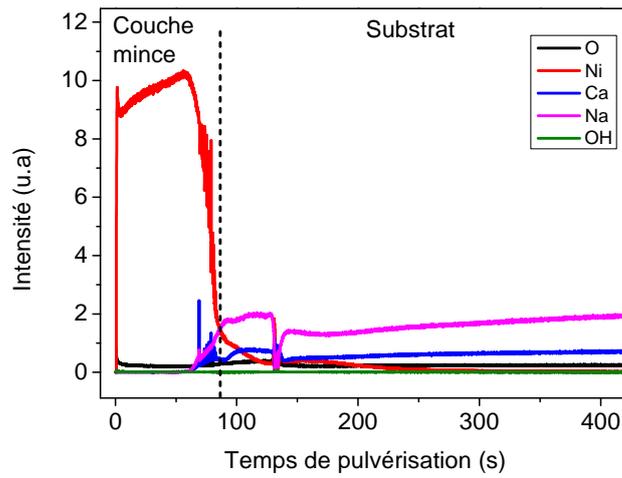
Les spectres GDOES présentent l'intensité de chaque élément pulvérisé de la couche mince en fonction du temps de pulvérisation. Les couches minces Ni-0%, NiO-2% et NiO-10% ont été caractérisées. Les éléments O, Ni et le groupement OH ont été plus particulièrement sélectionnés. La présence des éléments Na et Ca met en évidence la pulvérisation du substrat. Les épaisseurs des couches minces étudiées sont 440 nm (Ni-0%), 550 nm (NiO-2%) et 850 nm (NiO-10%).

L'évolution de l'intensité des éléments des couches minces en fonction de la P(O₂) présentée figure 47, montre pour chaque couche mince, une composition relativement stable sur toute l'épaisseur de la couche. L'intensité des éléments pour la couche mince Ni-0% est très supérieure aux deux autres. La différence d'intensité entre les couches minces NiO-2% et NiO-10% peut être liée à la différence d'épaisseur des couches minces.

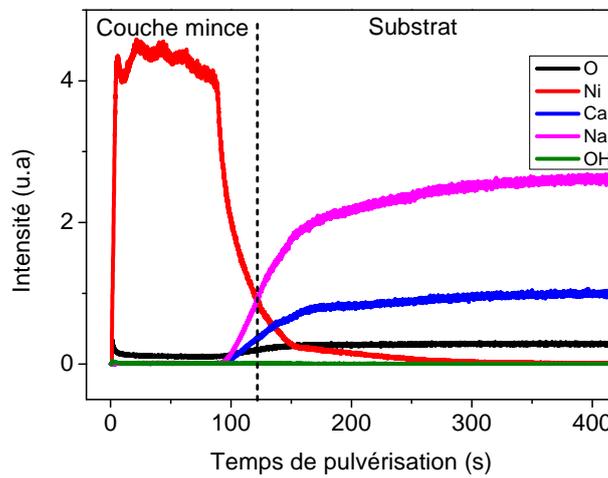
L'intensité de l'oxygène est nulle pour la couche mince Ni-0% et augmente légèrement avec la P(O₂) (figure 48).

L'ensemble des spectres confirme l'absence de groupement OH aussi bien en surface qu'en profondeur des couches minces.

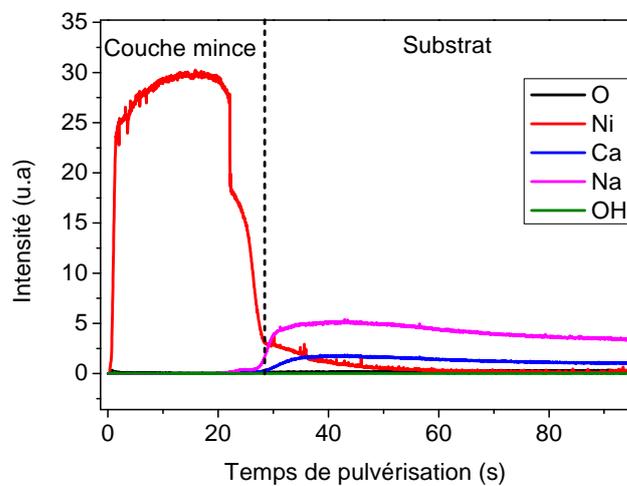
La transition progressive entre la couche mince et le substrat est liée à la technique qui pendant un laps de temps de quelques secondes, va pulvériser à la fois le substrat et la couche mince.



(a) NiO-10%



(b) NiO-2%



(c) Ni-0%

FIGURE 47. – Evolution de l'intensité des éléments O, Ni, Ca, Na, OH dans les couches minces NiO-x% en fonction de la $P(O_2)$, (a) NiO-10% (850 nm), (b) NiO-2% (550 nm), (c) Ni-0% (440 nm)

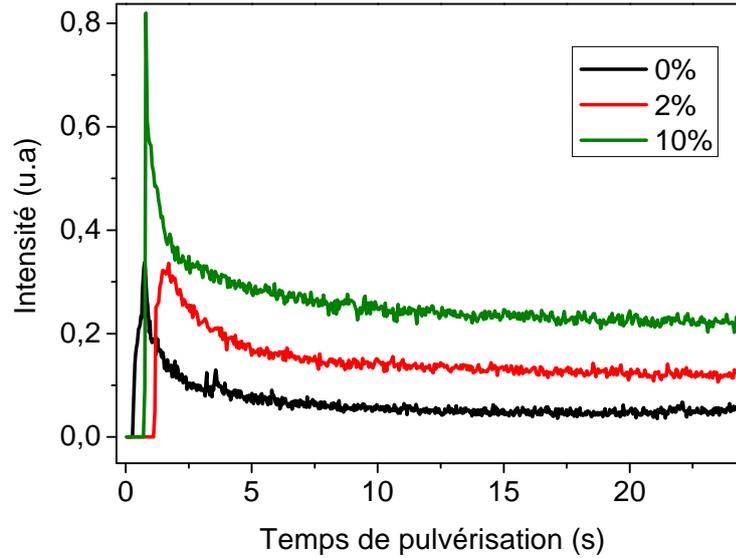


FIGURE 48. – Intensité de l'oxygène au sein des couches minces NiO-x%

Ces tests préliminaires, avec une technique encore nouvelle à la plateforme PLACAMAT ont permis d'observer la transition nette entre un nickel métallique et un oxyde de nickel lorsque la $P(O_2)$ varie de 0 à 2 %, de vérifier l'homogénéité sur l'ensemble de la surface et de certifier l'absence d'hydroxyde.

Les premiers résultats obtenus en GDOES sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie de photoélectrons par rayons X et spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Toutefois, des références avec des composés ne présentant que du Ni^{2+} d'une part et que du Ni^{3+} d'autre part sont nécessaires pour pouvoir quantifier plus précisément nos couches minces.

3.4. Conclusion

Les techniques XPS, EELS et GDOES, ont permis d'avoir une idée relativement précise de la stoechiométrie des couches minces déposées avec une $P(O_2)$ comprise entre 0 et 10 %. Le tableau 12 est un récapitulatif des stoechiométries calculées pour les deux principales techniques, l'XPS et l'EELS. En moyenne, le pourcentage de Ni^{3+} présent dans la couche mince NiO-2% est de 11 ± 4 % alors qu'il est de 41 ± 5 % pour la couche mince NiO-10%.

	NiO-2%	% ratio $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}+Ni^{3+}}$	NiO-10%	% ratio $\frac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}+Ni^{3+}}$
XPS	$Ni_{0,89}^{2+}Ni_{0,07}^{3+}O^{2-}$	7,3	$Ni_{0,44}^{2+}Ni_{0,37}^{3+}O^{2-}$	46
EELS	$Ni_{0,78}^{2+}Ni_{0,15}^{3+}O^{2-}$	16	$Ni_{0,53}^{2+}Ni_{0,31}^{3+}O^{2-}$	36

TABLE 12. – Tableau récapitulatif des stoechiométries et des ratios de Ni^{3+} déduits des mesures XPS et EELS pour les couches minces NiO-2% et NiO-10%

Dans la suite du manuscrit, NiO-2% et NiO-10% seront nommés $Ni_{1-x}O$ -2% et $Ni_{1-x}O$ -10% pour exprimer leur non-stoechiométrie.

Troisième partie

Vers une meilleure compréhension
du mécanisme : caractérisations
électrochimiques et optiques

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la coloration/décoloration, les couches minces d'oxyde de nickel (Ni_{1-x}O) ont été cyclées dans divers électrolytes, couplé à une caractérisation optique *in-situ*. L'étude des propriétés électrochromes de la couche mince de Ni_{1-x}O en milieu basique (KOH) reste classique dans la communauté des électrochromes et les phénomènes sont largement décrits dans la littérature [110, 118], toutefois les mécanismes de dégradation sont toujours mal compris [120, 169]. Dans l'objectif d'associer les couches minces Ni_{1-x}O et WO_3 dans un dispositif, il est essentiel que les deux couches minces soient performantes dans un électrolyte commun. L'étude en milieu lithié est alors devenue de plus en plus courante dans la communauté, cependant le mécanisme en électrolyte lithié est toujours à l'origine de nombreux débats et est souvent réduit à une simple insertion/désinsertion des ions lithium [113, 121].

Dans ce chapitre, les premières caractérisations en milieu basique, permettront de s'assurer du bon fonctionnement électrochrome de la couche mince de Ni_{1-x}O alors que le cyclage dans un liquide ionique lithié/sodé et non lithié/sodé permettra une meilleure compréhension du mécanisme. De plus, cette partie sera basée sur la comparaison des propriétés électrochromes des couches minces de Ni_{1-x}O déposées avec 2 et 10 % de $\text{P}(\text{O}_2)$ (Ni_{1-x}O -2% et Ni_{1-x}O -10%), en milieu basique, lithié, sodé et liquide ionique.

Les chaînes électrochimiques Ni_{1-x}O -x%/électrolyte/Pt *vs* ECS étudiées sont regroupées dans le tableau suivant :

Ni_{1-x}O	Electrolyte				CE	REF
	1M KOH	1 :9 LiTFSI EMITFSI	1 :9 NaTFSI EMITFSI	EMITFSI		
Ni_{1-x}O -2%	X	X	X	X	Pt	ECS
Ni_{1-x}O -10%	X	X				

TABLE 13. – Chaînes électrochimiques Ni_{1-x}O -x%/électrolyte/Pt *vs* ECS étudiées dans ce chapitre

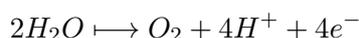
Les liquides ioniques ont été achetés à la société Solvionic. Ces liquides ioniques présentent une conductivité ionique de l'ordre de 5-10 mS/cm et une viscosité de 35,55 cP à 25°C.

1. Cyclage électrochimique en milieu basique

1.1. Chaîne électrochimique : Ni_{1-x}O/1 M KOH/Pt vs ECS

Les couches minces Ni_{1-x}O-2% et Ni_{1-x}O-10%, d'épaisseur 400 nm, ont été cyclées dans l'électrolyte KOH (1 M) dans une cellule à 3 électrodes, avec une fenêtre de potentiel -0,4 V/0,8 V *vs* ECS et à une vitesse de balayage de 40 mV/s (figure 49 a-c).

Le voltampérogramme des deux couches minces de Ni_{1-x}O est caractéristique d'un comportement classique d'un oxyde de nickel cyclé dans un électrolyte KOH, avec un pic en réduction à 0,1 V *vs* ECS et un pic en oxydation à 0,5 V *vs* ECS [170]. L'augmentation progressive de l'intensité des pics au fur et à mesure du cyclage associée à une diminution progressive de la transmission optique à l'état coloré traduit un phénomène d'activation (figure 49 b-d). Ce phénomène se manifeste également par une polarisation des pics (déplacement du pic en oxydation vers les plus hauts potentiels et du pic en réduction vers les plus bas potentiels). La forte augmentation d'intensité de courant à haut potentiel correspond à la réaction d'oxydation de l'eau ($E^{\circ}O_2/H_2O)=1,23V-0,06 \text{ pH vs ENH}$) :



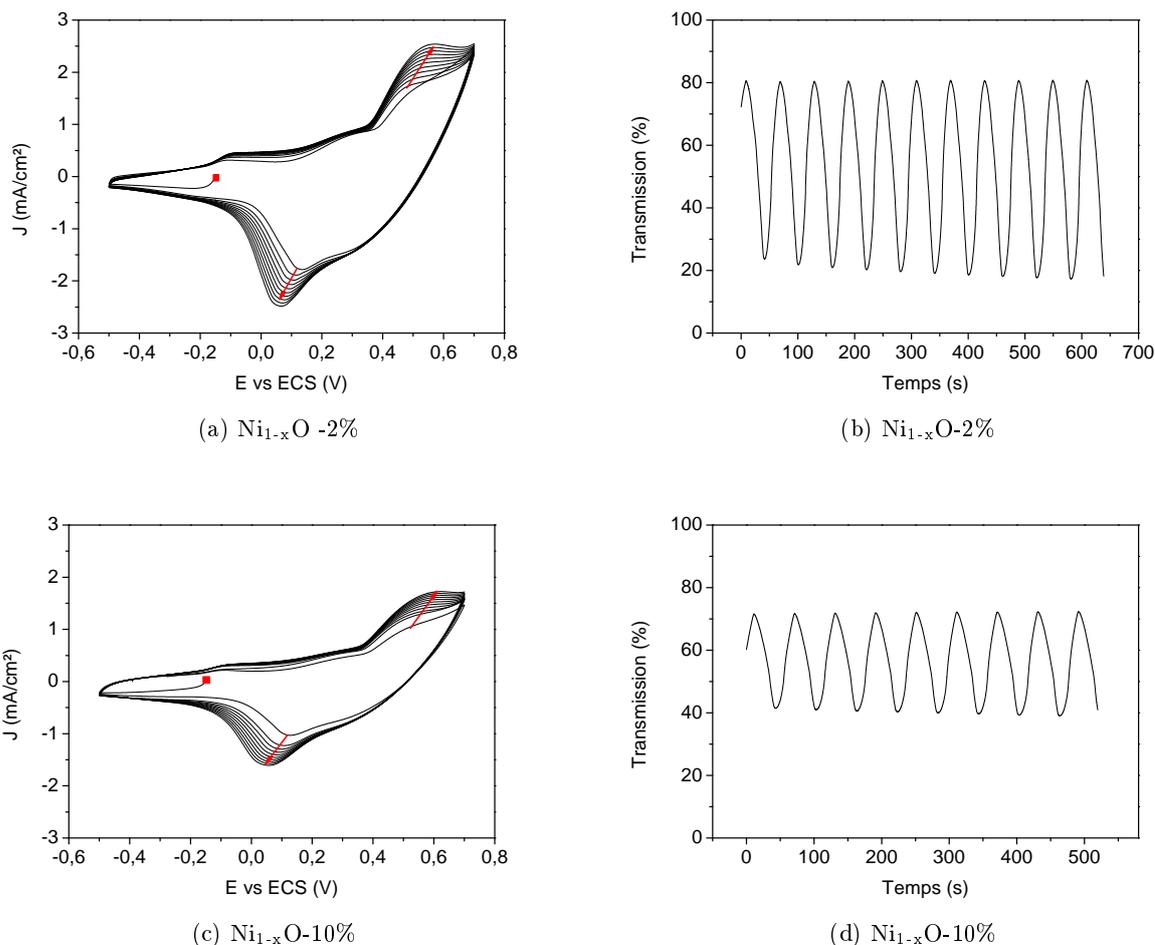


FIGURE 49. – (a)-(c) Voltampéromogrammes et (b)-(d) transmission optique enregistrées *in-situ* de Ni_{1-x}O-2%/KOH/Pt *vs* ECS (a-b) et Ni_{1-x}O-10%/KOH/Pt *vs* ECS(c-d), pour une vitesse de balayage de 40 mV/s.

Le tableau 14, regroupe toutes les données extraites de la figure 49. Le contraste plus élevé de la couche mince Ni_{1-x}O-2% est associé à un état coloré plus foncé ($T_{2\%} = 19,2\% < T_{10\%} = 40,6\%$) et un état décoloré plus clair ($T_{2\%} = 80,2\% < T_{10\%} = 71,6\%$). Bien que, la capacité de la couche mince Ni_{1-x}O-2% soit supérieure à celle de la couche mince Ni_{1-x}O-10%, son efficacité de couleur (CE) reste plus élevée.

	$T_{\text{coloré}}$ (%)	$T_{\text{décoloré}}$ (%)	ΔT (%)	CO	C (mC/cm ²) 5 ^{ème} cycle	CE cm ² .C ⁻¹
Ni _{1-x} O-2%	19,2	80,2	61	4,2	24	26
Ni _{1-x} O-10%	40,6	71,6	31	1,8	13,4	19

TABLE 14. – Tableau de valeurs, de la transmission optique à l'état coloré, décoloré, la différence de transmission (ΔT), le contraste optique (CO), la capacité en réduction (C) et l'efficacité de couleur (CE) de Ni_{1-x}O-2%/1M KOH/Pt *vs* ECS et Ni_{1-x}O-10%/1M KOH/Pt *vs* ECS

Résumé

La figure 50 est une synthèse des premières observations faites sur les couches minces Ni_{1-x}O -2% et Ni_{1-x}O -10% dans l'électrolyte KOH.

L'augmentation de la $P(\text{O}_2)$ densifie la morphologie de la couche mince de Ni_{1-x}O conduisant à une plus faible capacité électrochimique, et des performances électrochromes moindres. Ainsi, la capacité électrochimique de Ni_{1-x}O -2% est supérieure à celle de Ni_{1-x}O -10% correspondant à une transmission optique à l'état coloré plus faible ($T_{2\%}=19,2\% < T_{10\%}=40,6\%$).

La transparence élevée d'une couche mince de Ni_{1-x}O à son état réduit est en partie due à sa stoechiométrie. La couche mince Ni_{1-x}O -2% possède une quantité initiale de Ni^{3+} inférieure à celle de Ni_{1-x}O -10% et lui procure une plus grande transparence à l'état décoloré ($T_{2\%}=80,2\% > T_{10\%}=71,6\%$).

Finalement, la couche mince Ni_{1-x}O -2% offre les meilleures performances électrochromes et cela se traduit par une efficacité de couleur supérieure à celle de la couche mince Ni_{1-x}O -10%.

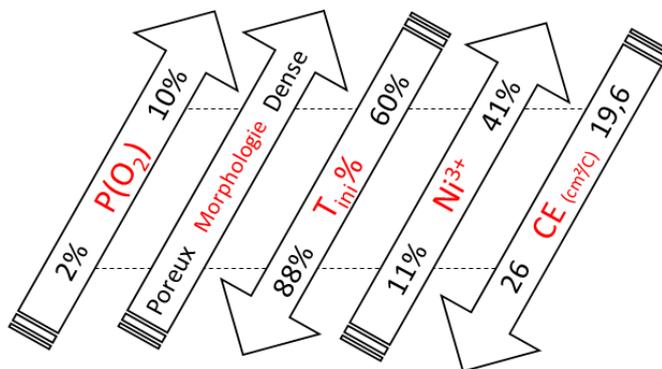


FIGURE 50. – Résumé de l'influence de la $P(\text{O}_2)$ sur les propriétés des couches minces Ni_{1-x}O cyclées dans l'électrolyte KOH.

1.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes

La couche mince Ni_{1-x}O -2 % a été cyclée à différentes vitesses de balayage de 2 à 40 mV/s de façon successive (figure 51) couplée à des mesures optiques *in-situ*. La fenêtre de balayage -0,5 V/0,7 V vs ECS a été volontairement conservée pour toutes les vitesses de balayage minimisant la décomposition de l'électrolyte qui se produit à hauts potentiels ($> 0,5$ V).

L'augmentation de la vitesse de balayage induit une polarisation des pics et une augmentation de la densité de courant. La limitation de la fenêtre de potentiel à 0,7 V et la polarisation des pics ne permet pas une réaction complète de coloration à des vitesses de balayage élevées.

La transmission optique varie globalement de 82 à 2 % et n'évolue presque pas en fonction de la vitesse de balayage (figure 51b).

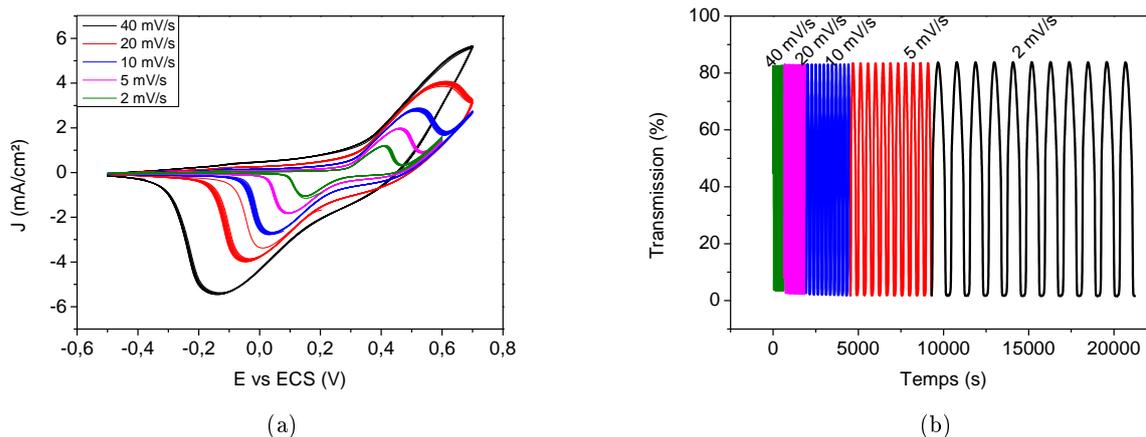


FIGURE 51. – Evolution (a) des voltampérogrammes et (b) de la transmission optique enregistrée *in-situ* (b) de Ni_{1-x}O -2%/1M KOH/Pt *vs* ECS en fonction de la vitesse de balayage (variation de 2 à 40 mV/s).

La figure 52 montre que la capacité électrochimique et le contraste optique diminuent simultanément avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La capacité varie de 86 à 57 mC/cm² tandis que le contraste optique évolue de 42 à 24.

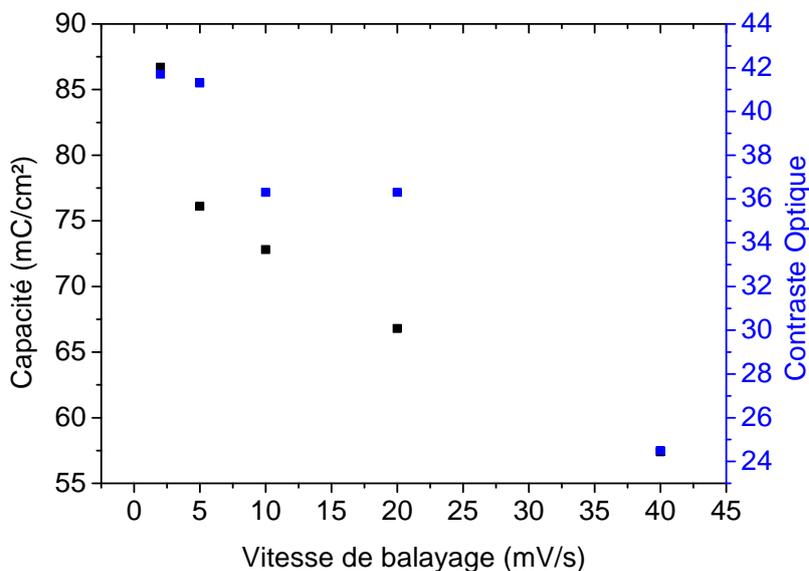


FIGURE 52. – Evolution de la capacité électrochimique et du contraste optique de Ni_{1-x}O -2%/1M KOH/Pt *vs* ECS en fonction de la vitesse de balayage

La figure 53 présente une évolution rapide de l'efficacité de couleur de 18,7 à 21,2 cm²/C en augmentant la vitesse de balayage de 2 à 5 mV/s puis celle-ci tend à se stabiliser vers 24 cm²/C à partir d'une vitesse de balayage de 20 mV/s.

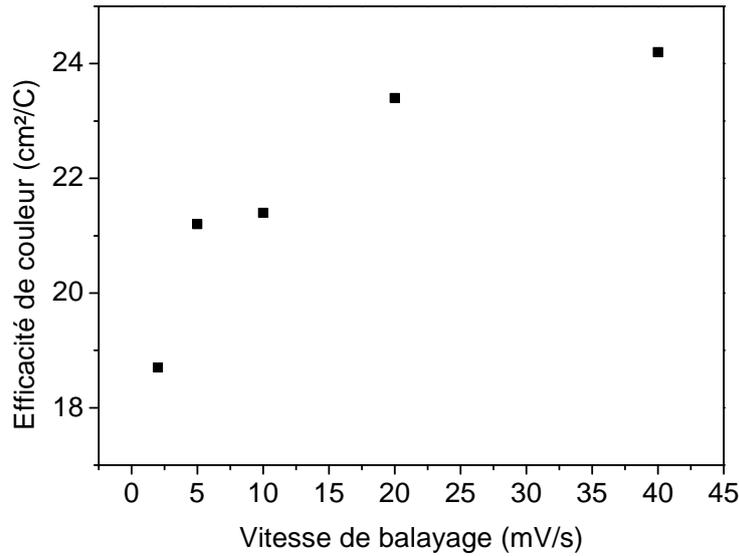


FIGURE 53. – Evolution de l'efficacité de couleur de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/1M KOH/Pt vs ECS}$ en fonction de la vitesse de balayage

1.3. Durabilité

Une chronoampérométrie couplée à l'enregistrement de la transmission optique *in-situ* a été réalisée sur la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ sur 500 cycles (figure 54). Les potentiels choisis correspondent aux bornes de la voltampérométrie cyclique soit $-0,5 \text{ V (30 s)}/0,7 \text{ V (30 s)}$. Les chronoampérométries montrent une diminution progressive de la densité de courant en oxydation au fur et à mesure des cycles alors que la transmission optique est stable sur 300 cycles avant de diminuer rapidement à l'état décoloré sur les 200 cycles restants. En effet, une diminution de 27 % de la transmission optique à l'état décoloré a été enregistrée entre les premiers et les derniers cycles.

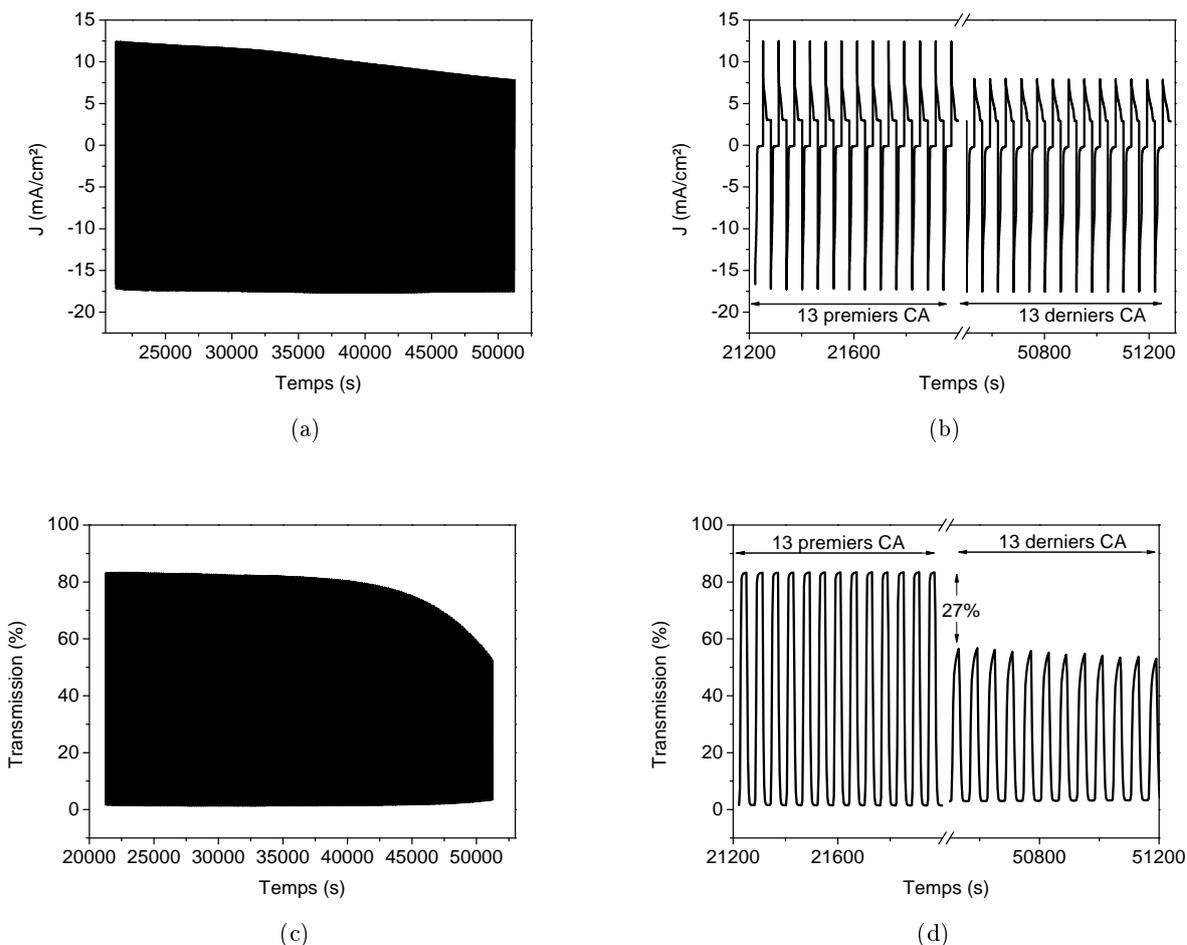
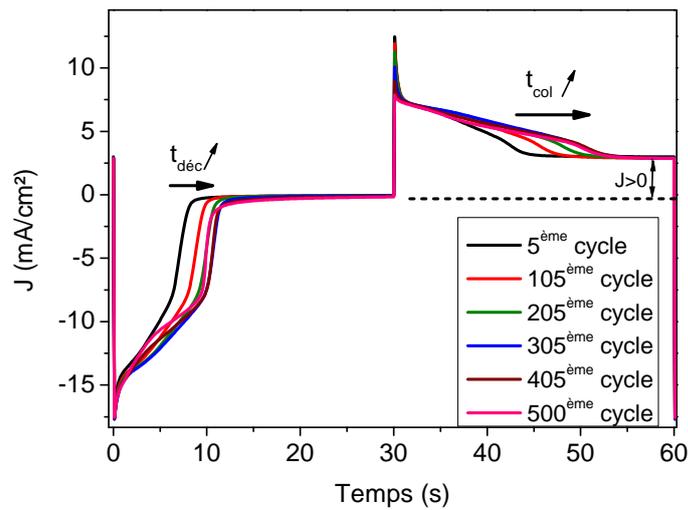


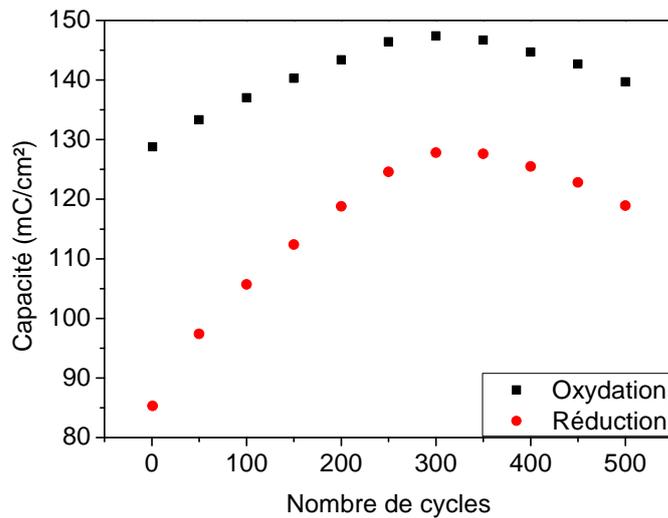
FIGURE 54. – Evolution (a-b) des chronoampérogrammes et (c-d) de la transmission optique enregistrée *in-situ* ($\lambda = 550nm$), de $Ni_{1-x}O-2\%/1M\ KOH/Pt$ vs ECS en fonction du temps. Les potentiels appliqués sont : $-0,5\ V/0,7\ V$ pendant $30\ s/30\ s$. (b-d) les 13 premiers et derniers cycles

La figure 55 (a) présente l'évolution de la chronoampérométrie en fonction du nombre de cycles et montre que le temps nécessaire pour décolorer ou colorer augmente au fur et à mesure des cycles. La densité de courant lors de l'oxydation ne revient pas à $0\ mA/cm^2$ et exprime la signature de réactions secondaires liées à l'oxydation de l'eau.

L'évolution de la capacité électrochimique (en oxydation et en réduction) en fonction du nombre de cycle est exprimée figure 55 et montre que celle-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum vers 300 cycles avant de diminuer pour les 200 derniers cycles. Cette diminution peut s'expliquer par un déséquilibre des capacités en oxydation et en réduction mais également par des bornes de potentiel trop larges. En effet, la capacité électrochimique enregistrée en chronoampérométrie est supérieure à celle enregistrée en voltampérométrie cyclique à une vitesse de balayage de $2\ mV/s$ ($C_{CA}=125\ mC/cm^2 > C_{CV\ à\ 2mV/s}=85\ mC/cm^2$) pouvant conduire à une dégradation plus rapide.



(a)



(b)

FIGURE 55. – Evolution (a) des chronoampérommes et (b) de la capacité électrochimique de Ni_{1-x}O -2%/1M KOH/Pt *vs* ECS en fonction du nombre de cycle.

Conclusion

Cette étude a confirmé que les couches minces de Ni_{1-x}O déposées par pulvérisation cathodique avaient des réponses électrochimiques et optiques typiques d'une couche mince d'oxyde de nickel cyclée dans un électrolyte basique. Les propriétés électrochromes des couches minces dépendent fortement de leurs morphologies et de leurs stoechiométries. En effet, la couche mince de Ni_{1-x}O -2% a une morphologie poreuse et une composition proche de la stoechiométrie lui conférant les meilleures performances électrochromes.

Cette étude a également confirmé l'existence d'une dégradation de la couche mince Ni_{1-x}O en milieu basique.

1. Cyclage électrochimique en milieu basique

La dégradation rapide de l'oxyde de nickel dans l'électrolyte KOH nous a conduit à cycliser les couches minces Ni_{1-x}O -2% et Ni_{1-x}O -10% dans un électrolyte lithié : 1 :9 LiTFSI-EMITFSI.

2. Cyclage électrochimique en liquide ionique lithié et sodé

2.1. Chaîne électrochimique : Ni_{1-x}O/LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS

2.1.1. Voltampérométrie cyclique et transmission optique

Les couches minces de Ni_{1-x}O, d'épaisseur 250 nm, ont été cyclées dans le liquide ionique 1 :9 LiTFSI-EMITFSI dans une fenêtre de potentiel -1,2 V/1,2 V et à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Des mesures optiques *in-situ* ont été couplées aux voltampérométries cycliques. La chaîne électrochimique était Ni_{1-x}O (2 et 10 %)/1 :9 M LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS.

Les voltampérogrammes diffèrent fortement de ceux enregistrés en milieu basique KOH (figures 56a et 57a). En effet, les pics sont moins marqués et leur forme est plus « rectangulaire ».

Le voltampérogramme, figure 56a, montre une bonne cyclabilité de la couche mince de Ni_{1-x}O-2% dans la fenêtre de potentiel -1,2 V/1,2 V. Celle-ci aurait pu être réduite à -0,5 V/1,2 V, car la valeur de la densité de courant est nulle et la transmission optique n'évolue pas en dessous de -0,5 V. Les deux pics particulièrement visibles en oxydation (0,3 V et 0,9 V) et en réduction (0,12 V et 0,7 V) lors des premiers cycles croissent et se déplacent au fur et à mesure des cyclages traduisant un phénomène d'activation. L'enveloppe globale montre une diminution progressive de la transmission à l'état coloré (65 à 40 %) alors qu'elle reste stable à l'état décoloré (95 %),(figure 56b).

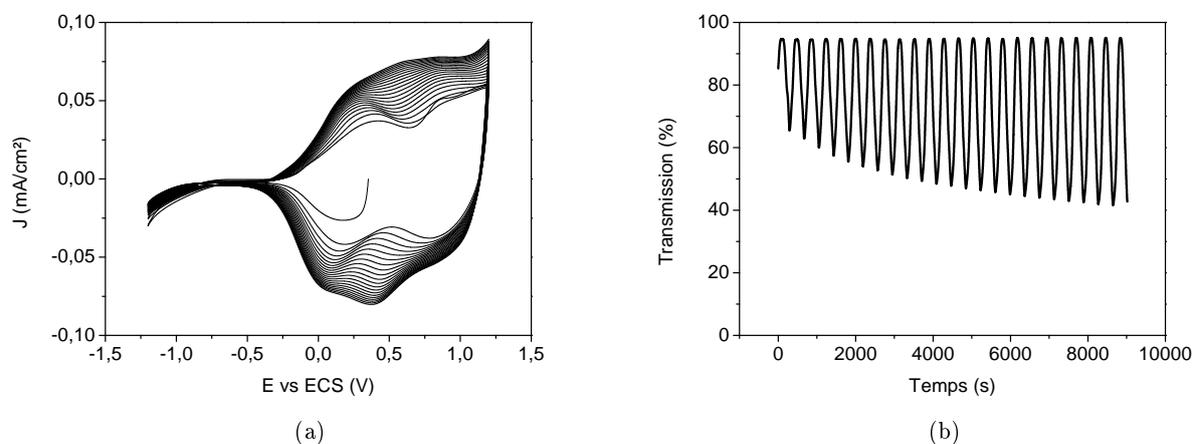


FIGURE 56. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de Ni_{1-x}O-2%/LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS dans une fenêtre de potentiel -1,2V/1,2V à une vitesse de balayage de 10 mV/s

2. Cyclage électrochimique en liquide ionique lithié et sodé

Le voltampérogramme (figure 57b) montre une cyclabilité de la couche mince de Ni_{1-x}O-10 % sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel avec la présence d'un large pic en oxydation à environ 0,5 V et d'un pic en réduction à 0 V. L'augmentation de la densité de courant sur les tous premiers cycles illustre un léger phénomène d'activation. La couche mince Ni_{1-x}O-10 % étant plus dense, ce phénomène est moins marqué que pour la couche mince Ni_{1-x}O-2 %. La transmission optique à l'état coloré varie de 30 à 25 % tandis qu'elle reste stable à l'état décoloré (82 %).

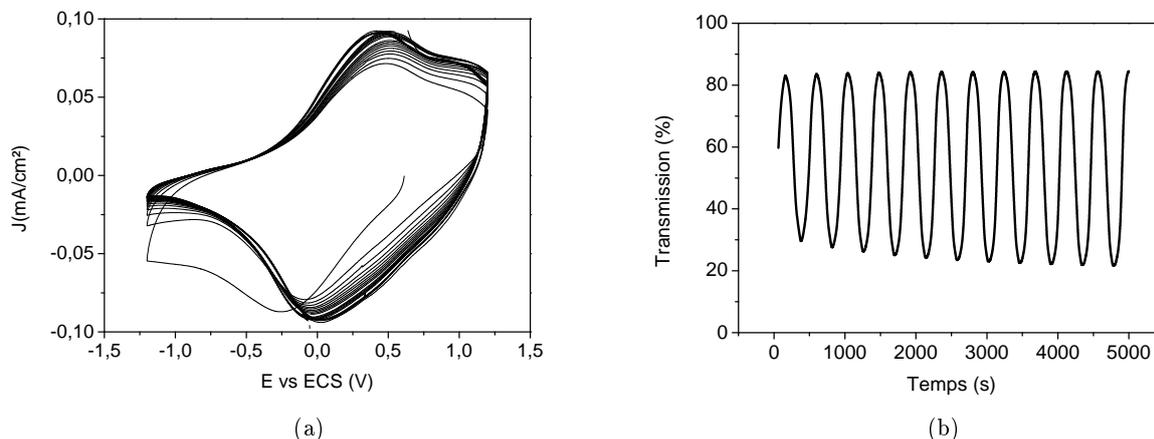


FIGURE 57. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de Ni_{1-x}O-10%/LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS dans une fenêtre de potentiel - 1,2V/1,2V à une vitesse de balayage de 10 mV/s

La stoechiométrie des couches minces a également un rôle déterminant dans les propriétés électrochromes (plus grande transparence à l'état décoloré quand la couche mince Ni_{1-x}O à une composition proche de la stoechiométrie). De plus, il paraît intéressant de corréler la capacité en première réduction à la stoechiométrie initiale de la couche mince.

Quantité de lithium insérée à la 1^{ère} réduction

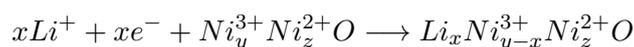
La capacité électrochimique associée à la première réduction de la couche mince Ni_{1-x}O-2 % (1,2 mC/cm²) est très inférieure à celle de la couche mince Ni_{1-x}O-10 % (5,7 mC/cm²).

Il est possible de calculer le nombre d'électrons échangés (NEE) à partir de la première capacité électrochimique à l'aide de la formule suivante (eq 2.1) :

$$NEE = \frac{Q \cdot M}{F \cdot \rho \cdot e} \quad (2.1)$$

Q correspond à la capacité, M la masse molaire (74,7 g/mol), F la constante de Faraday (96485 C/mol), ρ la densité théorique du NiO (6,67 g/cm³) et e l'épaisseur de la couche mince. Pour le calcul, 75 % de la densité sont considérés.

Si le mécanisme lié à la décoloration est une réaction d'insertion, alors le nombre d'électrons échangés est au maximum égal au nombre de Ni³⁺ présents dans la couche mince initialement.



Le tableau 15 regroupe les valeurs de Ni^{3+} trouvées dans les travaux de Wen et al.[171] et celles calculées dans nos travaux à partir de la première réduction et de l’XPS.

	$Ni_{1-x}O-2\%$	$Ni_{1-x}O-10\%$	Wen et al	
Stoechiométrie déterminée par	$Ni_{0,96}O$	$Ni_{0,81}O$	$NiO_{1,16}$	$NiO_{1,32}$
	XPS		RBS	
Quantité de Ni^{3+}	0,07	0,43	0,32	0,64
NEE = $x e^- = x Li^+ = x Ni^{3+}$ réduit en Ni^{2+}				
Quantité de Ni^{3+}	0,015	0,036	0,003	0,011

TABLE 15. – Tableau de comparaison des quantités de Ni^{3+} calculées à l’aide de la première réduction et celles calculées à partir des mesures XPS ou RBS dans nos travaux et ceux de Wen et al. [171].

Les quantités de Ni^{3+} calculées à partir de la première réduction sont largement inférieures à celles mesurées par XPS ou RBS (travaux Wen et al.).

Conclusion

Les couches minces $Ni_{1-x}O-2\%$ et $Ni_{1-x}O-10\%$ ont été cyclées dans LiTFSI-EMITFSI. La couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ quasi-stoechiométrique et possédant une porosité plus élevée que la couche mince $Ni_{1-x}O-10\%$ présente de meilleures performances électrochromes. La première réduction des deux couches dépend quant à elle uniquement de la stoechiométrie de la couche mince. Un x ($Ni_{1-x}O$) plus grand ($x_{10\%} > x_{2\%}$) induit une plus grande capacité à la première réduction mais le calcul permettant de remonter à la quantité de Ni^{3+} à partir de cette capacité ne permet pas de retrouver les valeurs calculées par XPS. De plus, la quantité de lithium insérée est inférieure à la quantité de lithium désinsérée. Ces informations peuvent suggérer :

- avec une infime quantité de Ni^{3+} la couche mince se colore et décolore,
- les cations Li^+ ne sont pas les seuls responsables de la coloration/décoloration,
- qu’un mécanisme autre que de l’insertion se produit.

L’étude a été poursuivie sur la couche mince qui présentait les meilleures propriétés électrochromes, $Ni_{1-x}O-2\%$, en variant la vitesse de balayage afin de mettre en évidence les phénomènes d’insertion ou de surface.

2.1.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes

L’évolution des propriétés électrochimiques et optiques de la couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ en fonction de la vitesse de balayage (1-100 mV/s) a été enregistrée dans la fenêtre de potentiel - 0,7 V/1,4 V.

L’augmentation de la vitesse de balayage conduit à une augmentation de la densité de courant en oxydation et en réduction (figure 58a). La comparaison des voltampérogrammes (figure 58b) réalisés à 1 et 100 mV/s montre une meilleure définition des pics et une polarisation des pics moins importante à une vitesse de balayage plus lente.

2. Cyclage électrochimique en liquide ionique lithié et sodé

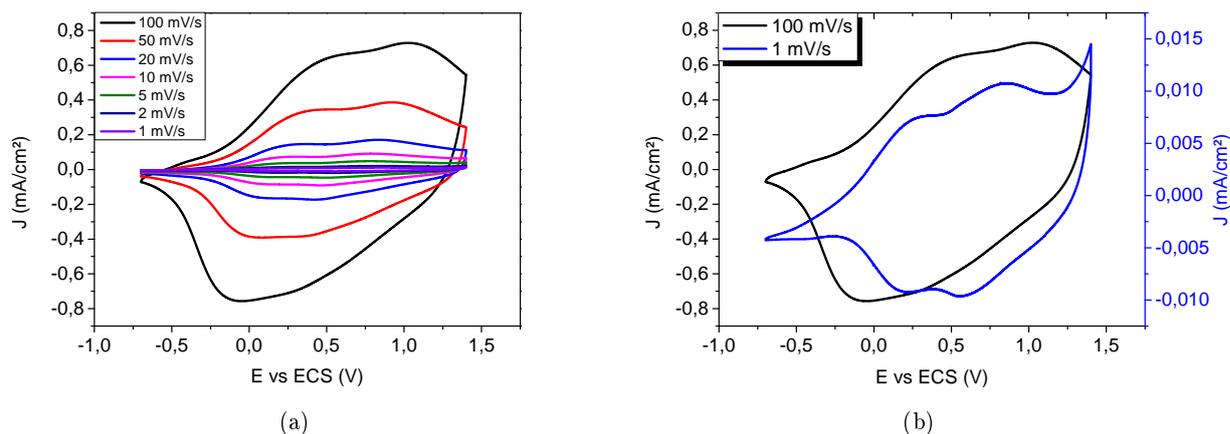


FIGURE 58. – (a) Evolution des voltampérogrammes de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -0,7V/1,4V et (b) comparaison des voltampérogrammes enregistrés avec une vitesse de balayage de 1 et 100 mV/s.

L'évolution de la transmission optique en fonction de la vitesse de balayage présentée figure 59, montre que la transmission à l'état décoloré reste stable à $T=88\%$ tandis que la transmission à l'état coloré diminue légèrement (43 à 39 %) lorsque la vitesse de balayage diminue de 100 à 1 mV/s.

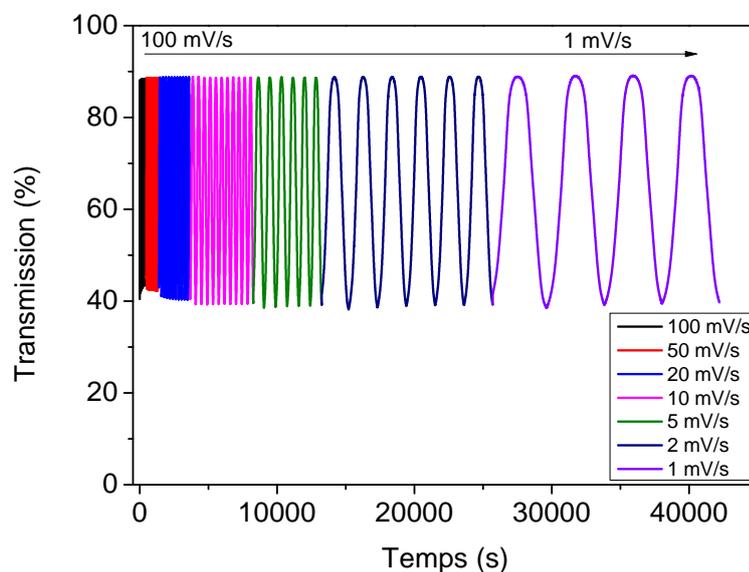


FIGURE 59. – Evolution de la transmission optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -0,7V/1,4V

La capacité électrochimique diminue rapidement de 13,8 à 10,4 mC/cm² en augmentant la vitesse de balayage jusqu'à 20 mV/s et tend à se stabiliser autour 9,5 mC/cm² pour des vitesses de balayage supérieures (figure 60). Le contraste optique suit la même évolution que la capacité.

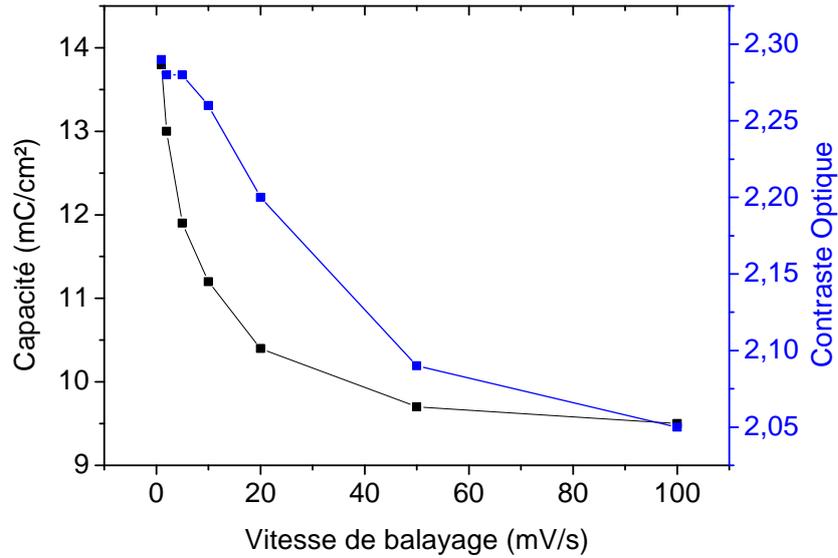


FIGURE 60. – Evolution de la capacité et du contraste optique de $Ni_{1-x}O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-0,7V/1,4V$

L'efficacité de couleur augmente rapidement de 26 à $32,9 \text{ cm}^2/C$ puis atteint un pallier à $33,2 \text{ cm}^2/C$ à partir d'une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure 61).

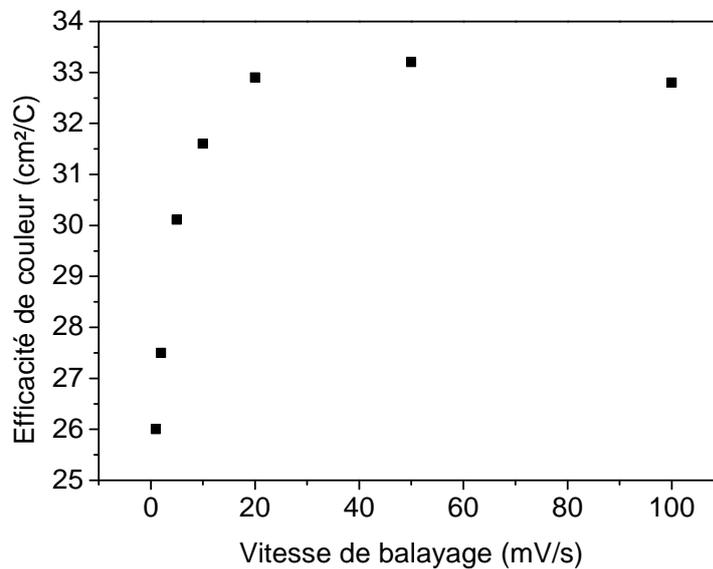


FIGURE 61. – Evolution de l'efficacité de couleur de $Ni_{1-x}O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-0,7V/1,4V$

Globalement, l'influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes est marquée entre 1 et 20 mV/s alors qu'à des vitesses supérieures les propriétés sont stables.

Contributions capacitive et faradique

Afin d'évaluer les contributions capacitive et faradique, nous nous sommes inspirés des travaux de Bruce Dunn [172]. L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes permet de distinguer quantitativement la contribution capacitive dans la réponse en courant. Le courant peut être exprimé à un potentiel fixe comme étant la combinaison de deux mécanismes différents (eq 2.2) :

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2.2)$$

i correspond au courant (densité de courant en mA/cm² pour être plus exact) et v la vitesse de balayage utilisée.

Ces deux composantes, $k_1 v$ et $k_2 v^{1/2}$, correspondent respectivement aux contributions capacitive (surface) et faradique (insertion) [172].

Pour les vitesses de balayage de 2 et 100 mV/s, sont tracées la courbe $i=k_1 v=f(V)$ (courbe noire), correspondant à la contribution capacitive et la courbe rouge correspondant à la courbe expérimentale $i=k_1 v+k_2 v^{1/2}=f(V)$ (figure 62a). Une partie importante du courant est attribuée à des phénomènes de surface et ceux malgré une vitesse de balayage lente, qui devrait favoriser les phénomènes d'insertion. La figure 62b montre qu'à une vitesse de balayage de 100 mV/s le courant est majoritairement associé à des phénomènes de surface.

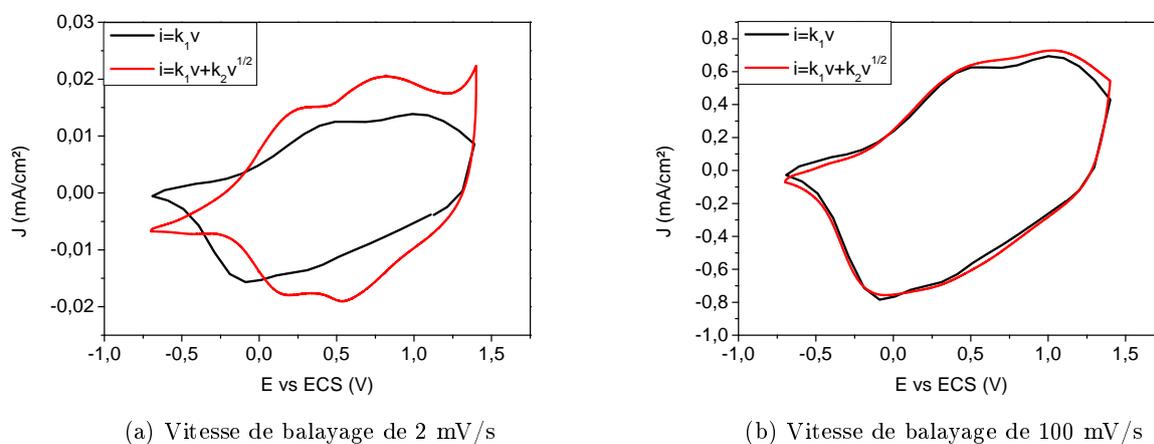


FIGURE 62. – Courbes calculées $i=k_1 v$ (noire) et expérimentales (rouge) de Ni_{1-x}O-2%/LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -0,7V/1,4V

La figure 63 présente l'évolution des contributions capacitive et faradique en fonction de la vitesse de balayage. Quelle que soit, la vitesse de balayage, le courant est essentiellement associé à une contribution capacitive. Cette dernière est d'autant plus élevée que la vitesse de balayage est rapide. Si la tendance, d'une augmentation de la contribution capacitive est cohérente avec une augmentation de la vitesse de balayage, la proportion entre la contribution capacitive et faradique pour chaque vitesse de balayage reste surprenante. En effet, des proportions faradiques plus élevées étaient attendues.

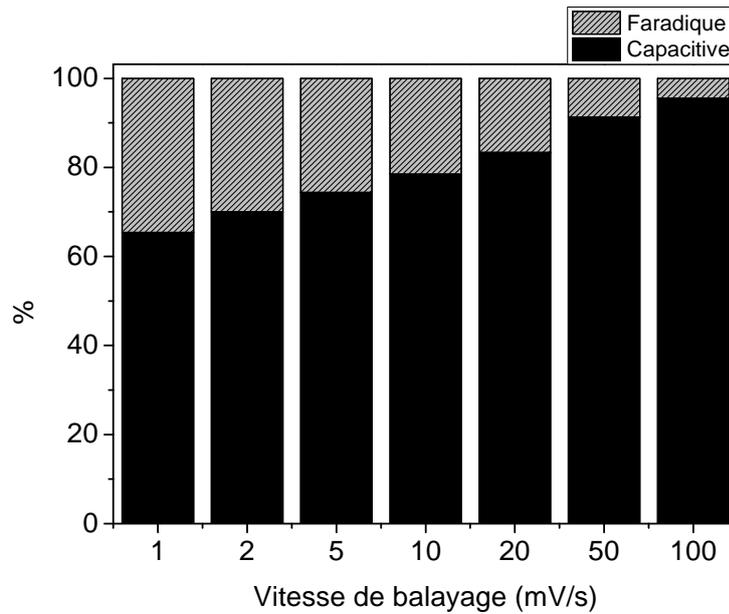


FIGURE 63. – Evolution des contributions capacitive et faradique de $Ni_{1-x}O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-0,7V/1,4V$

2.1.3. Temps de commutation

Le temps de commutation correspond au temps nécessaire à la couche mince pour atteindre 90 % de la transmission optique totale de coloration ou décoloration.

Le chronoampérogramme (figure 64a), enregistré pour des potentiels de $-0,7 V(45 s)/1,4 V(45 s)$ (38^{ème} cycle), indique une quasi-réversibilité du système avec une capacité en oxydation de $6 mC/cm^2$ et de $5,3 mC/cm^2$ en réduction.

Le temps de commutation mesuré à partir de l'évolution de la transmission optique enregistrée *in-situ* (figure 74b) est de 4,9 secondes pour la coloration et de 1,6 secondes pour la décoloration.

Le temps de commutation plus élevé en coloration peut s'expliquer par la transition d'une couche très peu conductrice voire isolante (à l'état initial ou en fin de décoloration) à une couche « $Li_zNi_{1-x}O$ » conductrice.

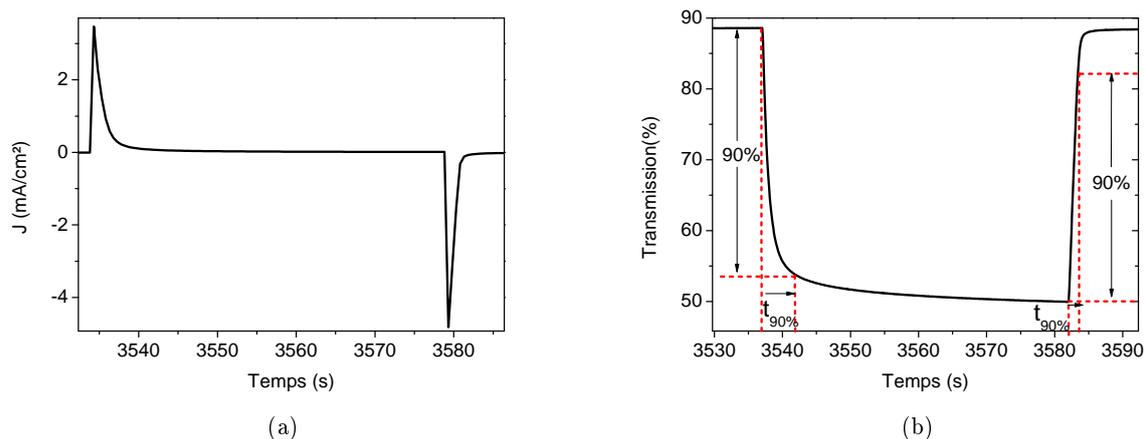


FIGURE 64. – (a) Chronoampérogramme et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS dans la fenêtre de potentiel $-0,7\text{V}(45\text{ s})/1,4\text{V}(45\text{ s})$, 38^{ème} cycle

2.1.4. Effet mémoire

L'effet mémoire est défini par la durée dans laquelle la couche mince reste dans un état coloré ou décoloré lorsque le potentiel est coupé.

Les 4 étapes suivantes ont été suivies pour déterminer l'effet mémoire de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$ à l'état coloré et décoloré :

Décoloration

1. Un potentiel de $-0,7\text{ V}$ est appliqué pendant 60 secondes pour décolorer la couche mince.
2. Aucun potentiel n'est appliqué

Coloration

1. Un potentiel de $+1,4\text{ V}$ est appliqué pendant 60 secondes pour colorer la couche mince
2. Aucun potentiel n'est appliqué

La figure 65 représente l'évolution du potentiel (a) et de la transmission optique (b) en fonction de ces 4 étapes.

Après avoir appliqué un potentiel de $-0,7\text{ V}$ (noir), le potentiel (OCV intrinsèque de la couche mince) atteint rapidement l'équilibre vers $-0,05\text{ V}$, puis continue d'augmenter plus lentement jusqu'à $0,1\text{ V}$. Après avoir appliqué un potentiel de $1,4\text{ V}$ (bleu), l'OCV de la couche mince diminue progressivement de $1,4\text{ V}$ à 1 V après 1200 secondes (rose).

L'évolution de la transmission optique en fonction de ces 4 étapes, montre une faible perte (3 %) après avoir appliqué un potentiel de $-0,7\text{ V}$, alors qu'elle est de 7 % après avoir appliqué $1,4\text{ V}$. L'équilibre est plus facilement atteint à l'état décoloré. Cette observation corrobore un temps de coloration plus élevé associé au passage d'un état isolant vers un état conducteur.

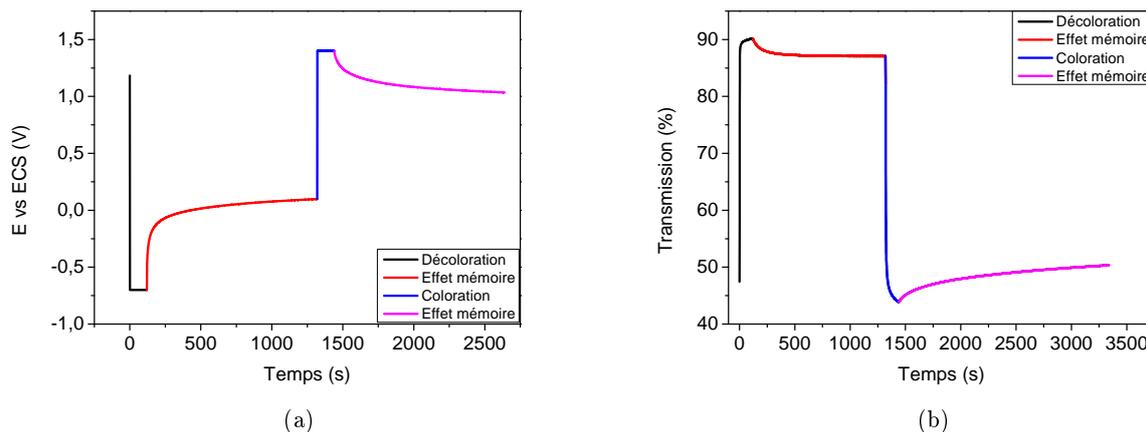


FIGURE 65. – Etude de l'effet mémoire de $Ni_{1-x}O-2\%/1 :9 LiTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS, (a) Evolution du potentiel et (b) de la transmission optique enregistrée

2.1.5. Durabilité

La durabilité de la couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ a été testée sur plus de 1000 cycles par chronoampérométrie en utilisant les paramètres suivant : $-0,4 V (12 s)/1,2 V(15 s)$. La transmission optique a varié de 87 à 47 % sans subir de dégradation (figure 66). La bonne réversibilité du système est associée à l'équilibre des capacités électrochimique en oxydation et en réduction ($C_{ox}=4,6 mC/cm^2$ et $C_{red}=4,5 mC/cm^2$).

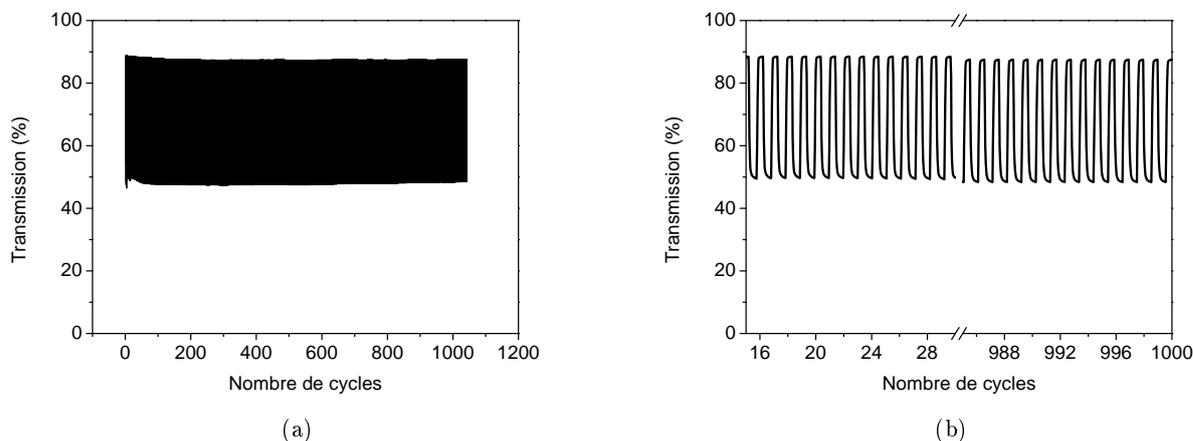


FIGURE 66. – Transmission en fonction (a) du nombre de cycles et (b) 15 premiers et derniers cycles de $Ni_{1-x}O-2\%/1 :9 LiTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS

La couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ a été cyclée dans $NaTFSI-EMITFSI$ afin de comprendre l'influence de taille du cation sur les propriétés électrochromes mais également parce que l'utilisation du sodium dans les batteries devient de plus en plus courante au vue de ses ressources abondantes sur terre et en mer.

2.2. Chaîne électrochimique : $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$ / NaTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS

2.2.1. Voltampérométrie cyclique et transmission optique

Une couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$, d'épaisseur 330 nm, a été cyclée 140 fois dans l'électrolyte 1 :9 NaTFSI-EMITFSI en couplant des mesures optiques *in-situ* (figure 67a), dans une fenêtre de potentiel de -1 V/1,5 V et une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La forme du voltampérogramme est similaire à celle du cyclage en milieu lithié mais dans une fenêtre de potentiel plus large (-0,7 V/1,4 V dans LiTFSI-EMITFSI). Le voltampérogramme présente deux pics en oxydation situés à 0,85 V et 0 V et deux pics en réduction situés à 0,12 V et -0,3 V ainsi qu'une augmentation de la densité de courant au fur et à mesure des cycles associé à un phénomène d'activation. Le système tend à se stabiliser vers le centième cycle.

La transmission optique varie de 90 à 65 % pour le premier cycle puis de 90 à 40 % pour les derniers cycles (figure 67b).

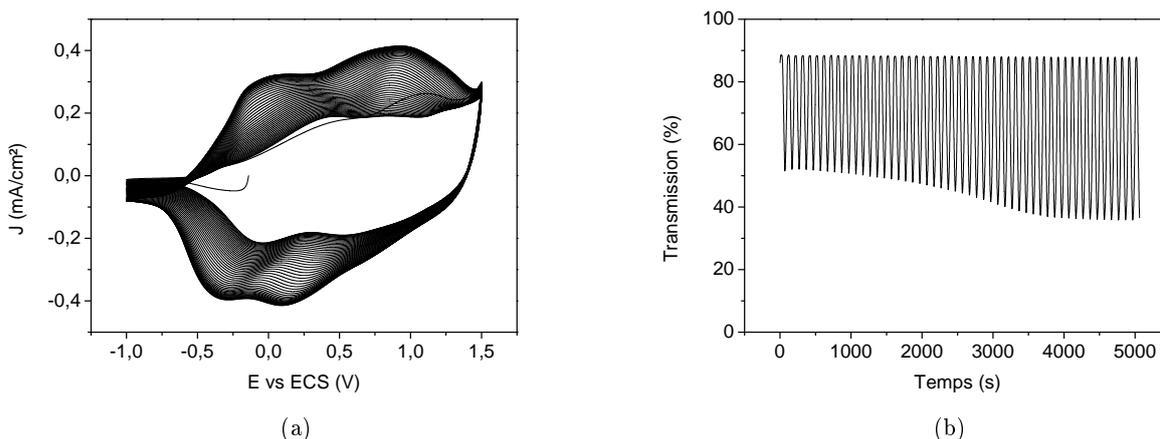


FIGURE 67. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/1:9 \text{NaTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS dans une fenêtre de potentiel -1V/1,5V et à une vitesse de balayage de 50 mV/s

2.2.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes

L'évolution des propriétés électrochimiques et optiques de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$ en fonction de la vitesse de balayage (1-100 mV/s) a été enregistrée dans la fenêtre de potentiel -1,4 V/1,5 V.

La densité de courant en oxydation et en réduction augmente lorsque la vitesse de balayage augmente (figure 68a). La comparaison des voltampérogrammes réalisés aux vitesses de balayage de 1 et 100 mV/s montre les deux pics en oxydation (à 0,2 V et 0,9 V) et en réduction (à 0,4 V et 0 V). L'aspect particulier de la courbe réalisée à 1 mV/s reste peu expliqué, mais ne va pas à l'encontre d'une meilleure définition des pics à plus faibles vitesses de balayage.

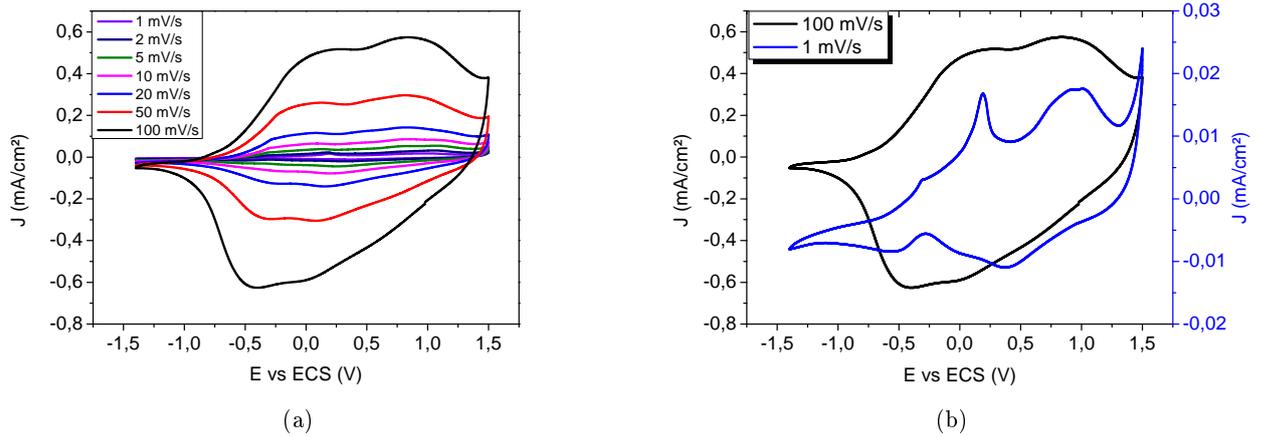


FIGURE 68. – (a) Evolution des voltampérommes de $Ni_{1-x}O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1,4V/1,5V, (b) comparaison des voltampérommes enregistrés à 1 et 100 mV/s

La différence de transmission optique entre l'état décoloré et coloré augmente de 43 à 51 % en diminuant la vitesse de balayage de 100 à 1 mV/s (figure 69).

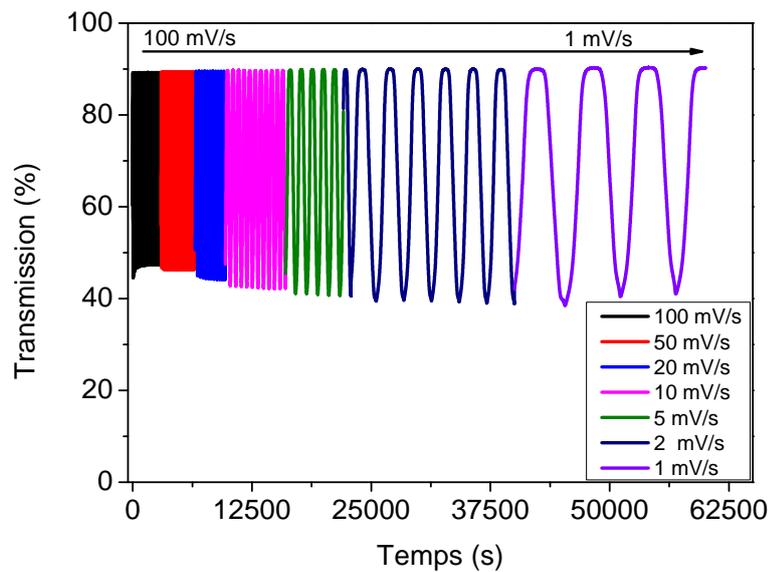


FIGURE 69. – Evolution de la transmission optique de $Ni_{1-x}O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1,4V/1,5V

L'évolution de la capacité et du contraste optique en fonction de la vitesse de balayage est similaire avec une diminution rapide des valeurs de 1 à 20 mV/s puis une stabilisation à partir de 50 mV/s (figure 70).

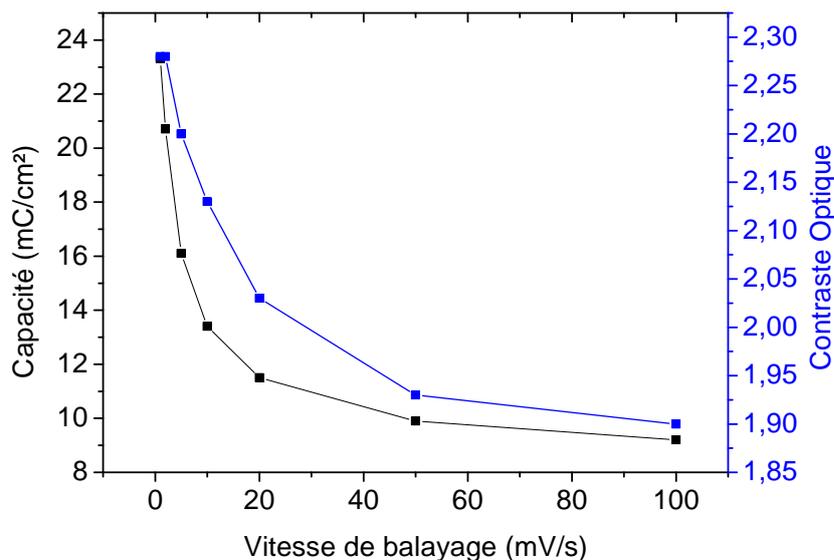


FIGURE 70. – Evolution de la capacité électrochimique et du contraste optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{NaTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-1,4\text{V}/1,5\text{V}$

L'évolution de l'efficacité de couleur en fonction de la vitesse de balayage présentée figure 71 montre une augmentation rapide de celle-ci (de $15,1$ à $26,7 \text{ cm}^2/\text{C}$) en augmentant la vitesse de balayage de 1 à 20 mV/s puis elle tend à se stabiliser autour de $30 \text{ cm}^2/\text{C}$ à partir de 50 mV/s .

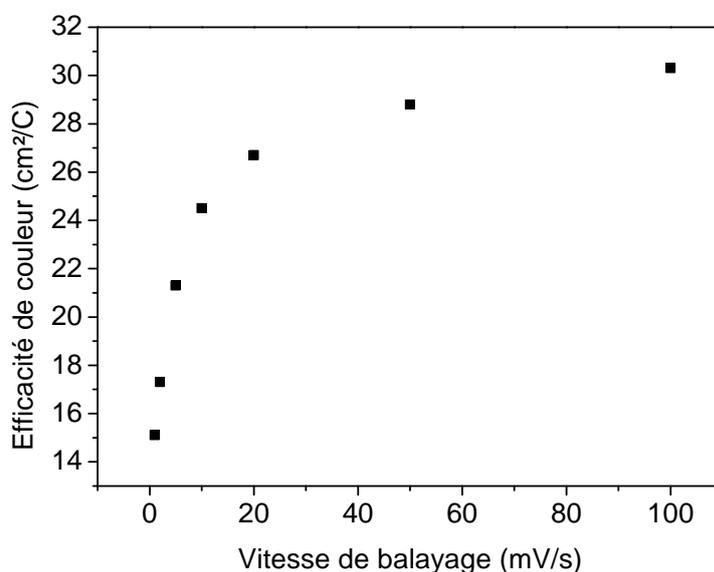


FIGURE 71. – Evolution de l'efficacité de couleur de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{NaTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-1,4\text{V}/1,5\text{V}$

Quel que soit l'électrolyte utilisé depuis le début de ces travaux, l'évolution des propriétés électrochromes de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$ en fonction de la vitesse de balayage est similaire.

Contributions capacitive et faradique

Pour les vitesses de balayage de 2 et 100 mV/s, sont retracées la courbe $i=k_1v=f(V)$ (courbe noire), correspondant à la contribution capacitive et la courbe rouge correspondant à la courbe expérimentale $i=k_1v+k_2v^{1/2}=f(V)$ (figure 72). La contribution capacitive, non négligeable à 2 mV/s, augmente avec la vitesse de balayage et représente quasiment 100% à 100 mV/s

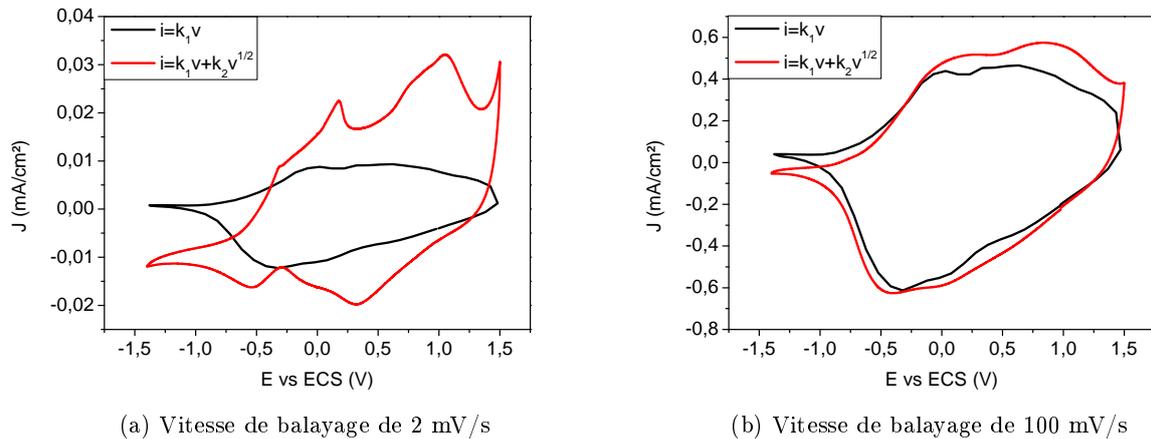


FIGURE 72. – Courbes calculées $i=k_1v$ (noire) et expérimentales (rouge) de $Ni_{1-x}O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage

La figure 73 récapitule le pourcentage des contributions capacitive et faradique en fonction de la vitesse de balayage. Les contributions capacitive deviennent majoritaires dans le mécanisme à partir d'une vitesse de balayage de 5 mV/s. A 1 mV/s, 63 % du courant total est lié à un comportement faradique (soit 37 % de capacitif) alors qu'il est de 18 % à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

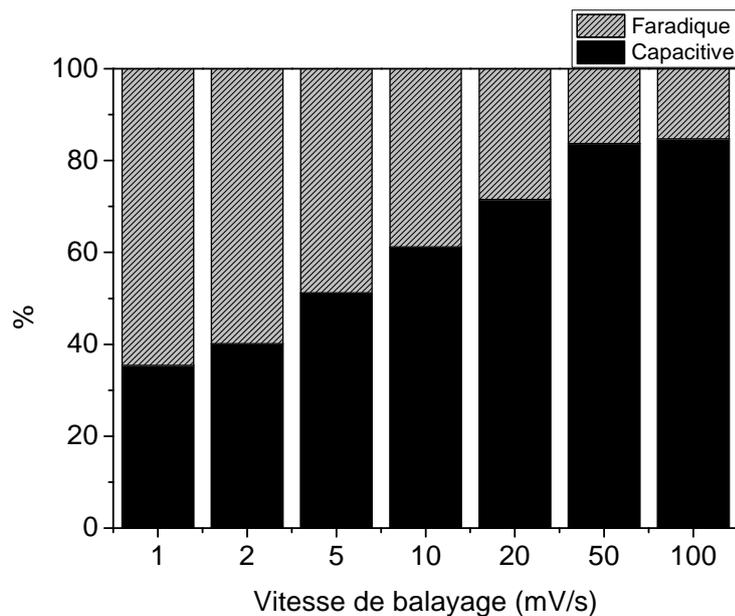


FIGURE 73. – Evolution des contributions capacitive et faradique de $Ni_{1-x}O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage

2.2.3. Temps de commutation

Le chronoampéromètre (figure 64a), enregistré pour des potentiels de -1,4 V(30 s)/1,5 V(30 s), indique une quasi-réversibilité du système avec une capacité en oxydation de 7,7 mC/cm² et de 6,7 mC/cm² en réduction.

Le temps de commutation mesuré à partir de l'évolution de la transmission optique enregistrée *in-situ* (figure 74b) est de 2,3 secondes pour la coloration et de 1,3 secondes pour la décoloration.

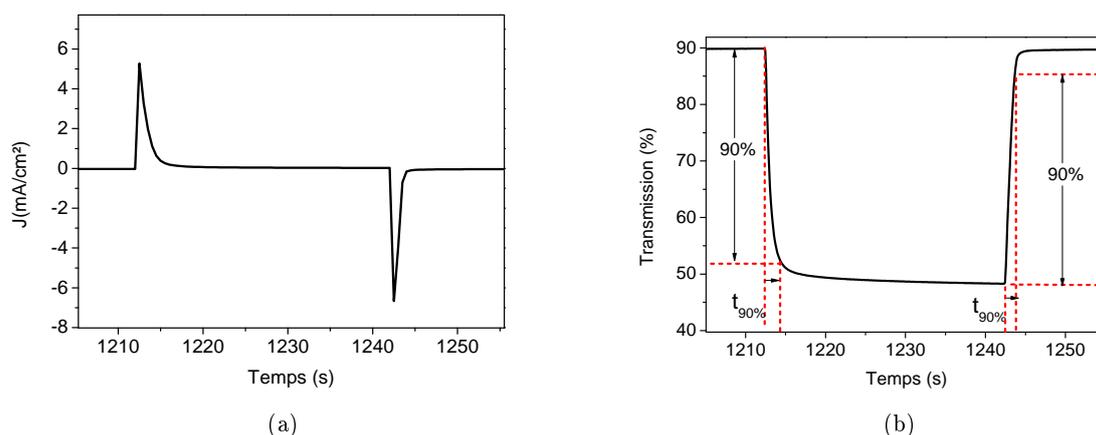


FIGURE 74. – (a) Chronoampéromètre et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de Ni_{1-x}O-2%/NaTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS dans la fenêtre de potentiel -1,4V(30 s)/1,5V(30 s)

2.2.4. Effet mémoire

La figure 75 représente l'évolution du potentiel (a) et de la transmission optique (b) en fonction des 4 étapes décrites dans la partie précédente.

Après une première étape à -1,4 V pendant 30 secondes (noir), le potentiel (l'OCV) atteint rapidement l'équilibre vers -0,4 V. Après l'application d'un potentiel de 1,5 V (bleu), l'OCV diminue progressivement de 1,4 V à 0,8 V (rose).

Le retour à l'équilibre après décoloration s'accompagne d'une légère diminution de 3 %, assez rapide. Au contraire après coloration, la transmission continue à augmenter après 60 secondes. L'équilibre n'est toujours pas atteint.

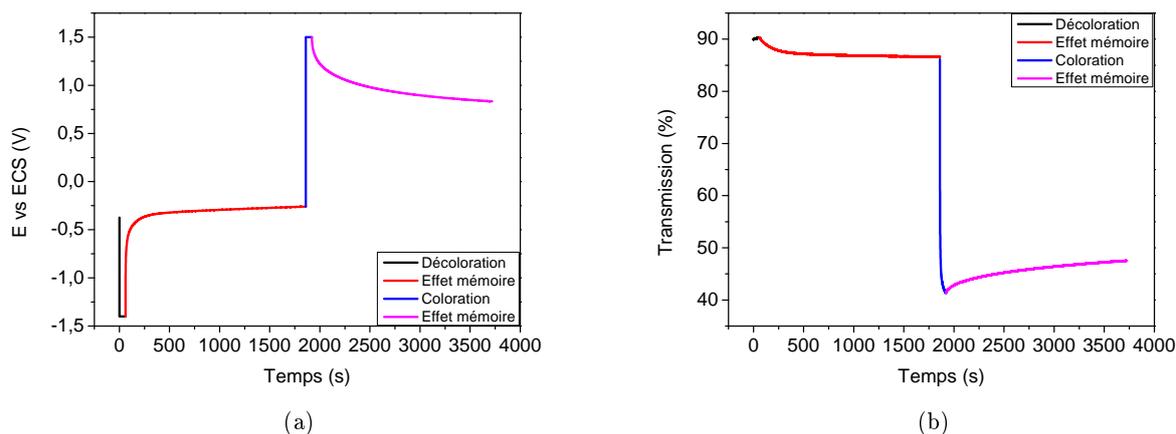


FIGURE 75. – Etude de l'effet mémoire de $Ni_{1-x}O-2\%/1:9 NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS, (a) Evolution du potentiel et (b) de la transmission optique enregistrée

2.2.5. Durabilité

La durabilité de la couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ a été testée sur plus de 900 cycles par chronoampérométrie en utilisant les paramètres suivant : $-1 V (20 s)/1,3 V(30 s)$. Les potentiels et les temps ont été ajustés pour obtenir un meilleur équilibre des capacités ($C_{ox}=8,7 mC/cm^2$ et $C_{red}=8,3 mC/cm^2$). La couche mince présente une bonne réversibilité avec une légère perte de 3 % de la transmission optique à l'état coloré après 900 cycles (figure 76).

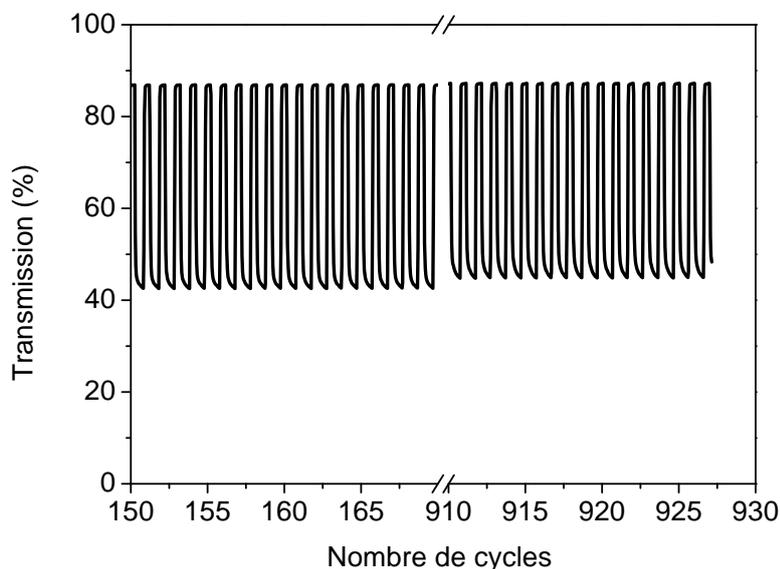


FIGURE 76. – Evolution de la transmission en fonction du nombre de cycles de $Ni_{1-x}O-2\%/1:9 NaTFSI-EMITFSI/Pt$ vs ECS

2.3. Démarrage en oxydation

Des travaux antérieurs au laboratoire avaient mis en évidence la participation des anions au mécanisme électrochrome lors du cyclage en milieu lithié de couches minces non stoechiométriques d'oxyde de nickel. Afin de poursuivre l'exploration du mécanisme, des cyclages ont été débutés en oxydation.

La figure 77 présente le voltampérogramme (a) et la transmission optique enregistrée *in-situ* (b) obtenue à la suite d'une première oxydation réalisée en électrolyte lithié. Une augmentation de la densité de courant associée à une diminution de la transmission est observée sans aucune pré-insertion de lithium.

Cela traduit le fait qu'une partie des Ni^{2+} sont oxydés en Ni^{3+} et cela ne peut se faire sans une compensation de charge par des anions TFSI⁻.

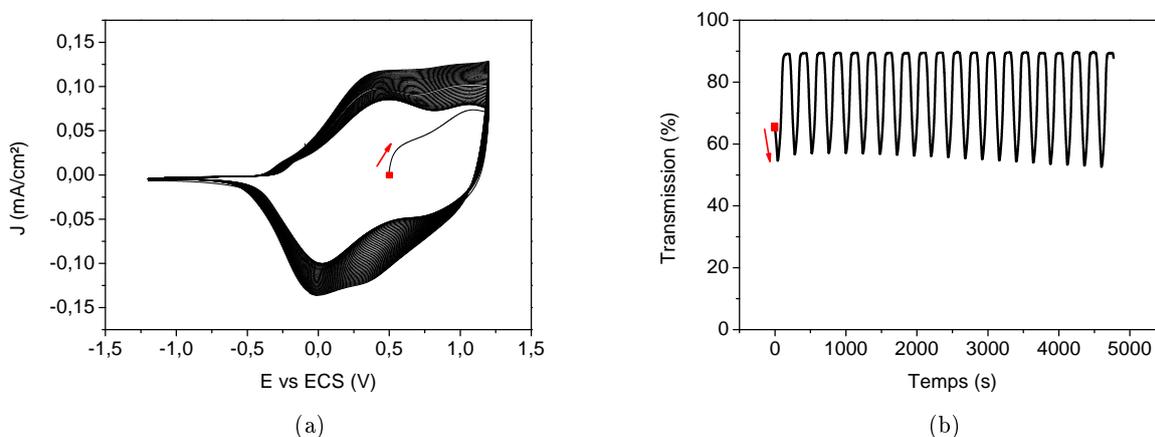


FIGURE 77. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS démarré par une première oxydation et à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Conclusion

Les systèmes $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt}$ ont été étudiés et présentent des voltampérogrammes quasi-similaires avec toutefois une fenêtre de balayage plus large lors du cyclage en milieu sodé. Globalement, l'évolution de leurs propriétés électrochromes est similaire en fonction de la vitesse de balayage. A faibles vitesses de balayage, la contribution capacitive est étonnamment supérieure pour $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ malgré la taille du cation Li^+ (76 pm) inférieure à celle de Na^+ (102 pm).

Les deux systèmes montrent une bonne cyclabilité sur presque 1000 cycles, des effets mémoire satisfaisants et des temps de commutation rapides. Les effets mémoire et les temps de commutation sont du même ordre de grandeur.

Le démarrage en oxydation de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ a permis de colorer la couche mince sans pré-insertion de petits cations et de montrer que la compensation des charges par TFSI⁻ était suffisante.

La non-nécessité de pré-insertion de petits cations pour obtenir la coloration de la couche mince d'oxyde de nickel nous a conduit dans la suite des travaux à réaliser des cyclages dans un électrolyte non lithié/sodé : EMITFSI.

3. Cyclage électrochimique en liquide ionique : EMITFSI

3.1. Chaîne électrochimique : Ni_{1-x}O-2%/EMITFSI/Pt vs ECS

3.1.1. Voltampérométrie cyclique et transmission optique

La couche mince de Ni_{1-x}O-2%, d'épaisseur 330 nm, a été cyclée 50 fois dans l'électrolyte EMITFSI et les mesures optiques ont été enregistrées *in-situ*. La fenêtre de potentiel était de -1 V/1,3 V et la vitesse de balayage était de 20 mV/s.

Le voltampérogramme (figure 78a) démontre une bonne cyclabilité dans un électrolyte sans petits cations. De forme rectangulaire initialement, un phénomène d'activation sur les 10 premiers cycles est associé à la croissance d'un pic en oxydation et en réduction situés à -0,6 V et -0,8 V respectivement.

Lors de cette période d'activation, la transmission optique diminue à l'état coloré. Elle se stabilise entre 88 et 47 % après 9 cycles. La coloration marron confirme l'oxydation de Ni²⁺ en Ni³⁺ et *vice-versa* (figure 78b). Le phénomène d'activation est traduit par une diminution de la transmission optique à l'état coloré lors des premiers cycles.

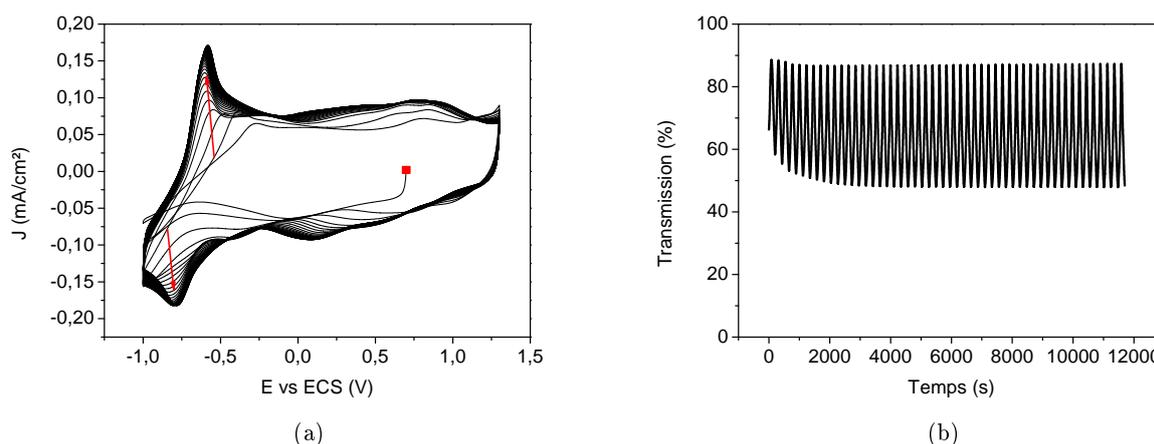


FIGURE 78. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de Ni_{1-x}O-2%/EMITFSI/Pt vs ECS dans une fenêtre de potentiel -1V/1,3V à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

3.1.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes

L'influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochimiques et optiques a été enregistrée dans une fenêtre de potentiel -1,0 V/1,3 V et dans une gamme de vitesse de balayage

1-100 mV/s.

La figure 79a montre une augmentation de la densité de courant en oxydation et en réduction lorsque la vitesse de balayage augmente. La comparaison (figure 79b) des voltampérogrammes à 1 et 100 mV/s montre l'absence à 1 mV/s des deux pics observés -0,5 V en oxydation et -0,9 V en réduction et une forme très rectangulaire et étroite à faible vitesse de balayage. Cette forme est caractéristique d'un mécanisme principalement régi par des phénomènes de surface.

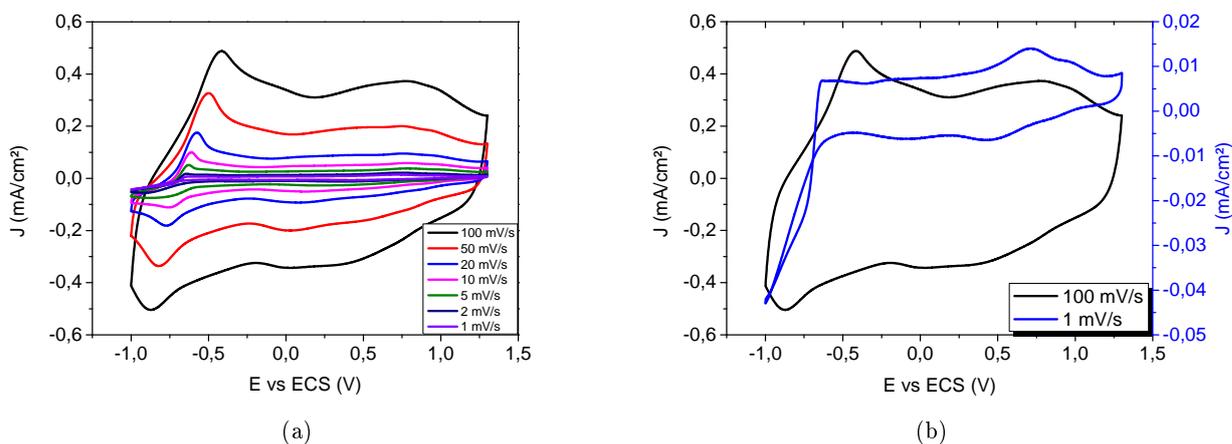


FIGURE 79. – (a) Evolution des voltampérogrammes de Ni_{1-x}O-2%/EMITFSI/Pt vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1V/1,3V. (b) Comparaison des voltampérogrammes à 1 et 100 mV/s

La différence de transmission optique entre l'état décoloré et coloré de la couche mince Ni_{1-x}O-2% varie de 36 à 43 % en diminuant la vitesse de balayage de 100 à 1 mV/s (figure 80).

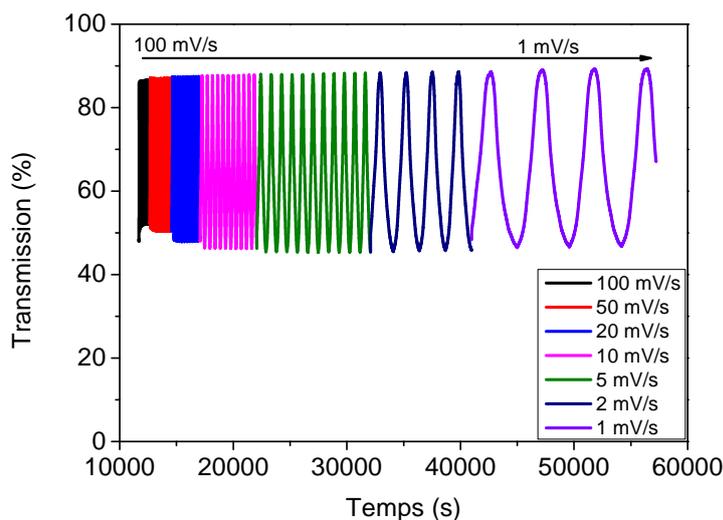


FIGURE 80. – Evolution de la transmission optique de Ni_{1-x}O-2%/EMITFSI/Pt vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1V/1,3V

L'évolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage, présentée figure 81, montre une diminution rapide de la capacité de 26,7 à 9,8 mC/cm² avec l'augmentation de la vitesse de

balayage avant d'atteindre une stabilité autour de 8 mC/cm^2 à partir de 50 mV/s . Le contraste optique adopte la même tendance.

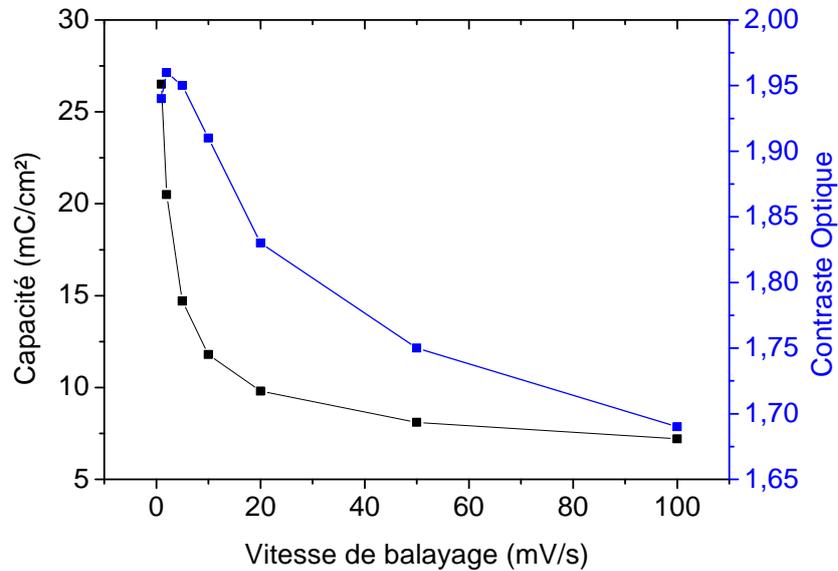


FIGURE 81. – Evolution de la capacité et du contraste optique de $Ni_{1-x}O-2\%/EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-1V/1,3V$

La figure 82 rapporte une augmentation rapide de l'efficacité de couleur de $10,9$ à $26,8 \text{ cm}^2/C$ en augmentant la vitesse de balayage de 1 à 20 mV/s puis celle-ci se stabilise autour de $30 \text{ cm}^2/C$ à partir d'une vitesse de balayage de 50 mV/s .

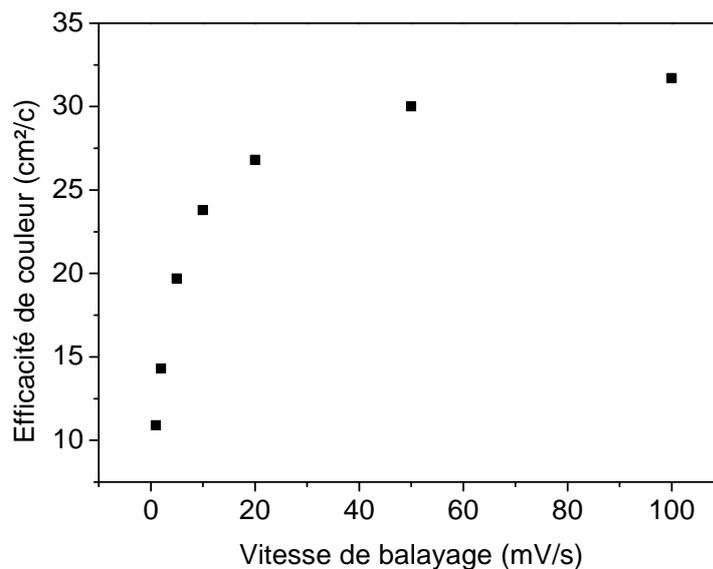


FIGURE 82. – Efficacité de couleur de $Ni_{1-x}O-2\%/EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel $-1V/1,3V$

L'influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes semblent avoir les mêmes

conséquences dans cet électrolyte que dans les électrolytes précédents avec une évolution rapide des propriétés entre 1 et 20 mV/s puis une tendance à la stabilisation à partir de 50 mV/s.

Contributions capacitive et faradique

Pour les vitesses de balayage de 2 et 100 mV/s, sont retracées la courbe $i=k_1v=f(V)$ (courbe noire), correspondant à la contribution capacitive et la courbe rouge correspondant à la courbe expérimentale $i=k_1v+k_2v^{1/2}=f(V)$ (figure 83). La contribution capacitive, non négligeable à 2 mV/s, augmente avec la vitesse de balayage et représente quasiment 100% à 100 mV/s

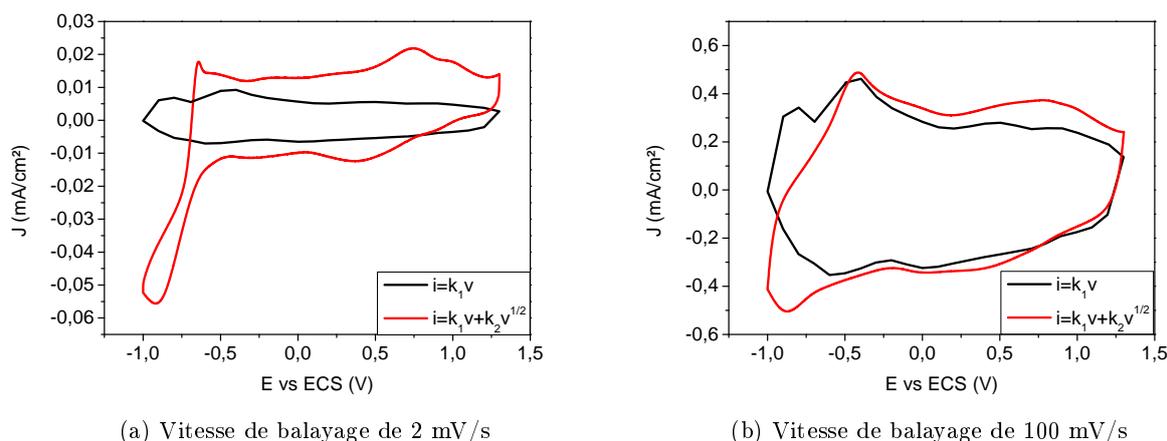


FIGURE 83. – Courbes calculées $i=k_1v$ (noire) et expérimentales (rouge) de $Ni_{1-x}O_{2\%}/EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1V/1,3V

La figure 84 récapitule le pourcentage des contributions capacitive et faradique en fonction de la vitesse de balayage. Les contributions capacitives deviennent majoritaires à partir d'une vitesse de balayage de 10 mV/s. A 1 mV/s, 72 % du courant total est lié à un comportement faradique alors qu'il est de 14 % à une vitesse de balayage de 100 mV/s. Cette proportion de pourcentage faradique reste surprenante pour un cyclage dans un électrolyte ne contenant que de gros cations.

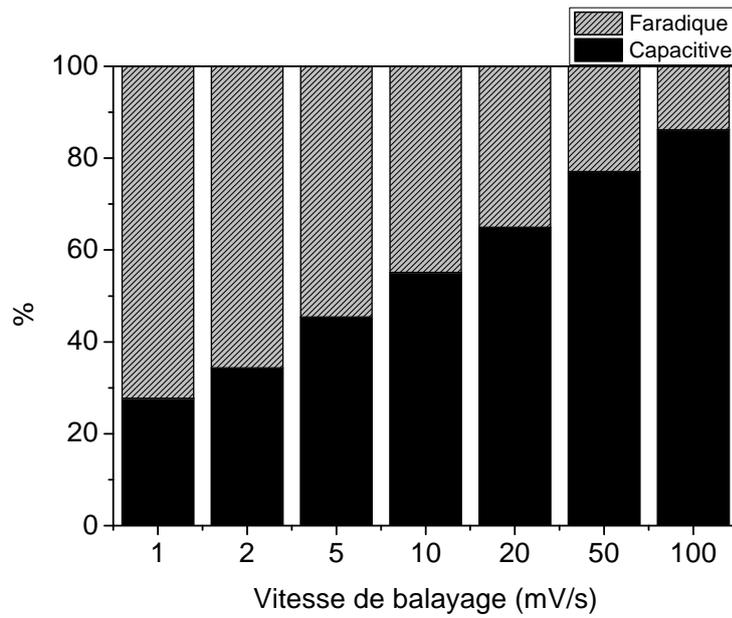


FIGURE 84. – Evolution des contributions capacitive et faradique $Ni_{1-x}O-2\%/EMITFSI/Pt$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage et dans une fenêtre de potentiel -1V/1,3V

3.1.3. Temps de commutation

Le chronoampérogramme (figure 64a), enregistré pour des potentiels de -1 V(30 s)/1,3 V(30 s), indique une quasi-réversibilité du système avec une capacité en oxydation de 6,9 mC/cm² et de 7,6 mC/cm² en réduction.

Le temps de commutation mesuré à partir de l'évolution de la transmission optique enregistrée *in-situ* (figure 85b) est de 5,1 secondes pour la coloration et 2,1 secondes pour la décoloration.

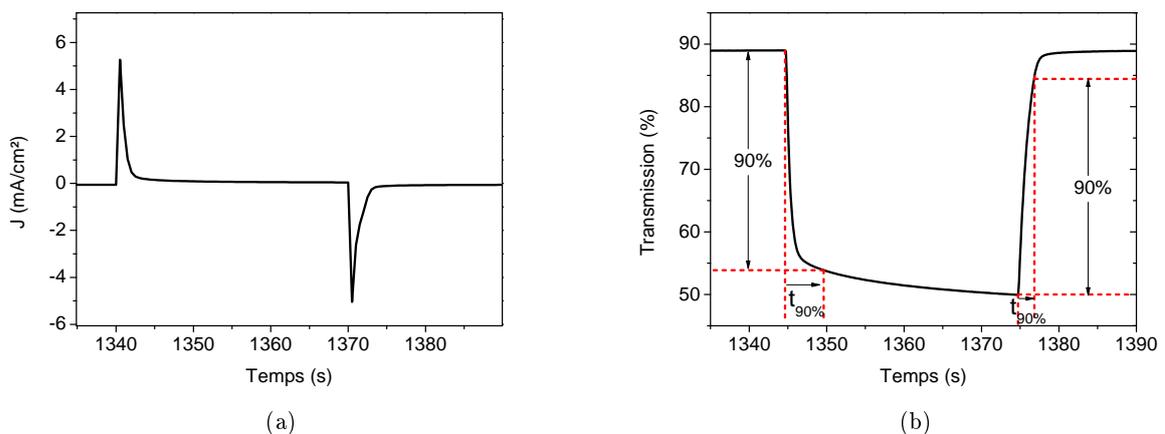


FIGURE 85. – (a) Chronoampérogramme et (b) transmission optique enregistrée *in-situ* de $Ni_{1-x}O-2\%/EMITFSI/Pt$ vs ECS dans la fenêtre de potentiel -1V(30 s)/1,3V(30 s)

3.1.4. Effet mémoire

La figure 86 présente l'évolution du potentiel (a) et de la transmission optique (b) en fonction des 4 étapes décrites dans la partie précédente.

Après une première étape à -1 V pendant 30 secondes (noir), le potentiel (l'OCV) atteint rapidement l'équilibre vers -0,1 V. Après l'application d'un potentiel de 1,3 V (bleu), l'OCV diminue progressivement de 1,3 V à 0,7 V (rose).

Le retour à l'équilibre après décoloration s'accompagne d'une légère diminution de 2%, assez rapide. Au contraire après coloration, la transmission continue à augmenter après 60 secondes. L'équilibre n'est toujours pas atteint. Cette observation corrobore un temps de coloration plus élevé associé au passage d'un état isolant vers un état conducteur.

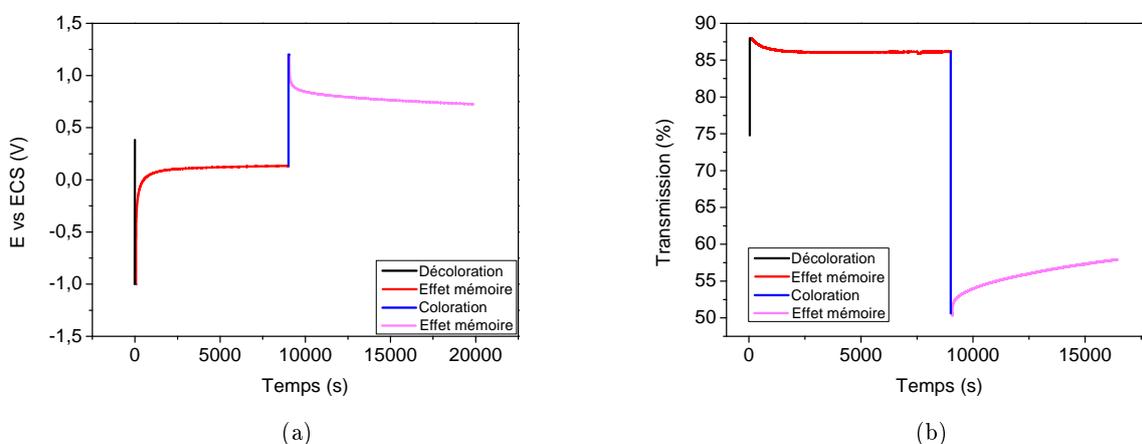


FIGURE 86. – Etude de l'effet mémoire de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/EMITFSI/Pt}$ vs ECS, (a) Evolution du potentiel et (b) de la transmission optique enregistrée

3.1.5. Durabilité

La durabilité de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ a été testée sur 100 cycles par chronoampérométrie en utilisant les paramètres suivants : -1 V (1 min)/1,3 V(1 min). Les potentiels et les temps ont été ajustés pour obtenir un meilleur équilibre des capacités ($C_{\text{ox}}=7,9 \text{ mC/cm}^2$ et $C_{\text{red}}=8,7 \text{ mC/cm}^2$). La couche mince présente une bonne réversibilité sans perte de transmission optique (figure 87).

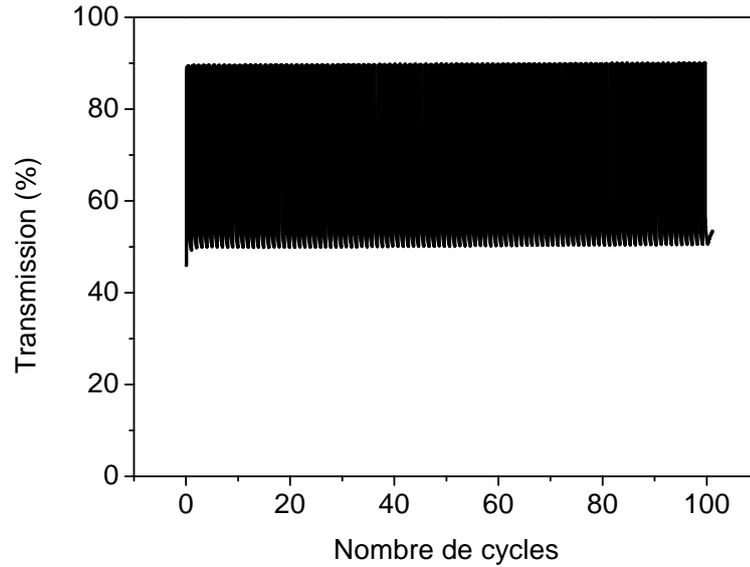


FIGURE 87. – Transmission optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/EMITFSI/Pt}$ vs ECS en fonction du nombre de cycles

3.2. Démarrage en oxydation

La figure 88a présente le voltampérogramme (a) et la transmission optique enregistrée *in-situ* (b) à la suite d'une première oxydation. Une augmentation de la densité de courant associée à une diminution de la transmission (88b) est observée sans aucune pré-insertion de cations.

Encore une fois, cela traduit le fait qu'une partie des Ni^{2+} sont oxydés en Ni^{3+} et cela ne peut se faire sans une compensation de charge des anions TFSI^- .

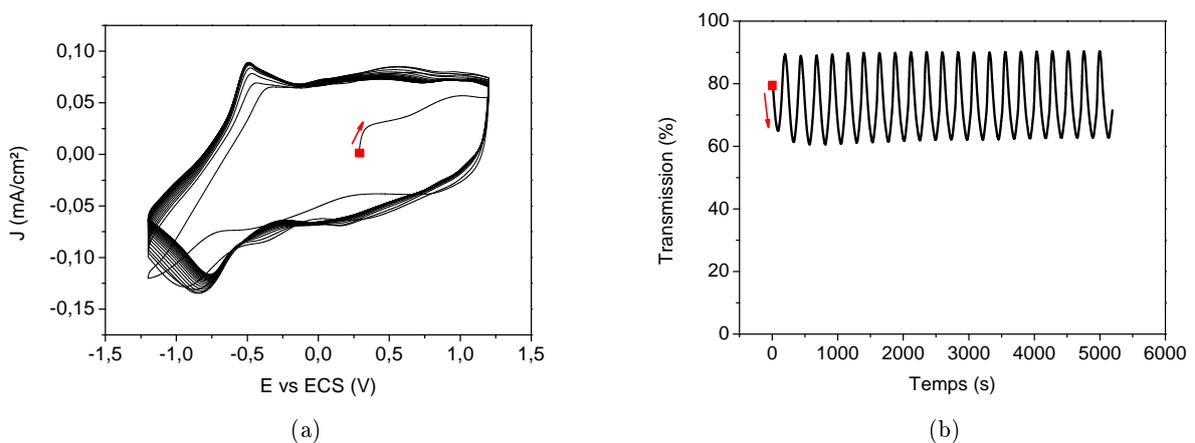


FIGURE 88. – (a) Voltampérogramme et (b) transmission optique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/EMITFSI/Pt}$ vs ECS après un démarrage par une première oxydation à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Conclusion

La couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ se colore et se décolore sans présence de petits cations et malgré la présence de gros cations et anions (surface de $\text{EMI}^+ = 0,5 \times 0,8 \text{ nm}^2$ et $\text{TFSI}^- = 0,9 \times 0,6 \text{ nm}^2$ [173]). Le système $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{EMITFSI}/\text{Pt}$ présente un voltampérogramme plus rectangulaire que les deux précédents systèmes et nécessite une fenêtre de potentiel plus large afin que la couche mince puisse entièrement se colorer ou se décolorer.

L'évolution des propriétés électrochromes en fonction de la vitesse de balayage est similaire à celles observées dans l'électrolyte lithié et sodé. Étonnamment, à plus faibles vitesses de balayage, les contributions capacitatives sont plus faibles pour les deux premiers systèmes.

Le temps de commutation et l'effet mémoire de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ dans cet électrolyte sont également du même ordre que précédemment.

Le démarrage en oxydation de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{EMITFSI}/\text{Pt}$ a permis de colorer la couche mince sans pré-insertion de petits cations et de montrer que la compensation des charges par TFSI^- était suffisante.

Le modèle choisi pour calculer le pourcentage de chaque contribution est remis en question et peut ne pas être totalement adapté à nos systèmes.

Le cyclage de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ dans EMITFSI et le comportement similaire de la couche dans les 3 électrolytes montre que le mécanisme est plus compliqué qu'une simple insertion du Li^+ . Une discussion portant sur la comparaison des 3 systèmes et sur la comparaison avec un matériau d'insertion, WO_3 , a été menée dans la partie suivante.

4. Discussion

4.1. Influence de la nature de l'électrolyte

4.1.1. Voltampérométrie cyclique et transmission optique

La figure 89a compare les voltampérogrammes des 3 systèmes suivants :

- $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt vs ECS}$
- $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{NaTFSI-EMITFSI}/\text{Pt vs ECS}$
- $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{EMITFSI}/\text{Pt vs ECS}$

Les systèmes dans un électrolyte lithié ou sodé ont des voltampérogrammes similaires avec la présence de deux pics en réduction et en oxydation tandis ceux cyclés dans EMITFSI sont caractérisés par une forme plus rectangulaire. La commutation entre état coloré et décoloré nécessite une fenêtre de potentiel plus large pour les systèmes NaTFSI-EMITFSI et EMITFSI.

Quel que soit l'électrolyte, les transmissions optiques à l'état décoloré ($T=89\%$) sont similaires alors qu'à l'état coloré, la transmission optique est d'autant plus faible que l'électrolyte possède des petits cations (figure 89b).

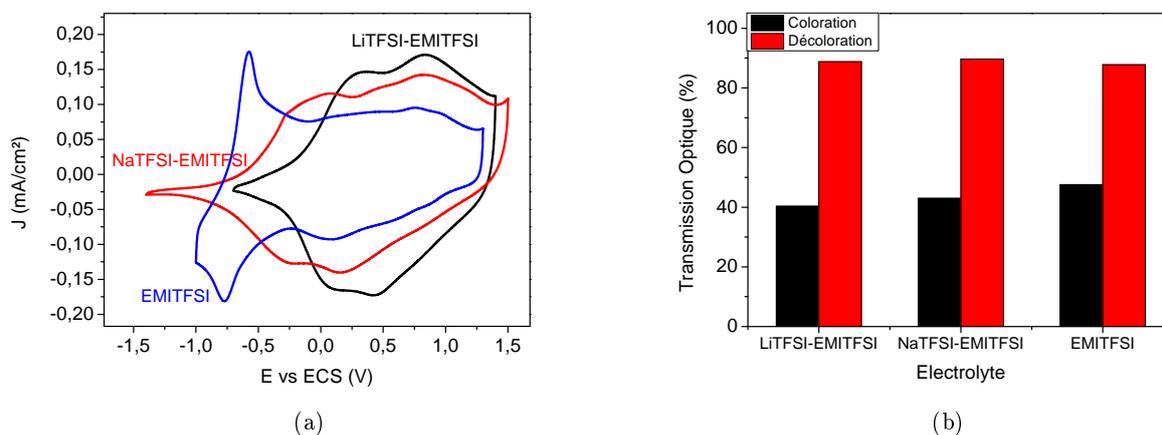


FIGURE 89. – Comparaison des (a) voltampérogrammes et (b) des transmissions optiques à l'état coloré et décoloré des couches minces de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ cyclées dans les électrolytes LiTFSI-EMITFSI, NaTFSI-EMITFSI et EMITFSI à une vitesse de balayage de 20 mV/s. La chaîne électrochimique est : $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{électrolyte}/\text{Pt vs ECS}$

4.1.2. Influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes

La tendance de l'évolution des efficacités de couleur en fonction de la vitesse de balayage, présentée figure 90, est la même pour tous les systèmes, avec une forte augmentation de celle-ci

lorsque la vitesse de balayage est augmentée de 1 à 20 mV/s puis une stabilisation à des vitesses supérieures. L'efficacité de couleur plus élevée dans le cas du système Ni_{1-x}O-2%/LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS résulte d'un plus grand contraste optique et d'une plus faible capacité que pour les deux autres systèmes.

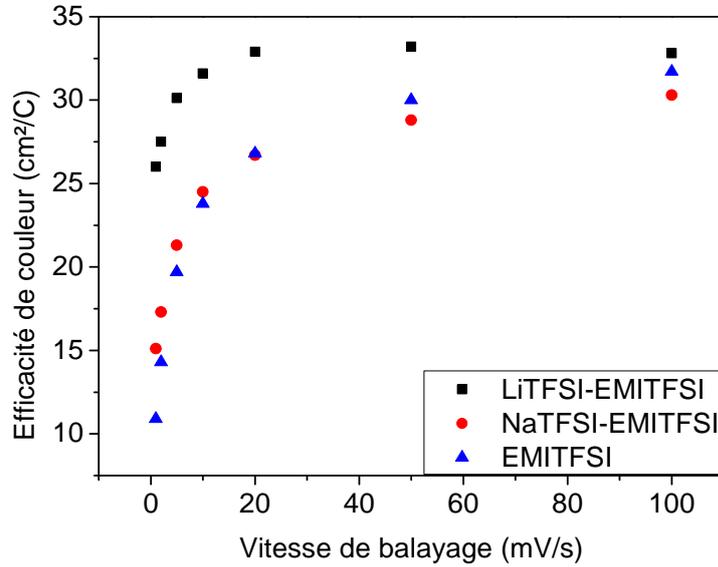


FIGURE 90. – Evolution de l'efficacité de couleur de Ni_{1-x}O-2%/électrolyte/Pt vs ECS en fonction de la vitesse de balayage

Il a été tracé pour chaque système sur la figure 91, l'évolution du ratio $\frac{Q_{x\text{mV/s}}}{Q_{1\text{mV/s}}}$ en fonction de la vitesse de balayage. La tendance est la même quel que soit le système, avec une diminution du ratio de capacités jusqu'à atteindre une vitesse de balayage de 20 mV/s puis une stabilisation des ratios pour des vitesses de balayage supérieures. Cependant, la perte de capacité aux faibles vitesses de balayage est beaucoup plus importante pour Ni_{1-x}O-2%/EMITFSI/Pt et Ni_{1-x}O-2%/NaTFSI-EMITFSI/Pt, ce qui peut exprimer une plus grande difficulté des cations Na⁺ à s'insérer profondément dans la couche mince Ni_{1-x}O-2% alors que les cations EMI⁺ viendrait uniquement s'adsorber en surface ou « s'insérer » seulement dans les premiers nanomètres.

A partir d'une vitesse de balayage de 20 mV/s, la stabilité des ratios peut exprimer que le mécanisme est majoritairement régulé par des phénomènes rapides de surface.

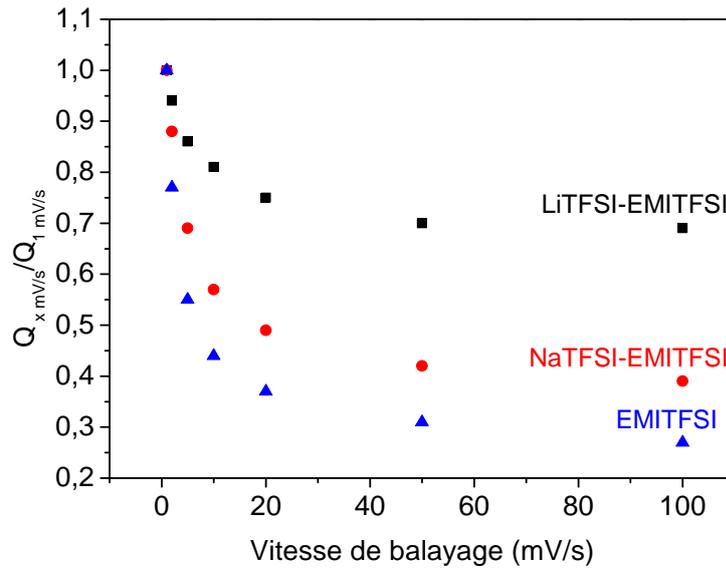


FIGURE 91. – Evolution du ratio $\frac{Q_{x\text{mV/s}}}{Q_{1\text{mV/s}}}$ de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/électrolyte/Pt}$ vs ECS, en fonction de la vitesse de balayage

La comparaison des systèmes sur l'influence de la vitesse de balayage sur les propriétés électrochromes permet de confirmer une participation commune des phénomènes de surface et d'insertion. Ceux-ci sont plus où moins importants selon la vitesse de balayage utilisée.

4.1.3. Temps de commutation

La comparaison des temps de commutation confirme que quel que soit l'électrolyte une cinétique plus rapide en décoloration qu'en coloration (figure 92). Étonnamment, le système $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/NaTFSI-EMITFSI/Pt}$ a les temps de commutation de coloration ou de décoloration les plus rapides.

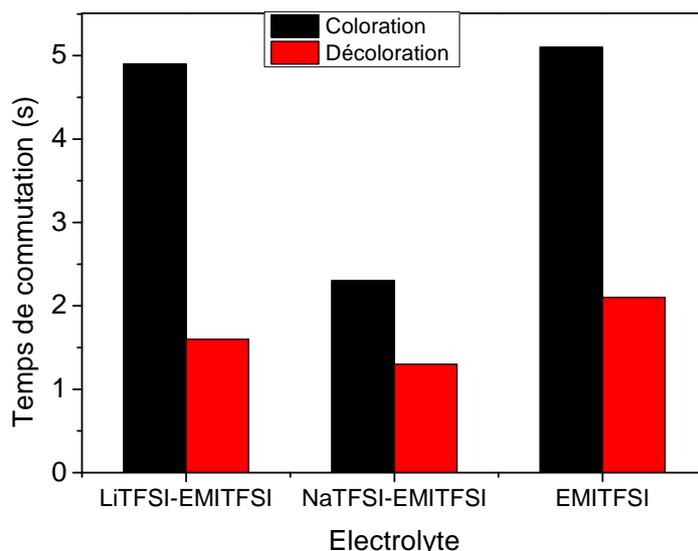


FIGURE 92. – Temps de commutation pour colorer et décolorer en fonction de l'électrolyte

4.1.4. Effet mémoire

La figure 93 montre l'effet mémoire (transmission optique et OCV) de chaque système après 200 secondes. Quel que soit le système, un plus faible effet mémoire est observé à l'état coloré (perte de transmission d'environ 8 % contre 2-3 % pour l'état décoloré) alors que la perte d'OCV est plus grande à l'état décoloré, mais l'équilibre est plus rapidement atteint.

L'électrolyte n'a pas d'influence majeure sur l'effet mémoire.

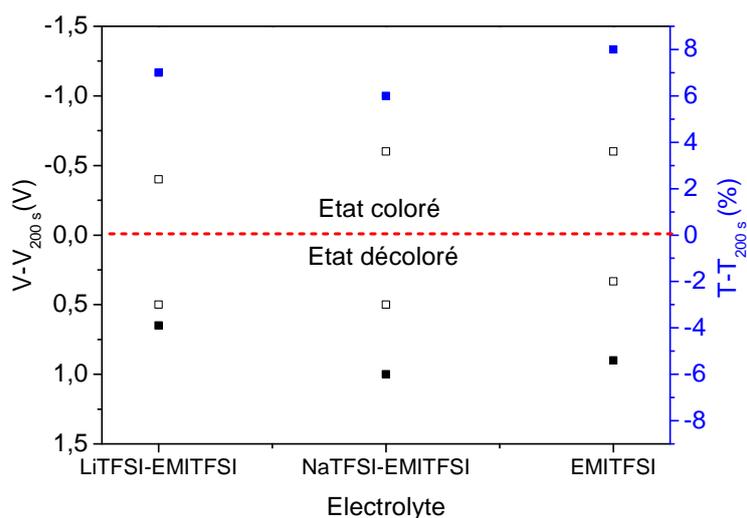


FIGURE 93. – Evolution de l'OCV et de la transmission après l'application d'un potentiel de coloration et de décoloration de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/electrolyte/Pt vs ECS}$.

4.1.5. Conclusion

La couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%$ cycle dans les 3 électrolytes et présente un contraste optique semblable quel que soit l'électrolyte. Les voltampérogrammes diffèrent mais présentent une forme rectangulaire commune entre 0,4 V et 1,2 V. Les propriétés électrochromes ne diffèrent pas de façon majeure en fonction de l'électrolyte. La prédominance des phénomènes d'insertion vis-à-vis des phénomènes de surface est remise en question.

La forme rectangulaire observée pour les différents voltampérogrammes entre 0,4 V et 1,2 V, nous a conduit à étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le voltampérogramme de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS découpé en deux zones, -0,7 V et 0,4 V d'une part et 0,4 V et 1,2 V d'autre part.

4.2. Voltampérométrie cyclique par zone

La fenêtre de balayage -0,7 V/1,2 V a été découpée en 2 zones, soit -0,7 V et 0,4 V d'une part et 0,4 V et 1,2 V d'autre part. Les cyclages ont été réalisés dans la gamme de vitesses de balayage 2-50 mV/s.

La figure 94 présente l'évolution des voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage et montre une augmentation de la densité de courant avec la vitesse de balayage. Dans la zone 0,4 V-1,2 V, le voltampérogramme est particulièrement rectangulaire tandis qu'entre -0,7 V et 0,4 V, le voltampérogramme présente un pic à 0,15 V en oxydation et 0 V lors de la réduction. En comparaison avec la figure 77a, le voltampérogramme entre 0,4 V et 1,2 V ne présente plus de pics.

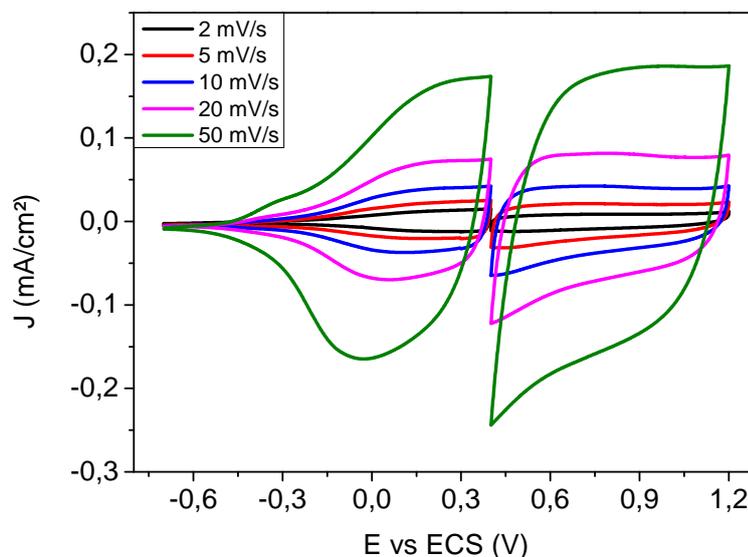


FIGURE 94. – Evolution des voltampérogrammes (entre -0,7 V et 0,4 V d'une part et 0,4 V et 1,2 V d'autre part) de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage (mV/s).

La figure 95 rapporte l'évolution de la capacité pour chaque partie du voltampérogramme en

fonction de la vitesse de balayage. Lorsque le cyclage électrochimique est effectué entre -0,7 V et 0,4 V, la capacité diminue fortement quand la vitesse de balayage augmente de 2 à 5 mV/s puis diminue linéairement entre 10 et 50 mV/s, alors qu'entre 0,4 V et 1,2 V la diminution se fait linéairement avec la vitesse de balayage.

Un comportement type faradique (insertion moins efficace à plus grande vitesse de balayage) peut être associé à la première zone (entre -0,7 V et 0,4 V) alors qu'un comportement plutôt capacitif (adsorption des cations ou anions plus ou moins rapide indépendamment de la vitesse de balayage) peut être attribuée à la deuxième zone (entre 0,4 V et 1,2 V).

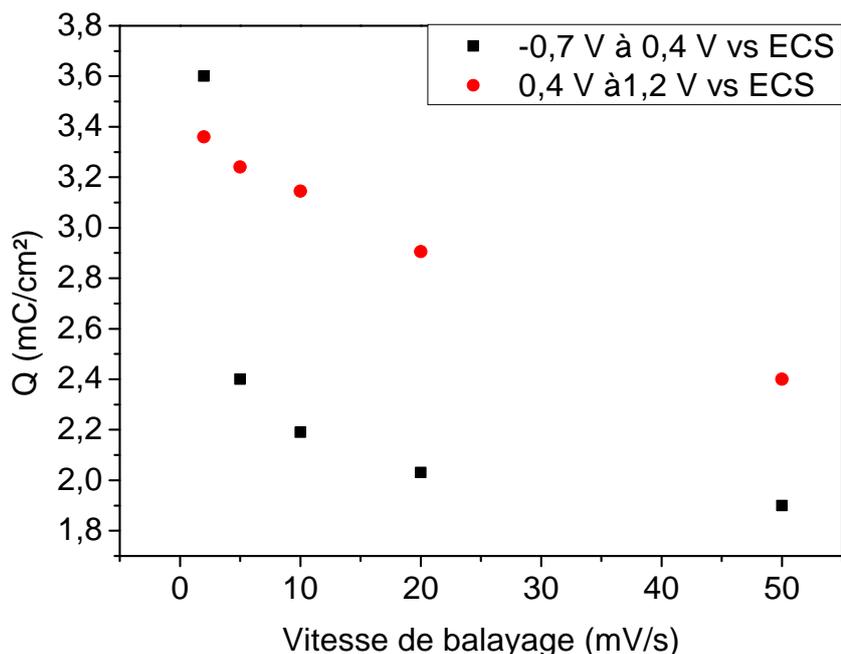


FIGURE 95. – Evolution de capacité électrochimique (entre -0,7 V et 0,4 V d'une part et 0,4 V et 1,2 V d'autre part) de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage.

A l'aide de la formule $i = k_1v + k_2v^{1/2}$, les contributions capacitive pour chaque fenêtre de potentiel et aux vitesses de balayage de 2 et 50 mV/s ont été tracées (courbe noire), (figures 96 et 97). Une augmentation de la contribution capacitive est observée lorsque la vitesse de balayage augmente. Une contribution capacitive plus élevée est observée pour la fenêtre de potentiel 0,4 V et 1,2 V.

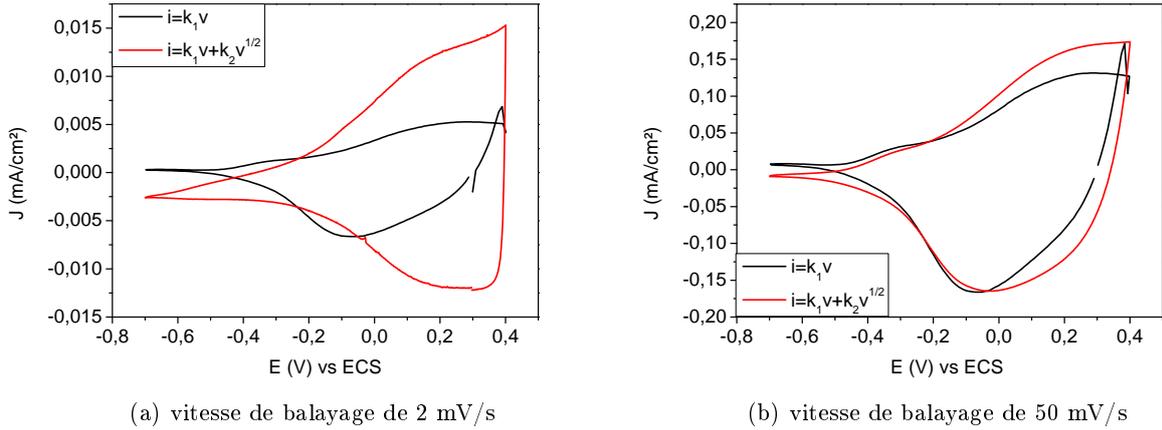


FIGURE 96. – Evolution de la contribution capacitive dans la fenêtre de potentiel -0,7 V et 0,4 V (courbe noire) de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage.

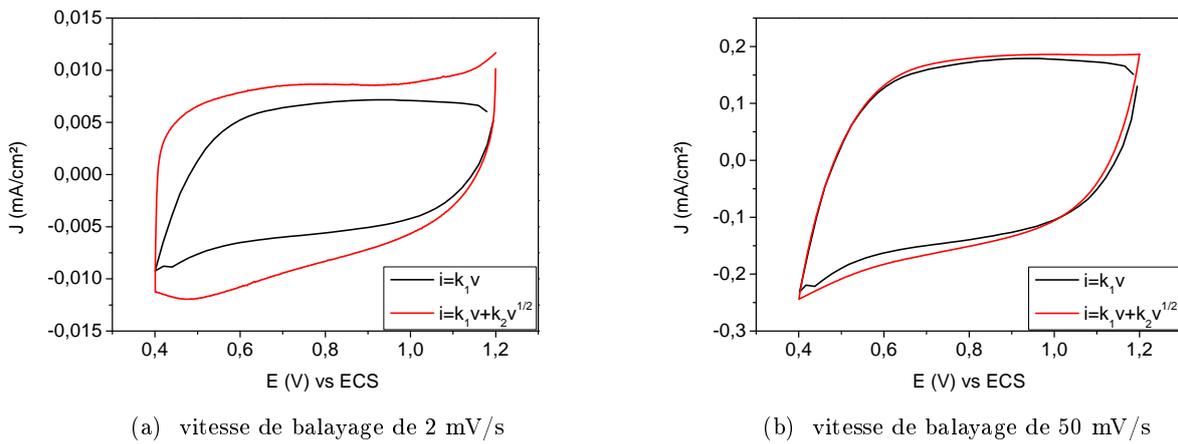
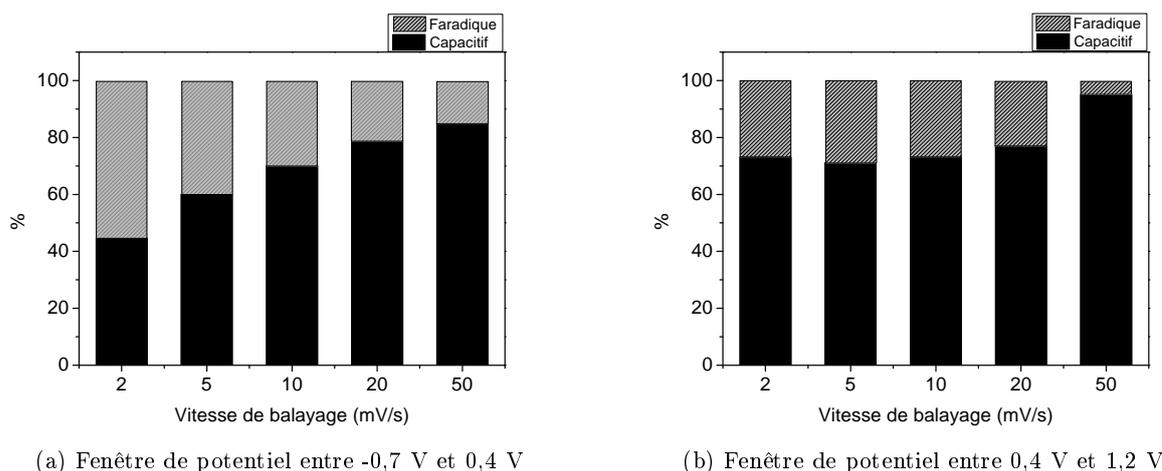


FIGURE 97. – Evolution de la contribution capacitive dans la fenêtre de potentiel 0,4 V et 1,2 V (courbe noire) de $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS en fonction de la vitesse de balayage.

L'évolution des contributions capacitive et faradique en fonction de la vitesse de balayage est présentée figure 98. Pour le cyclage électrochimique effectué dans la fenêtre de potentiel -0,7 V/0,4 V, une contribution faradique de 55 % est observée à une vitesse de balayage de 2 mV/s. Cette contribution diminue progressivement jusqu'à 15 % pour une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Lorsque le cyclage électrochimique est effectué dans la fenêtre de potentiel 0,4 V/1,2 V, la contribution faradique (environ égale à 27 %) reste stable jusqu'à une vitesse de balayage de 20 mV/s. A une vitesse de balayage de 50 mV/s, la contribution faradique est de 5 %.

Les deux parties du voltampérogramme réagissent différemment en fonction de la vitesse de balayage. La zone -0,7 V/0,4 V est majoritairement attribuée à un comportement faradique alors que la zone 0,4 V/1,2 V est essentiellement attribuée à un comportement capacitif.



(a) Fenêtre de potentiel entre -0,7 V et 0,4 V

(b) Fenêtre de potentiel entre 0,4 V et 1,2 V

FIGURE 98. – Evolution de la contribution capacitive et faradique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFESI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS (entre -0,7 V et 0,4 V, et entre 0,4 V et 1,2 V) en fonction de la vitesse de balayage utilisée

Le voltampérogramme de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFESI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS entre -0,7 V et 0,4 V, présenté figure 99, montre un phénomène d'activation dans les premiers cycles caractéristique d'une insertion progressive. Ce phénomène est également traduit par une diminution de la transmission à l'état coloré de 70 à 65 %.

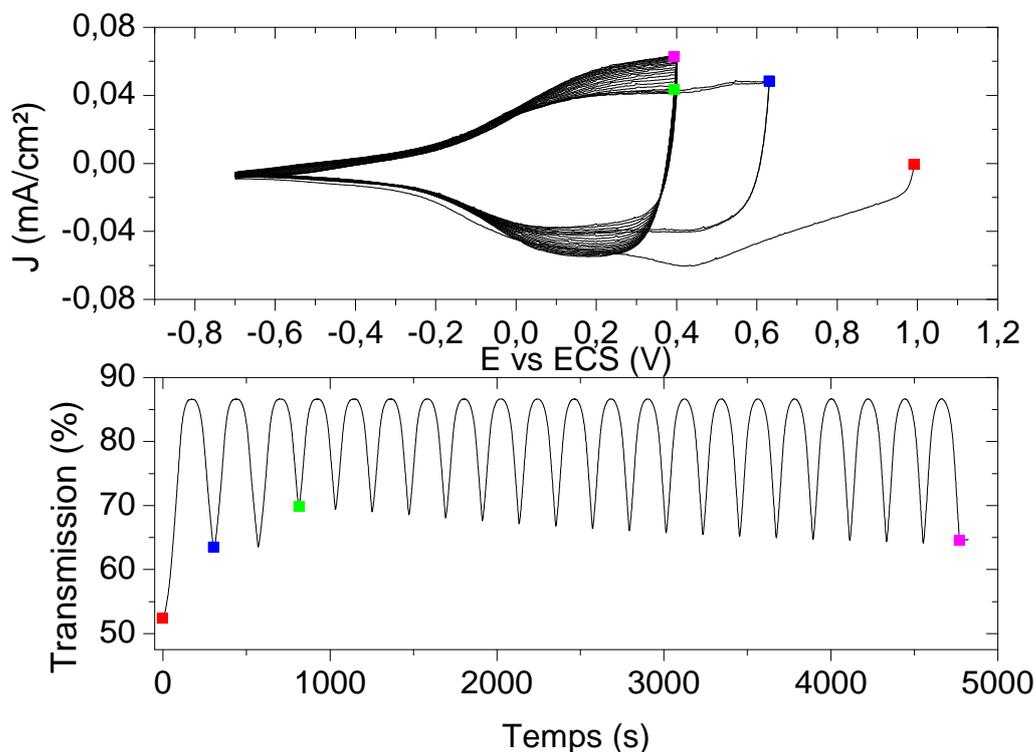


FIGURE 99. – Voltampérogramme et transmission optique enregistrée *in-situ* de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFESI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une fenêtre de potentiel de -0,7 V à 0,4 V

Le voltampérogramme de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFESI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS entre 0,4 V et 1,2 V, présenté figure 100, montre une cyclabilité du système sans phénomène d'activation. La transmis-

sion optique varie de 60 à 47 % sans présenter de modification au fur et à mesure des cyclages.

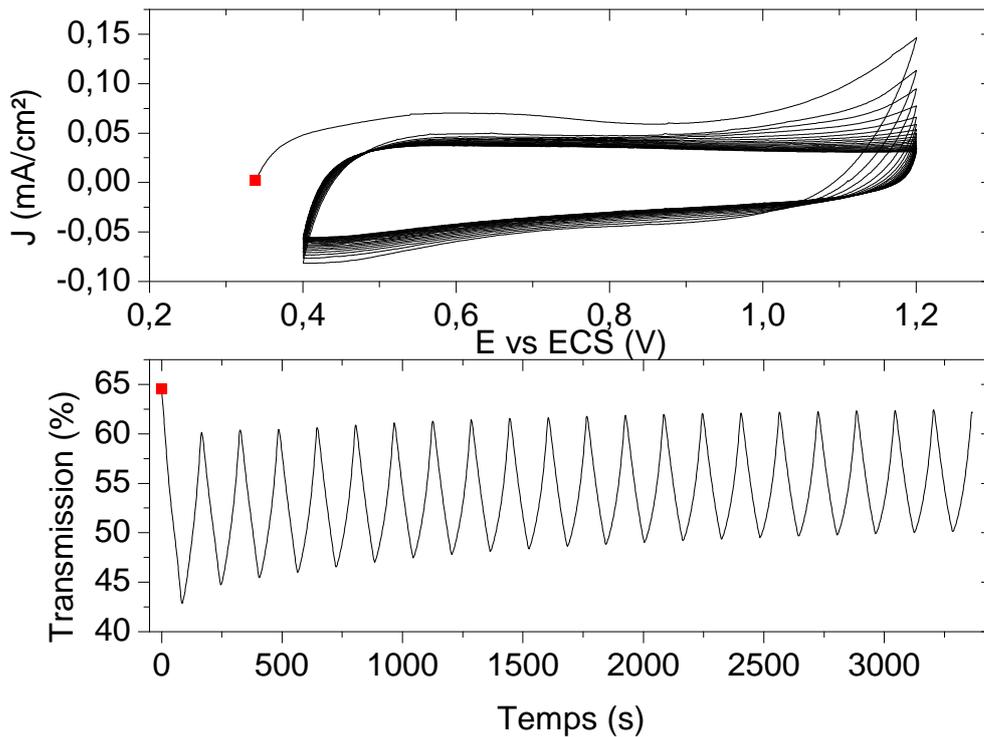


FIGURE 100. – Voltampérométrie et évolution de la transmission optique enregistrée *in-situ* de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS à une vitesse de balayage de 10 mV/s dans une fenêtre de potentiel de 0,4 V à 1,2 V

Conclusion

L'étude du découpage de la voltampérométrie cyclique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%/LiTFSI-EMITFSI/Pt}$ vs ECS en deux zones montre qu'un phénomène d'insertion se produit entre -0,7 V et 0,4 V alors qu'un phénomène de surface se produit entre 0,4 V et 1,2 V.

Pour la suite de la discussion, le comportement atypique de l'oxyde de nickel dans LiTFSI-EMITFSI a été comparé au comportement de l'oxyde de tungstène dans LiTFSI-EMITFSI, connu pour être uniquement lié à un comportement faradique.

4.3. Comparaison avec un matériau d'insertion : l'oxyde de tungstène (WO_3)

La figure 101 compare l'évolution des voltampérométries en fonction de la vitesse de balayage entre une couche mince de WO_3 et une couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ cyclées dans LiTFSI-EMITFSI. Les deux couches minces ont été déposées par pulvérisation cathodique et ont une épaisseur de 360 nm et 330 nm respectivement.

La figure 101 rapporte une augmentation de la densité de courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage quelle que soit la couche mince. Un important déplacement de la partie

anodique du voltampérogramme vers les hauts potentiels est observé pour la couche mince de WO_3 lorsque la vitesse de balayage augmente.

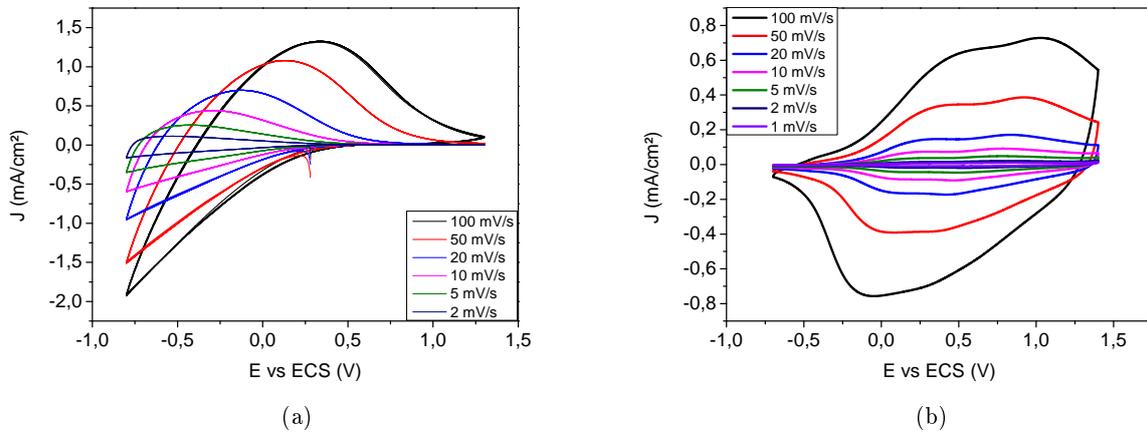


FIGURE 101. – Evolution des voltampérogrammes en fonction de la vitesse de balayage, (a) $\text{WO}_3/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS, épaisseur 360 nm et (b) $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ vs ECS, épaisseur de 330 nm

La figure 102 présente la comparaison de l'évolution de la transmission optique en fonction de la vitesse de balayage entre la couche mince de WO_3 et la couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$. La figure 102a montre une diminution progressive (de 55 à 38 %) de la transmission à l'état coloré de la couche mince de WO_3 avec la diminution de la vitesse de balayage de 100 à 10 mV/s. La transmission optique n'évolue presque plus en dessous d'une vitesse de balayage de 10 mV/s. Ceci démontre qu'à une vitesse de balayage élevée, l'insertion du lithium devient plus difficile, conduisant à une diminution de la capacité électrochimique et du contraste de transmission optique.

La transmission optique de la couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ n'évolue que très peu en fonction de la vitesse de balayage (figure 102b). La différence de transmission optique est de 47 % à une vitesse de balayage de 100 mV/s et de 49 % pour une vitesse de balayage de 2 mV/s.

La figure 102 illustre un comportement d'insertion de la couche mince de WO_3 et un comportement majoritairement lié à des phénomènes de surface pour la couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$.

4.3. Comparaison avec un matériau d'insertion : l'oxyde de tungstène (WO_3)

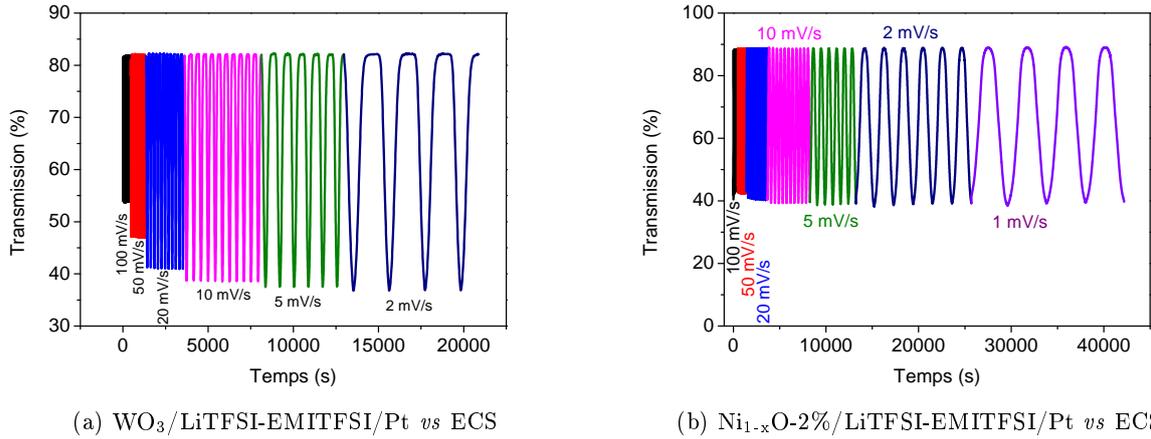


FIGURE 102. – Evolution de la transmission optique en fonction de la vitesse de balayage. a) $\text{WO}_3/\text{LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS}$ et b) $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS}$

La figure 103 montre l'évolution de la capacité en fonction de la vitesse de balayage. Quelle que soit la couche mince, la capacité diminue lorsque la vitesse de balayage augmente de 2 à 10 mV/s (figure 103a). A partir d'une vitesse de balayage de 20 mV/s, la capacité électrochimique diminue plus lentement pour la couche mince de WO_3 tandis qu'elle se stabilise pour la couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$.

La figure 103b rapporte l'évolution du ratio $\frac{Q_{x\text{mV/s}}}{Q_{2\text{mV/s}}}$ en fonction de la vitesse de balayage. Le ratio de capacités diminue continuellement pour la couche mince de WO_3 tandis que celui de la couche mince de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ se stabilise à partir d'une vitesse de balayage de 20 mV/s. La couche mince de WO_3 est alors plus sensible à la vitesse de balayage que ne peut l'être la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$, mettant en avant que les deux systèmes fonctionnent différemment.

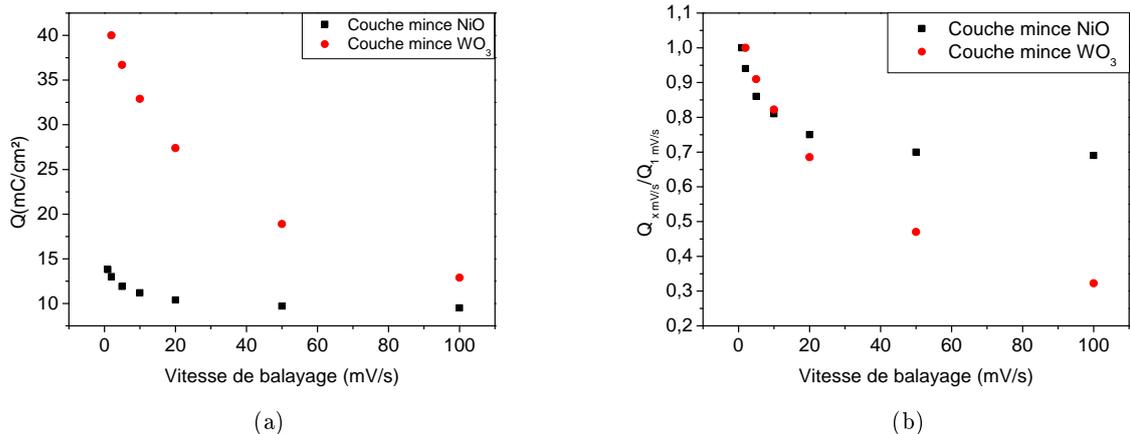


FIGURE 103. – Influence de la vitesse de balayage sur les réactions des chaînes électrochimiques : $\text{WO}_3/\text{LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI/Pt vs ECS}$, a) évolution de la capacité, b) évolution de $Q_{x\text{ mV/s}}/Q_{2\text{ mV/s}}$ en fonction de la vitesse de balayage

Conclusion

La comparaison des deux systèmes sur l'évolution des propriétés électrochromes en fonction de la vitesse de balayage a montré que la couche mince d'oxyde de nickel ne possède pas un comportement 100% faradique comme le présente la couche mince d'oxyde de tungstène.

Conclusion

Les couches minces $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ et $\text{Ni}_{1-x}\text{O-10\%}$ ont tout d'abord présentées un comportement typique d'un oxyde de nickel cyclé dans un électrolyte basique (KOH). Le cyclage des deux couches minces dans le liquide ionique lithié a montré que la morphologie ainsi que la stoechiométrie de l'oxyde de nickel avaient un rôle déterminant sur les propriétés électrochromes. En effet, la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ possédant une morphologie poreuse et une composition quasi-stoechiométrique a proposé les meilleures performances électrochromes. La différence de comportement entre les deux couches minces lors de la première réduction a conduit à s'interroger si le mécanisme était lié uniquement à de l'insertion de Li^+ . Ainsi, une étude du comportement de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ dans divers électrolytes a été réalisée. Les 2 premiers systèmes étudiés étaient :

- $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$
- $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{NaTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$

Enfin, le comportement électrochimique de la couche mince en fonction de la vitesse de balayage et les propriétés électrochromes, tels que le contraste optique, les temps de commutation ou l'effet mémoire étaient très similaires quel que soit l'électrolyte. La taille du cation n'a pas semblé avoir d'incidence majeure sur les propriétés.

Un démarrage de la voltampérométrie cyclique de $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}/\text{LiTFSI-EMITFSI}/\text{Pt}$ par une première oxydation a permis de s'apercevoir que la pré-insertion de cations n'était pas nécessaire pour permettre l'oxydation de Ni^{2+} en Ni^{3+} . La compensation des charges par TFSI^- était alors suffisante pour permettre la coloration de la couche mince.

Ainsi, cette expérience a conduit à cycliser la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ dans l'électrolyte EMITFSI. La couche mince a présenté des performances comparables aux deux électrolytes précédents, démontrant qu'un mécanisme lié à un comportement 100 % faradique n'était pas l'unique réponse. La forme rectangulaire du voltampérogramme, notamment dans la partie 0,4 V-1,2 V, nous a poussé à réaliser des cyclages en fonction de la vitesse de balayage entre -0,7 V/0,4 V (zone 1) et entre 0,4 V/1,2 V (zone 2). Ces cyclages ont montré que la zone 1 était majoritairement associée à un comportement faradique et la zone 2 à un comportement capacitif.

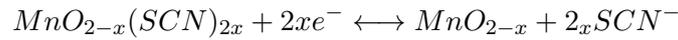
Le modèle utilisé pour quantifier les contributions capacitives et faradiques n'est peut être pas le plus adapté à nos systèmes car il semble sur-estimer la contribution capacitive. Cependant, malgré cette sur-estimation, la contribution capacitive ne peut être négligée.

Enfin le comportement atypique de la couche mince d'oxyde de nickel a été comparé au comportement faradique de l'oxyde de tungstène. Le comportement de la couche mince $\text{Ni}_{1-x}\text{O-2\%}$ est différent du comportement de la couche mince de WO_3 en fonction de la vitesse de balayage démontrant encore une fois que le mécanisme de l'oxyde de nickel s'éloigne d'un comportement 100 % faradique.

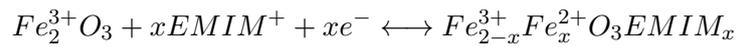
4. Discussion

Le comportement qui semblerait le plus adéquat pour décrire notre système est un comportement type pseudo-capacitif. Ce mécanisme décrit des réactions redox qui se produisent majoritairement à la surface, ou sur une épaisseur de quelques nanomètres de la couche mince et font intervenir l'ensemble des cations (Li^+ , EMI^+) et des anions (TFSI^-) de l'électrolyte. La forme rectangulaire retrouvée entre 0,4 V et 1,2 V dans le système $\text{Ni}_{1-x}\text{O}-2\%/\text{EMITFSI}/\text{Pt}$ rappelle le comportement type pseudo-capacitif.

A l'appui de tous ces arguments, Chang et al. démontre dans ses travaux publiés en 2009, que le comportement pseudo-capacitif de l'oxyde de manganèse, obtenus par déposition anodique, était lié à l'incorporation de l'anion SCN^- (électrolyte EMI-SCN) dans l'oxyde compensant les charges de la réaction redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [174]. La réaction étant la suivante :



Sun et al. démontre dans ses travaux datant de 2014 que les particules de Fe_2O_3 avaient un comportement pseudocapaciteur induit par l'insertion de EMIM^+ (électrolyte EMIMBF_4) [175] suivant la réaction :



Quatrième partie

Etude d'un dispositif classique
 $\text{WO}_3//\text{NiO}$

Introduction

La commercialisation par la société Chromogenics AB de fenêtres intelligentes à base de dispositifs $\text{WO}_3//\text{NiO}$ confirme aujourd'hui que ces matériaux et leurs associations ont des performances électrochromes intéressantes. Cependant, quelques zones d'ombre persistent sur le fonctionnement de ce type de dispositif telles que l'évolution des propriétés électrochromes en fonction de l'épaisseur des couches unitaires ou l'évolution des propriétés en fonction de la température de fonctionnement.

Cette partie présente les performances électrochromes à température ambiante, d'un dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ fabriqué à l'ICMCB, puis de son étude électrochimique et optique lorsqu'il est cyclé à différentes températures de -40 à 80°C. Dans le cadre de ces travaux, une collaboration a été initiée avec l'Université de Beihang et plus particulièrement avec le Professeur Xungang Diao et son étudiant Yingchun He que nous avons accueilli dans notre laboratoire pendant 1 mois et 3 mois respectivement. Le groupe du Professeur Diao, fait partie des acteurs principaux dans le domaine des électrochromes en Chine et s'intéresse principalement à la réalisation de dispositifs électrochromes à partir de couches minces d'oxydes métalliques avec des électrolytes solides ou sous forme de membrane. Des couches minces de NiO, de WO_3 et des dispositifs ont été fournis par ce groupe pour réaliser à l'ICMCB une étude sur l'influence des épaisseurs des couches minces sur les propriétés électrochromes. Un de ces dispositifs a été choisi pour confirmer et compléter l'étude sur l'influence de la température menée au préalable sur des dispositifs $\text{WO}_3//\text{NiO}$ de l'ICMCB.

1. Propriétés électrochromes du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ à température ambiante

1.1. Protocole pour fabriquer un dispositif

Dispositif visé :ITO/ WO_3 /0,3 M LiTFSI-BMITFSI+40 % PMMA/ NiO /ITO

Les couches minces NiO et WO_3 déposées par pulvérisation cathodique sur des substrats de verre-ITO sont cyclées séparément dans une cellule à trois électrodes contenant un électrolyte lithié liquide. Le but de cette étape est d'obtenir les deux couches minces dans le même état de coloration (toutes les deux colorées ou décolorées). Quelques gouttes d'un électrolyte lithié transparent possédant 40 % de PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)) et de butanone sont déposées de façon homogène sur l'une des deux couches minces. Celle-ci est ensuite déposée sur une plaque chauffante ayant une température minimum de 80 °C afin de faire évaporer la butanone. Une fois que la membrane électrolytique s'est formée, la seconde couche mince est alors positionnée dessus en exerçant une légère pression sur l'ensemble de la surface pour faire évacuer l'excès d'électrolyte. Après l'avoir laissé reposer quelques heures à température ambiante, la membrane électrolytique assure la cohésion mécanique entre les deux couches minces.

La figure 104 présente les différentes étapes de réalisation du dispositif.

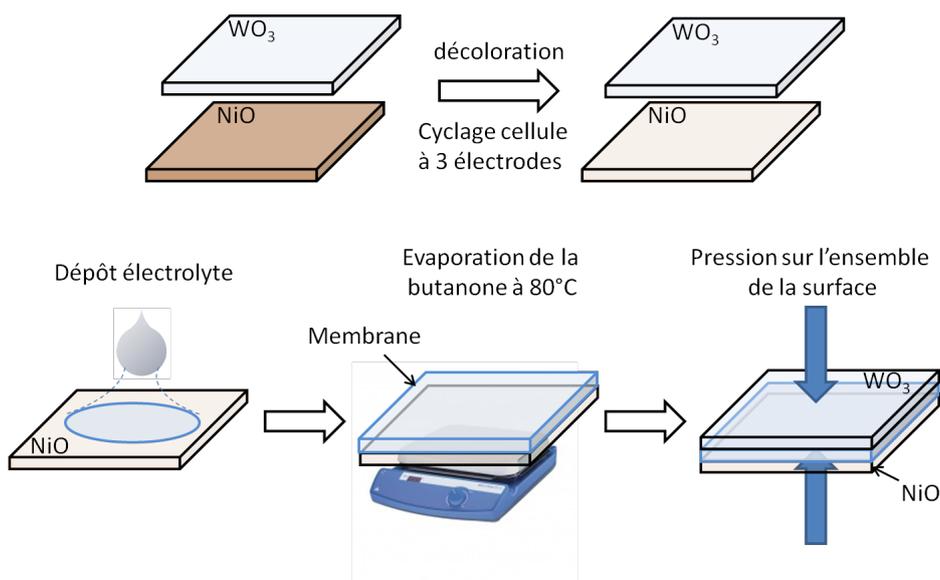


FIGURE 104. – Protocole de réalisation d'un dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$

Le choix d'un électrolyte composé d'un sel de lithium et d'un liquide ionique permet d'assurer une fenêtre de potentiel de fonctionnement large sans que l'électrolyte ne se dégrade ou ne

créée de réactions secondaires. De plus, les deux couches minces présentent de bonnes propriétés électrochromes dans cet électrolyte sans dégradation majeure.

1.2. Etude électrochimique et optique à température ambiante

L'épaisseur des couches minces utilisées pour réaliser le dispositif sont de 250 nm pour l'oxyde de nickel et de 200 nm pour l'oxyde de tungstène.

Le voltampérogramme (figure 105) du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ montre une bonne réversibilité sur une dizaine de cycles et une capacité électrochimique de $4,2 \text{ mC/cm}^2$. Le voltampérogramme est constitué de deux pics en oxydation, à $-1,5 \text{ V}$ et $-0,75 \text{ V}$ et deux pics également en réduction à -1 V et $-1,6 \text{ V}$. Les photos du dispositif illustrent une commutation nette entre l'état coloré ($-2,2 \text{ V}$) avec une couleur grise-neutre et un état décoloré transparent ($0,1 \text{ V}$).

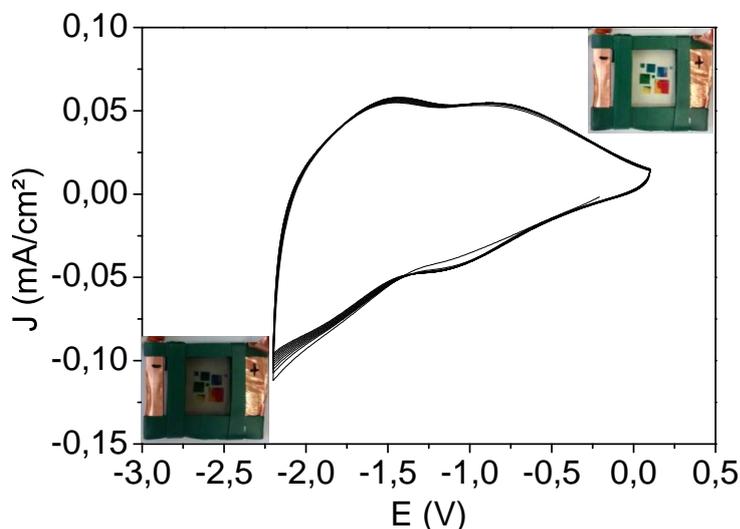


FIGURE 105. – Voltampérogramme du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$, à une vitesse de balayage de 20 mV/s dans une fenêtre de potentiel de $-2,2 \text{ V}$ à $0,1 \text{ V}$ sur 10 cycles. Les photos sont associées aux états de coloration à $-2,2 \text{ V}$ (coloré) et $0,1 \text{ V}$ (transparent)

La figure 106 rapporte l'évolution de la transmission optique associée à la chronoampérométrie effectuée avec les bornes de potentiel $-2,2 \text{ V}(20 \text{ s})/0,1\text{V}(20 \text{ s})$ dans la zone 1 (de 0 à 900 s) et $-2 \text{ V}(20 \text{ s})/0,1 \text{ V}(20 \text{ s})$ dans la zone 2. Le potentiel de réduction a été diminué de $-2,2$ à -2 V afin d'assurer une meilleure réversibilité, ainsi le dispositif a été cyclé 200 fois sans présenter de dégradation. La différence de transmission entre l'état décoloré et coloré est de 35% . Le zoom effectué entre les 30-40 ème cycles et les derniers cycles confirme une bonne stabilité du dispositif avec une diminution de la différence de transmission entre l'état décoloré et coloré de seulement 2% , de 37 à 35% .

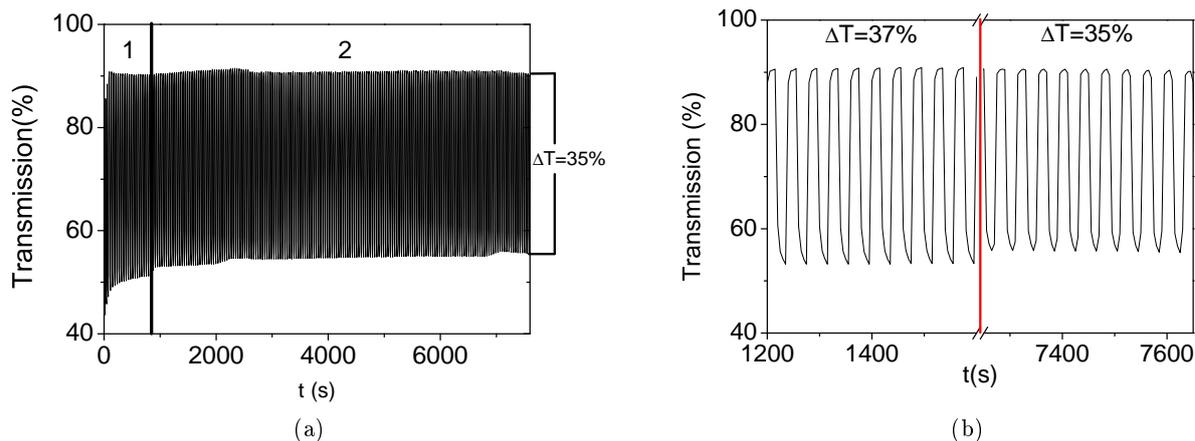


FIGURE 106. – Transmission optique enregistrée à $\lambda=550$ nm associée à la chronoamperométrie du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ avec les potentiels suivant : -2,2 V (zone 1-30 premiers cycles) (20 s) puis -2 V (zone 2) (20 s) et 0,1 V (20 s). (a) transmission optique des 200 cycles et (b) Zoom sur la transmission optique des 30-40^{ème} cycles et des 10 derniers cycles.

Le dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ a une efficacité de couleur de $53 \text{ cm}^2/\text{C}$.

L'influence de la température de cyclage, critère essentiel et encore peu étudié sur les propriétés électrochromes a ensuite été étudié sur le dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$.

2. Etude de l'influence de la température de cyclage sur les propriétés électrochromes du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$

2.1. Etude du dispositif réalisé à l'ICMCB

Le dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ a été cyclé *in-situ* sous différentes températures entre $-35\text{ }^\circ\text{C}$ et $60\text{ }^\circ\text{C}$. Pour les températures supérieures à la température ambiante (T_{amb}), le dispositif a été positionné dans une étuve tandis que pour les températures inférieures à la T_{amb} , le dispositif a été placé dans un bain d'huile cryostaté. La figure 107 résume le protocole expérimental, lequel est composé de 9 étapes.

- 2 températures supérieures à T_{amb} (60 et $40\text{ }^\circ\text{C}$) et 2 températures inférieures à T_{amb} (0 et $-35\text{ }^\circ\text{C}$) ont été choisies,
- entre chaque montée ou descente en température, des cyclages à T_{amb} ,
- l'ordre se fait de manière décroissante en température,
- un seul dispositif est utilisé pour tous les cyclages,
- à chaque température le dispositif est cyclé une dizaine de fois,
- 30 min avant le début de chaque cyclage le dispositif est positionné dans l'étuve ou le bain d'huile cryostaté.

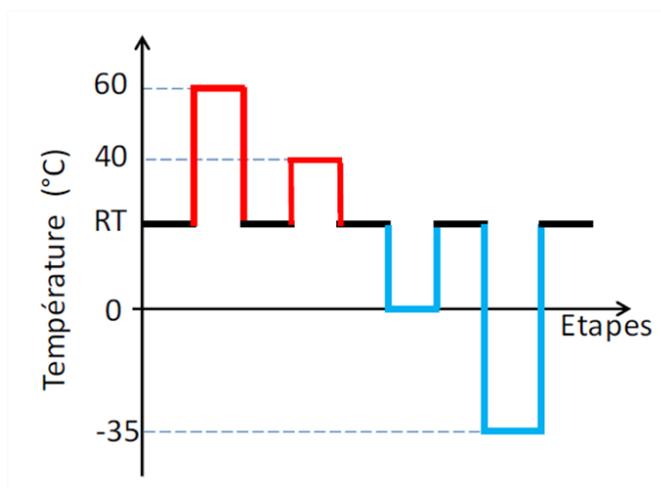


FIGURE 107. – Protocole d'étude de l'influence de la température de cyclage sur les propriétés électrochromes du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$

2.1.1. Caractérisations électrochimiques

La figure 108 montre l'évolution du voltampérogramme du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ en fonction de la température de cyclage. L'intensité de courant des deux principaux pics situés environ

à -1,1 V et -0,5 V en oxydation augmente avec la température. Au contraire, à des températures inférieures à la T_{amb} , l'intensité des pics diminue et le voltampérogramme s'aplatit très fortement notamment à -35 °C.

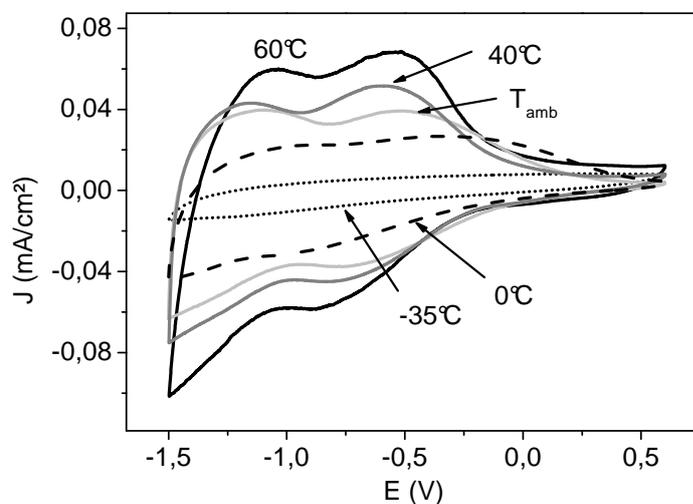


FIGURE 108. – Evolution du voltampérogramme du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ en fonction de la température de cyclage. Fenêtre de potentiel -1,5 V/0,6 V et vitesse de balayage de 20 mV/s.

La figure 109 présente l'évolution de la capacité électrochimique en fonction de la température de cyclage. La capacité électrochimique est d'autant plus élevée que la température augmente et inversement. A température ambiante, la capacité électrochimique du dispositif à l'état initial est de 3 mC/cm² puis de 2,5 mC/cm² après le cyclage 60 °C, soit une perte de 17 %. Ceci est le reflet d'une dégradation du dispositif lorsque la température dépasse les 40 °C. Lorsque la température de cyclage est inférieure ou égale à 40 °C, la capacité électrochimique du dispositif à température ambiante reste stable à 2,5 mC/cm². De même, le dispositif retrouve toute sa capacité à T_{amb} après son cyclage à des températures inférieures à T_{amb} .

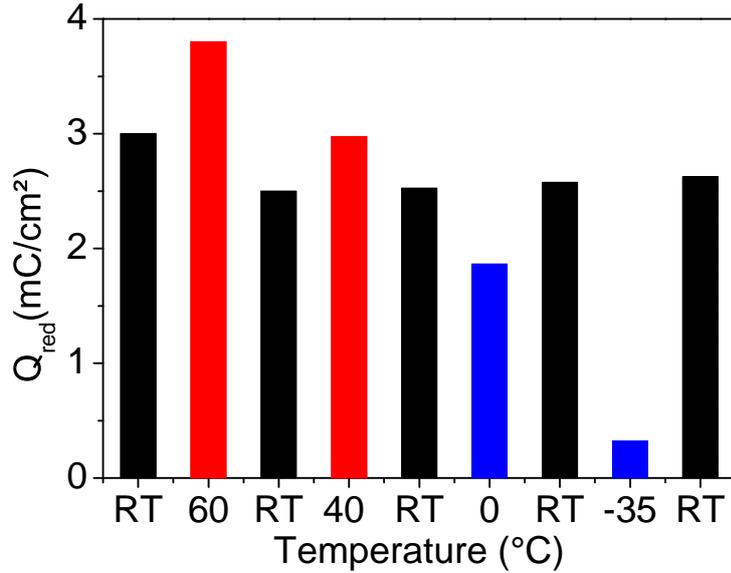


FIGURE 109. – Evolution de la capacité électrochimique en fonction de la température de cyclage du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$

2.1.2. Caractérisations optiques

Paramètre de chromaticité : Le modèle CIE L^* , a^* et b^* représente les normes colorimétriques d'une image. Il permet d'indiquer le niveau de clarté L^* , qui varie entre 0 (noir) et 100 (blanc), ainsi que les deux composantes de chromaticité a^* et b^* . Ces dernières constituent un plan bidimensionnel pour lequel l'axe a^* désigne la magnitude du rouge et du vert, perpendiculairement à l'axe b^* qui désigne la magnitude du jaune au bleu (figure 110). Le contraste de couleur entre l'état décoloré et coloré peut être calculé à l'aide de l'équation suivante 2.1 :

$$\Delta E = \sqrt{(l_{\text{décoloré}} - l_{\text{coloré}})^2 + (a_{\text{décoloré}} - a_{\text{coloré}})^2 + (b_{\text{décoloré}} - b_{\text{coloré}})^2} \quad (2.1)$$

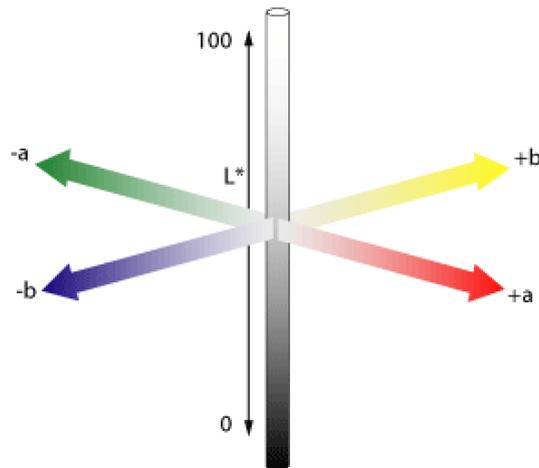


FIGURE 110. – Schéma décrivant les paramètres de chromaticité $L^*a^*b^*$ dans l'espace CIE

A la suite des divers cyclages, les paramètres de chromaticité L^* , a^* et b^* du dispositif ont été enregistrés avec un spectrophotomètre à l'état coloré et décoloré. Globalement, les contrastes

optiques ΔE montrent que le dispositif commute quelle que soit la température. Les paramètres a^* et b^* sont proches de 0 aussi bien à l'état coloré que décoloré, confirmant la teinte neutre du dispositif.

Température (°C)	L* _{dec}	L* _{col}	ΔL^*	a* _{dec}	a* _{col}	b* _{dec}	b* _{col}	ΔE
T _{amb}	80	62	18	-4,9	-4,6	-4,3	-5,7	18,4
60	79	62	17	-5,2	-4,5	-5,1	-5,9	15,8
40	82	66	16	-4,6	-4,4	-2,9	-4,5	16,2
0	82	62	20	-4,6	-4,6	-1,9	-0,8	20,7
-35	82	69	13	-4,4	-4,7	-2,2	-3,9	13,2

TABLE 16. – Evolution des paramètres L*, a* et b* en fonction de la température de cyclage du dispositif WO₃//NiO

Afin de confirmer ces premiers résultats, le même type d'expérience a été reproduit avec un dispositif WO₃//NiO réalisé au laboratoire de l'Université de Beihang.

2.2. Comparaison avec un dispositif WO₃//NiO réalisé à l'Université de Beihang

Le dispositif est composé d'un électrolyte lithié : LiClO₄-PC+40 % PMMA et de couches électrochromes NiO et WO₃ déposées par pulvérisation cathodique (les paramètres de dépôt sont présentés en annexe 1). Les épaisseurs des couches minces sont 360 nm pour l'oxyde de nickel et 650 nm pour l'oxyde de tungstène.

Comme l'illustre la figure 111, le protocole est composé de 11 étapes, 3 étapes à des températures supérieures à T_{amb}, 45, 60 et 80 °C et 2 étapes à des températures inférieures à T_{amb}, 0 et -40 °C. Entre chaque cyclage à haute ou basse température, des cyclages à T_{amb} sont réalisés. A chaque étape, le dispositif est cyclé une trentaine de fois dans une fenêtre de potentiel -1,5 V/1,5 V à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Quelques modifications, améliorations, ont été apportées en comparaison avec le protocole précédent :

- la montée en température se fait de manière progressive,
- la température maximum est de 80 °C,
- des chronoampérométries sont également réalisées pour observer l'influence de la température sur les cinétiques de réaction,

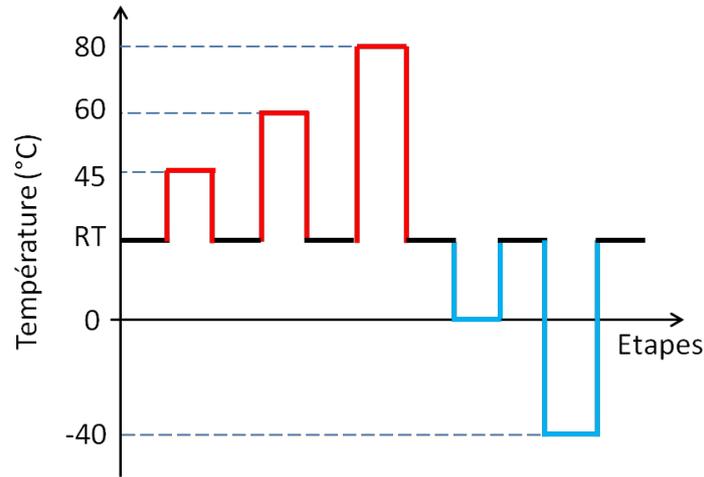


FIGURE 111. – Protocole pour l'étude de l'influence de la température sur les propriétés électrochromes du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$

2.2.1. Caractérisations électrochimiques

Voltampérométrie cyclique

Les figures 112a et 112b présentent l'évolution des voltampérogrammes en fonction de la température. La densité de courant maximum des deux pics principaux situés à $-1,25$ V et $-0,5$ V augmente lorsque la température de cyclage augmente. De plus, l'augmentation de la température favorise la présence d'un extra-pic à $0,7$ V. Ce pic est d'autant plus intense que la température est élevée.

La figure 112b montre l'évolution des voltampérogrammes à basses températures. La densité de courant maximum des pics diminue progressivement.

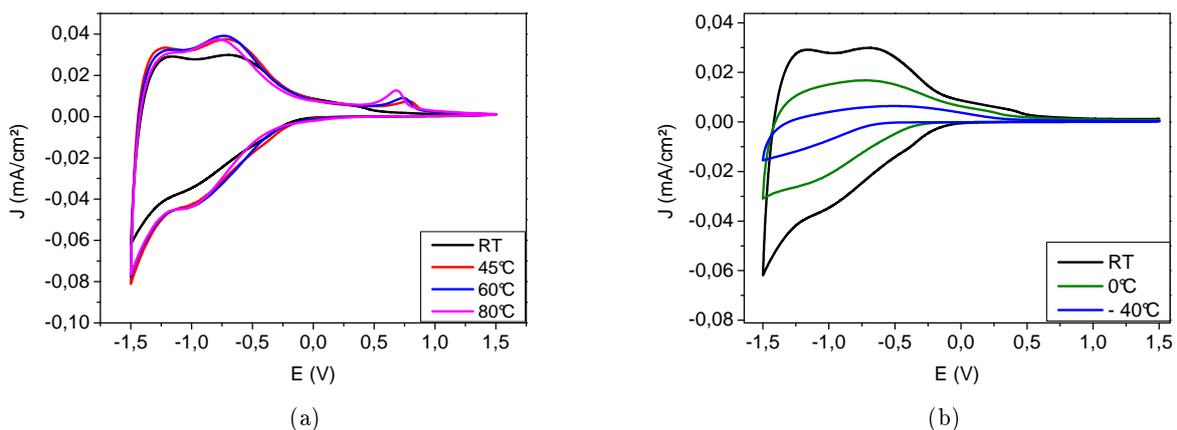


FIGURE 112. – Evolution des voltampérogrammes en fonction de la température de cyclage, (a) hautes températures et (b) basses températures, du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ à une vitesse de balayage de 20 mV/s et une fenêtre de potentiel de $-1,5$ V/ $1,5$ V

La figure 113 montre l'évolution de la capacité électrochimique du dispositif en fonction de la température de cyclage. Pour des températures supérieures à la température ambiante, la capacité électrochimique augmente et diminue pour des températures inférieures à la température

ambiante. Les cyclages intermédiaires à T_{amb} confirment une dégradation de 22 % de la capacité électrochimique initiale suite à un cyclage à 60 °C et une perte de 33 % de la capacité électrochimique initiale après un cyclage à 80 °C. Lors du cyclage du dispositif à basse température, le dispositif perd en capacité électrochimique, mais retrouve immédiatement sa capacité initiale lorsqu'il est cyclé de nouveau à T_{amb} .

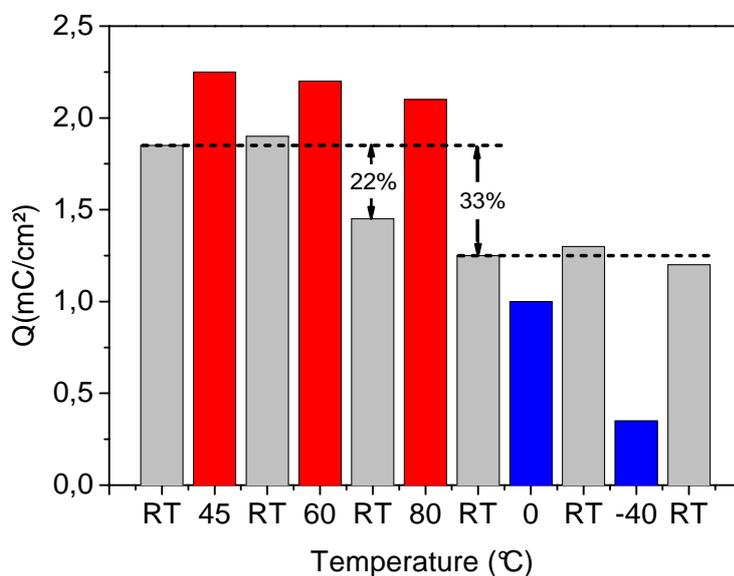


FIGURE 113. – Capacité électrochimique du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ en fonction de la température de cyclage

Pour chaque température, le dispositif a été cyclé une trentaine de cycles afin d'observer sa stabilité. Pour des températures supérieures à T_{amb} , les voltampérogrammes, figure 114 (a-b-c), montrent une bonne réversibilité et stabilité du dispositif. Au fur et à mesure du cyclage l'intensité du pic à 0,7 V augmente, mais celui-ci disparaît très rapidement lorsque le dispositif est cyclé à T_{amb} (figure 114d).

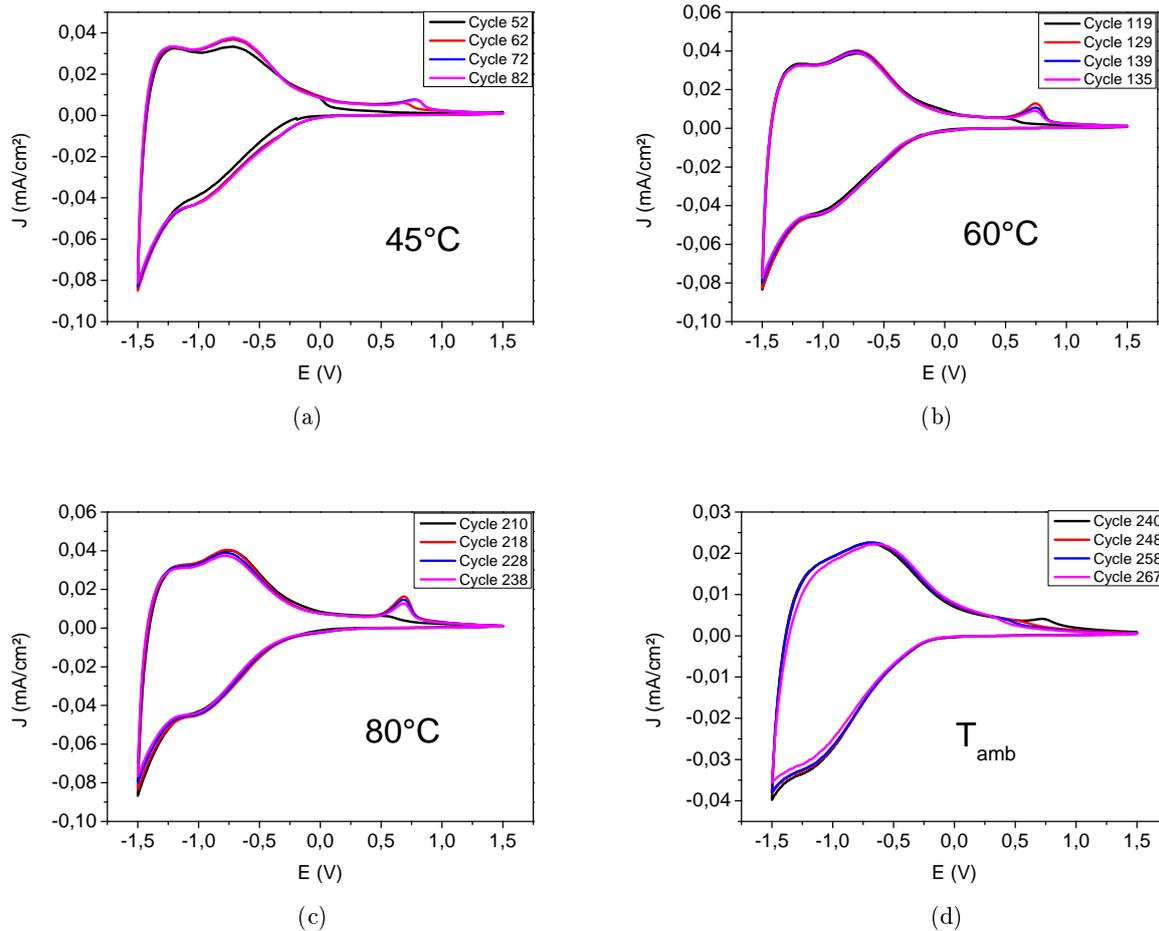


FIGURE 114. – Evolution des voltampérommes en fonction de la température de cyclage du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$, (a) à 45°C , (b) à 60°C , (c) à 80°C et (d) à T_{amb}

Afin d'identifier l'origine de l'extra-pic à 0,7 V, un dispositif ITO/electrolyte/ITO, a été cyclé à 80°C (figure 115). L'absence de toute signature à 0,7 V semble indiquer que l'électrolyte ne serait pas à l'origine de cette réponse supplémentaire à 0,7 V.

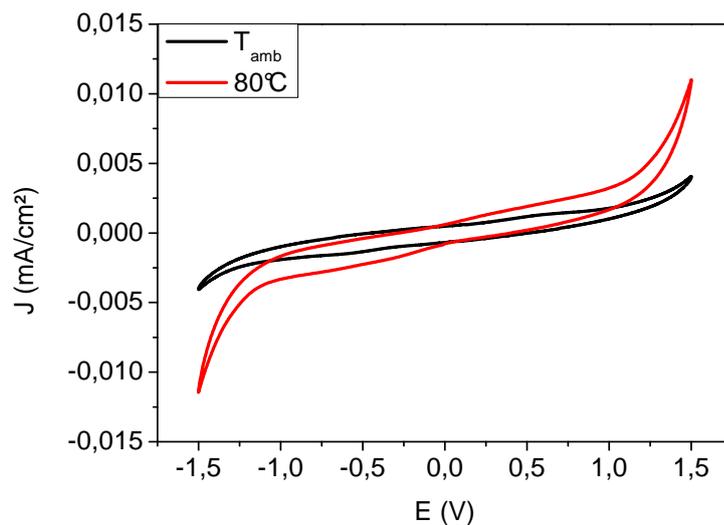


FIGURE 115. – Voltampérogramme de la chaîne électrochimique ITO/LiTFSI-BMITFSI, 40% PMMA/ITO à T_{amb} et 80°C .

La figure 116a montre le voltampérogramme du dispositif cyclé à 0°C . Le cyclage du dispositif est réversible et la densité courant ne diminue pas au fur et à mesure des cycles contrairement au voltampérogramme du dispositif cyclé à -40°C (figure 116c). La figure 116b présente le voltampérogramme du dispositif cyclé à RT après 0°C . La densité de courant maximum est supérieure à celle observée figure 116a.

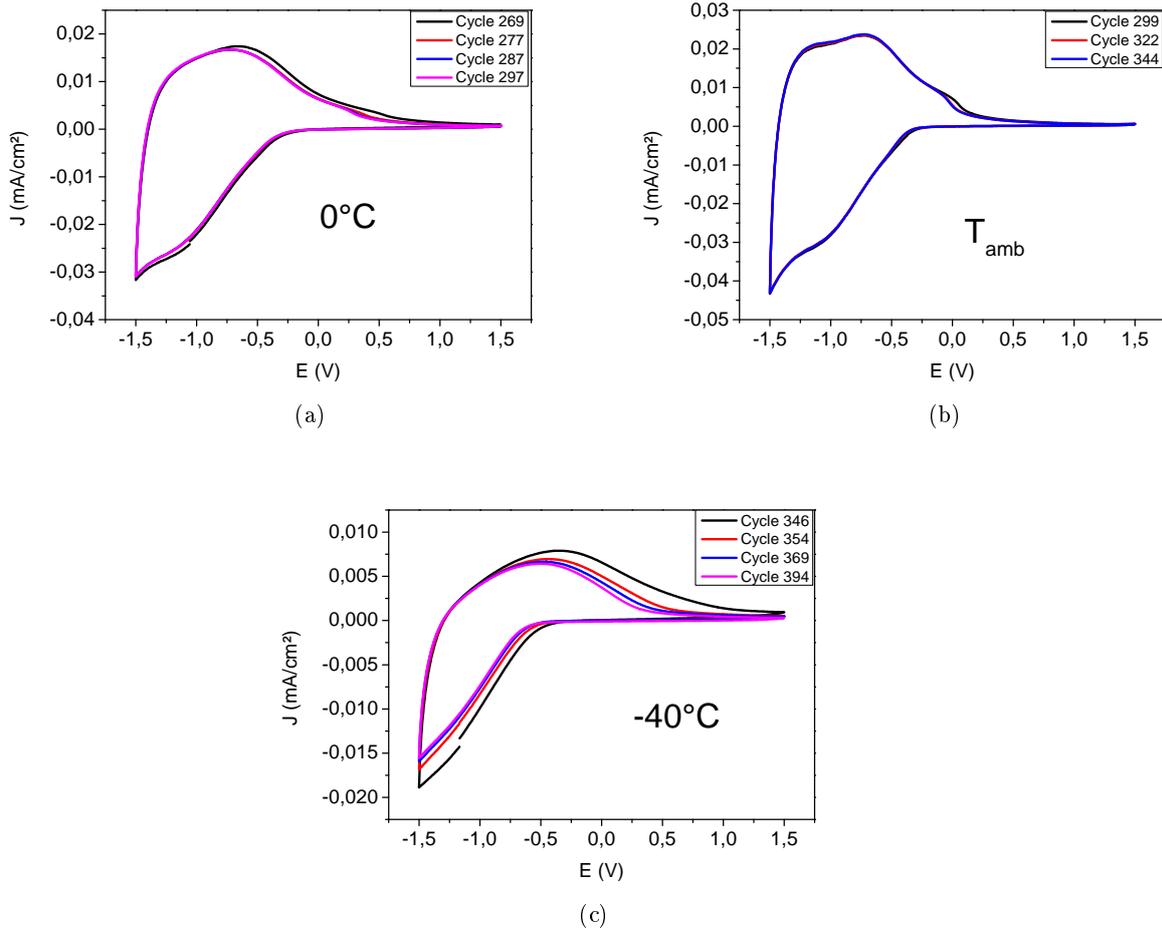


FIGURE 116. – Evolution des voltampéromogrammes en fonction de la température du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$, (a) à 0°C , (b) à T_{amb} et (c) à -40°C

Finalement, le dispositif a été cyclé plus de 400 fois sans montrer de signe de dégradation excepté pour des températures supérieures à 45°C .

Chronoampérométrie

A chaque température, une chronoampérométrie a été réalisée dans les bornes $-1,5\text{ V}(60\text{ s})/1,5\text{ V}(60\text{ s})$. La figure 117 représente les temps de décoloration en fonction de la température de cyclage. La diminution du temps de coloration de 6,5 à 4 secondes après un cyclage en température met en avant une cinétique plus rapide à des températures supérieures à T_{amb} . Le temps de décoloration plus élevé lors d'un cyclage intermédiaire à T_{amb} , après 60 et 80°C confirme la dégradation du dispositif après un cyclage à ces températures.

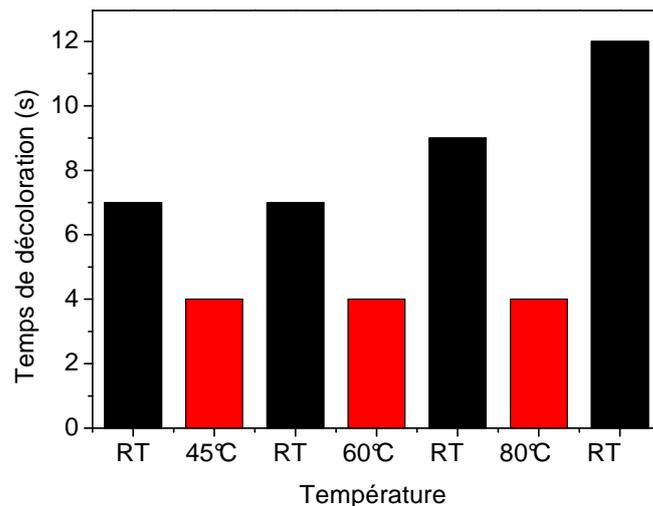


FIGURE 117. – Temps de décoloration du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ à T_{amb} , 45, 60 et 80 °C

La figure 118 montre l'évolution de la chronoampérométrie pour colorer à T_{amb} , à 0 et -40 °C. A T_{amb} , le dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ nécessite 22 secondes pour se colorer, et 40 et 47 secondes pour se colorer à 0 et -40 °C respectivement. La figure 118b présente un pic fin dans les premiers instants de la réaction et celui-ci est d'autant plus marqué à -40 °C (figure 118c).

La diminution de la température, ralentit considérablement la cinétique des réactions. Les observations faites précédemment, peuvent mettre en lumière des phénomènes de surface (de double couche) beaucoup plus rapides (qui se produiraient dans les tout premiers instants) que des phénomènes d'insertion.

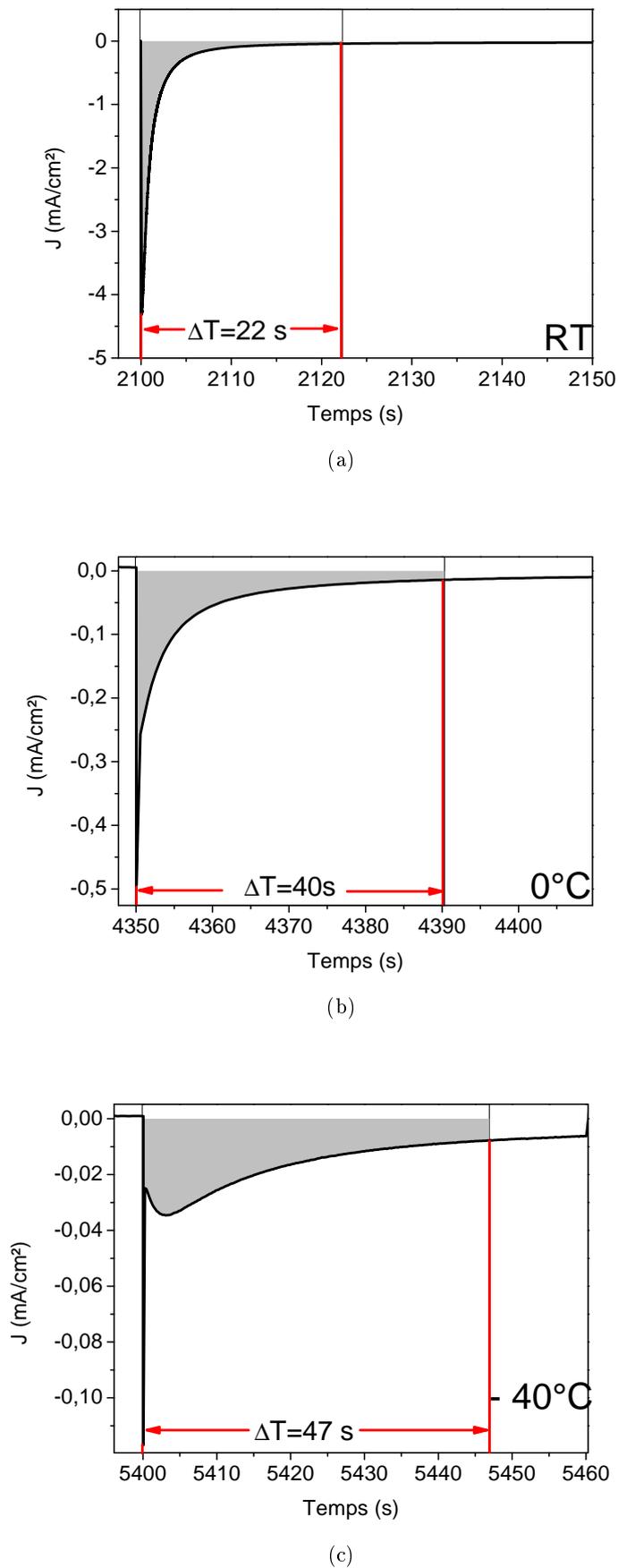


FIGURE 118. – Chronoampérommes du dispositif $\text{WO}_3//\text{NiO}$ à (a) T_{amb} , (b) 0°C et (c) -40°C . Le potentiel appliqué est $-1,5$ V (60s)

2.2.2. Caractérisations optiques

Après chaque étape, les paramètres L*, a* et b* ont été enregistrés à l'état coloré et décoloré et regroupés dans les tableaux 17a et 17b. Quelle que soit la température, le dispositif commute entre deux états de coloration. Les paramètres a* et b* sont globalement proches de 0, aussi bien à l'état coloré qu'à l'état décoloré. Les ΔE enregistrés à hautes températures sont supérieurs à ceux enregistrés à T_{amb} et les ΔE enregistrés à basses températures sont inférieurs à ceux enregistrés à T_{amb}. A haute température, le paramètre b*_{col} diminue (couleur bleue plus prononcée) alors qu'il augmente à basses températures. La luminosité L* est le paramètre le plus impacté par les changements de température.

Température (°C)	L* _{dec}	L* _{col}	ΔL^*	a* _{dec}	a* _{col}	b* _{dec}	b* _{col}	ΔE
T _{amb}	79	61	18	-1,3	-0,9	2,9	-1,2	18
45	82	56	26	-1,4	-2,4	3,4	-5,4	25
60	84	58	26	-1,4	-0,2	3,6	-3,4	24
80	81	58	23	-0,9	-1,3	2,9	-3,7	25

(a) Evolution des paramètres L*, a* et b* à T_{amb} et à hautes températures

Température (°C)	L* _{dec}	L* _{col}	ΔL^*	a* _{dec}	a* _{col}	b* _{dec}	b* _{col}	ΔE
T _{amb}	79	61	18	-1,3	-0,9	2,9	-1,2	18
0	81	65	16	-0,6	-0,7	4	-1,1	15
-40	78	69	9	0	-0,6	3,6	2	9

(b) Evolution des paramètres L*, a* et b* à T_{amb} et à basses températures

TABLE 17. – Evolution des paramètres L*, a* et b* à l'état coloré et décoloré du dispositif WO₃//NiO en fonction de la température de cyclage.

La figure 119 montre l'évolution du paramètre L* en fonction de la température. Le ΔL^* augmente à hautes températures et diminue à basses températures. Le contraste optique ΔE suit l'évolution de L*.

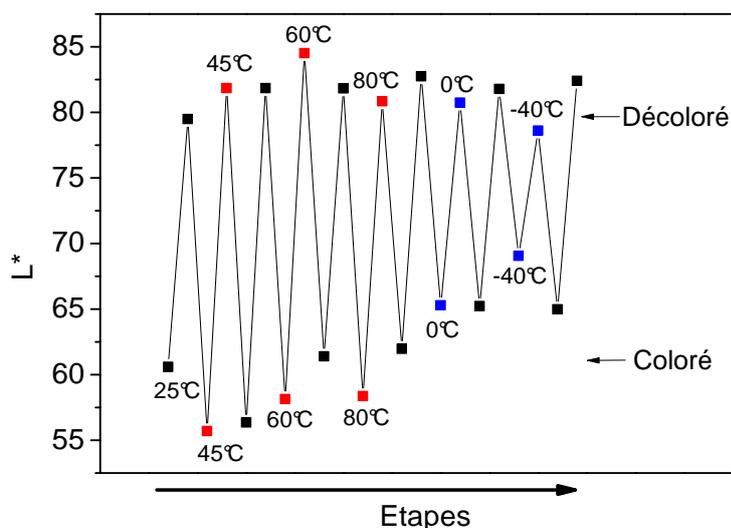


FIGURE 119. – Evolution du paramètre L* du dispositif WO₃//NiO en fonction de la température de cyclage

Conclusion

Le dispositif WO₃//NiO de l'ICMCB et celui de l'Université de Beihang montrent le même comportement électrochimique et optique en fonction de la température de cyclage. Quelle que soit la température, les dispositifs commutent entre deux états de coloration dans des teintes neutres. Des températures supérieures à 45 °C vont dégrader de manière irréversible les propriétés électrochromes du dispositif alors que des températures négatives vont diminuer sur l'instant les performances électrochromes, mais celles-ci seront retrouvées dès lors d'un nouveau cyclage à température ambiante. Pour les deux dispositifs, une augmentation de la température a toujours été accompagnée d'une augmentation de la capacité électrochimique et inversement lorsque la température est diminuée. L'augmentation de la capacité électrochimique, accroît le contraste optique du dispositif, avec une coloration bleue plus marquée. La chronoampérométrie a permis de mettre en avant des cinétiques de réaction d'autant plus rapides que la température était élevée et lentes à basses températures.

Les voltampérogrammes des deux dispositifs (figures 105 et 116b) à température ambiante se différencient légèrement par l'intensité des deux pics en oxydation. Ceci peut s'expliquer par l'utilisation de couches minces d'épaisseur différentes pour composer les dispositifs. C'est pourquoi, une étude de l'influence des épaisseurs des couches minces sur les propriétés électrochromes d'un dispositif électrochrome a été menée.

3. Etude de l'influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les propriétés électrochromes

Le tableau 18 récapitule les différentes couches unitaires fournies par l'Université de Beihang pour mener à bien cette étude. La vitesse de dépôt est de 7 nm/min pour la couche mince d'oxyde de nickel tandis qu'elle est de 13 nm/min pour la couche mince d'oxyde de tungstène.

Temps de dépôt (min)	10	30	50	70	90
Épaisseur de la couche mince de NiO (nm)	70	200	360	420	630
Épaisseur de la couche mince de WO ₃ (nm)	130	310	650	860	x

TABLE 18. – Tableau présentant les temps de dépôt et les différentes épaisseurs des couches minces de NiO et de WO₃

Les conditions de dépôt, les caractérisations structurales et texturales sont regroupées dans l'annexe 1.

3.1. Caractérisations électrochimiques et optiques des couches unitaires de WO₃ et de NiO

3.1.1. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur le voltampérogramme

Les couches unitaires ont été cyclées dans une cellule à 3 électrodes avec un électrolyte lithié. Les chaînes électrochimiques sont : x nm-WO₃/0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt *vs* ECS et x nm-NiO/0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt *vs* ECS. Les caractérisations optiques sont réalisées *ex-situ* après les étapes de coloration et de décoloration.

Les couches minces de WO₃ sont cyclées entre les bornes -1,3 V et 0,7 V *vs* ECS. Le potentiel de coloration est limité à -1,3 V afin de prévenir une éventuelle dégradation de la couche mince de WO₃ et d'assurer la réversibilité du système. L'évolution des voltampérogrammes en fonction de l'épaisseur des films montre (figure 120a) que la densité de courant globale augmente avec l'épaisseur de la couche mince de WO₃. Le potentiel nécessaire pour décolorer entièrement la couche mince augmente de 0,25 à 0,5 V lorsque l'épaisseur de la couche mince passe de 130 à 310 nm puis se stabilise à 0,7 V à partir d'une épaisseur de 650 nm.

Les voltampérogrammes des couches minces de NiO sont présentés sur la figure 120b. Les couches minces de NiO cyclées entre les bornes -0,7 V et 1,3 V ont une densité de courant globale qui augmente avec l'épaisseur de la couche mince de NiO.

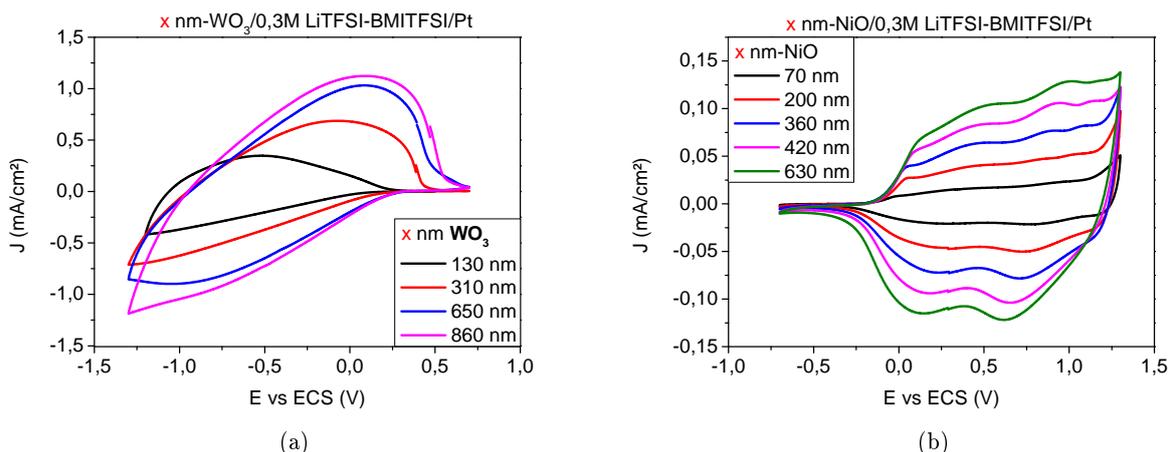


FIGURE 120. – Evolutions des voltampérogrammes de (a) x nm- WO_3 /0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt vs ECS et (b) x nm-NiO/0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt vs ECS en fonction de l'épaisseur x , cyclés à une vitesse de balayage de 20 mV/s

La figure 121 présente l'évolution du ratio de la capacité électrochimique d'une couche mince d'épaisseur x sur la capacité électrochimique de la plus petite épaisseur en fonction de l'épaisseur d'une couche mince d'épaisseur x sur la plus petite épaisseur. Le comportement des deux couches minces est similaire. En effet, lorsque l'épaisseur devient trop élevée (au delà de 310 nm pour la couche mince de WO_3 et 200 nm pour la couche mince de NiO), l'évolution du ratio des capacités en fonction du ratio des épaisseurs ne devient plus linéaire suggérant que la couche n'est pas cyclée dans toute son épaisseur.

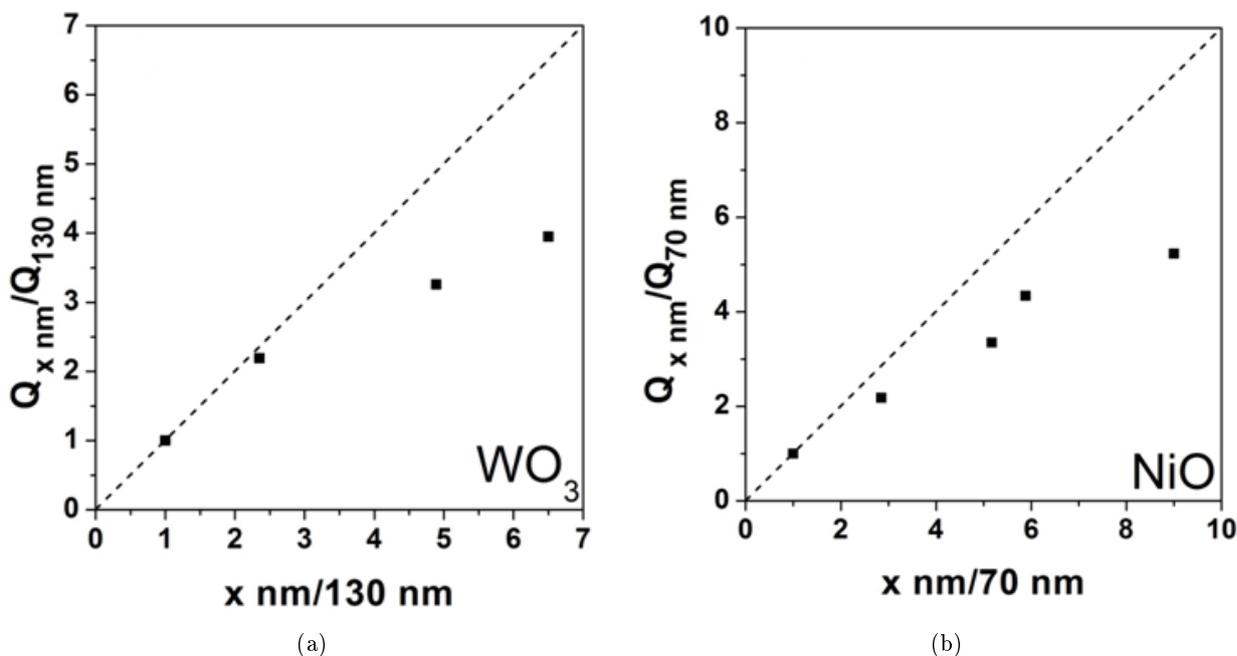


FIGURE 121. – Evolution du ratio de la capacité électrochimique (mC/cm^2) d'une couche mince d'épaisseur x sur la capacité électrochimique de la plus petite épaisseur en fonction de l'épaisseur d'une couche mince d'épaisseur x sur la plus petite épaisseur, (a) x nm- WO_3 /0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt vs ECS et (b) x nm-NiO/0,3 M LiTFSI dans BMITFSI/Pt vs ECS

3.1.2. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur la transmission optique

Les transmissions optiques (à $\lambda=550$ nm) pour les couches minces de WO_3 à l'état coloré (- 1,3 V vs ECS) et à l'état décoloré (0,7 V vs ECS) sont présentées figure 122a. Les couches minces de WO_3 restent très transparentes malgré l'augmentation de l'épaisseur. La transmission optique à l'état décoloré est de 85 % jusqu'à une épaisseur de 650 nm puis diminue légèrement à 80 % à partir de 860 nm. La transmission optique à l'état coloré diminue fortement entre 130 et 310 nm (diminution de 25 %) puis atteint 5 % à partir d'une épaisseur de 650 nm. La différence de transmission optique ΔT (3.1) atteint un maximum de 80 % pour une épaisseur de 650 nm.

$$\Delta T = T_{\text{décoloré}} - T_{\text{coloré}} \quad (3.1)$$

Les transmissions optiques (à $\lambda=550$ nm) des couches minces de NiO à l'état coloré (1,3 V vs ECS) et à l'état décoloré (- 0,7 V vs ECS) sont présentées figure 122b. La transmission optique à l'état décoloré diminue de 90 à 70 % avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince. La transmission optique à l'état coloré est de 70 % pour une épaisseur de 70 nm et de 30 % pour une épaisseur de 630 nm. La différence de transmission optique ΔT (3.1) atteint un maximum de 40 % à partir d'une épaisseur de 200 nm. Cette différence de transmission optique reste stable avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince.

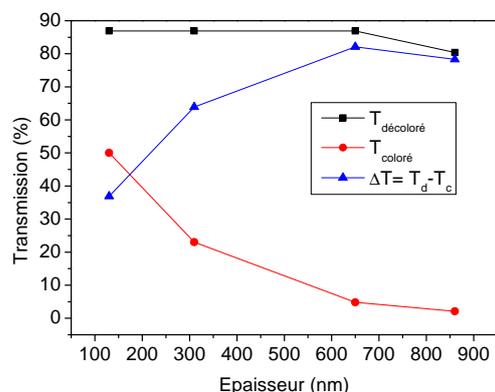
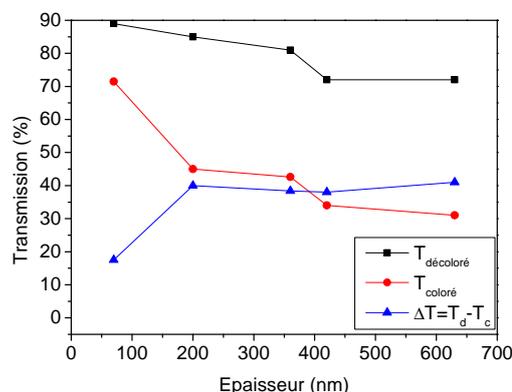
(a) x nm- WO_3 /0,3 M LiTFSI-BMITFSI/Pt vs ECS(b) x nm- NiO /0,3 M LiTFSI-BMITFSI/Pt vs ECS

FIGURE 122. – Evolution de la transmission optique à une longueur d'onde $\lambda=550$ nm, à l'état coloré et décoloré (et de la différence de transmission entre l'état décoloré et coloré) en fonction de l'épaisseur des couches minces, (a) x nm- WO_3 /0,3 M LiTFSI-BMITFSI/Pt vs ECS, potentiel de coloration -1,3 V et de décoloration 0,7 V et (b) x nm- NiO /0,3 M LiTFSI-BMITFSI/Pt vs ECS, potentiel de coloration 1,3 V et de décoloration -0,7 V

La figure 123 présente l'intensification des couleurs avec l'augmentation des épaisseurs. Un bleu et un marron plus profond sont obtenus lorsque l'épaisseur des couches de WO_3 et de NiO augmentent respectivement.

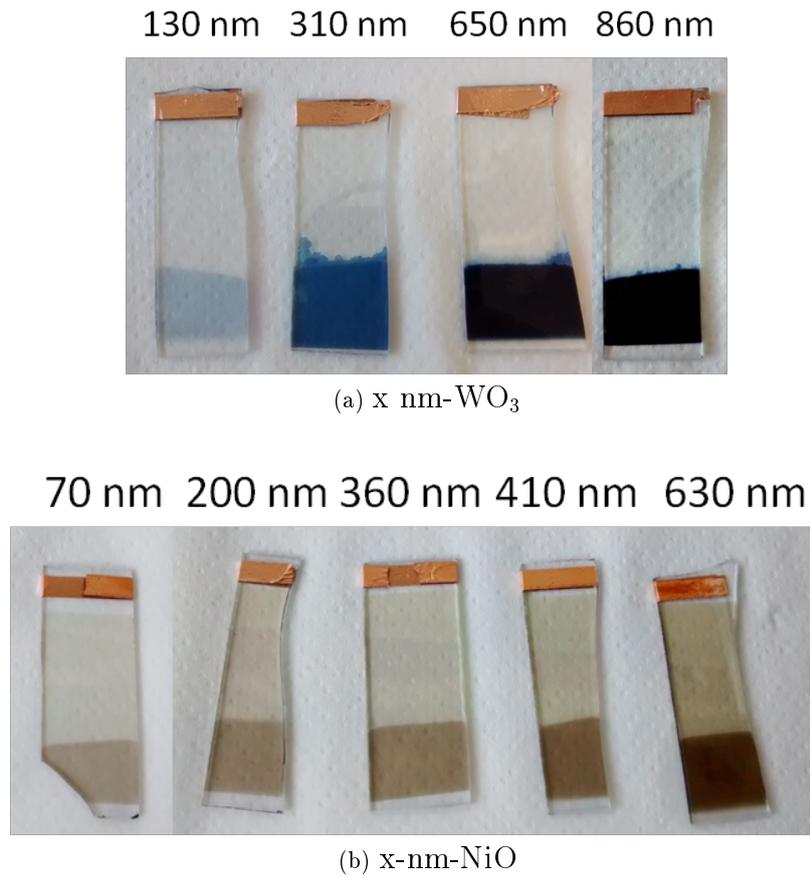


FIGURE 123. – Etat coloré des couches minces (a) x nm-WO₃ et (b) x nm-NiO cyclées dans l'électrolyte LiTFSI-EMITFSI

3.1.3. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur l'efficacité de couleur

Les efficacités de couleur des couches unitaires sont regroupées dans le tableau 19. L'efficacité de couleur de la couche mince de NiO est toujours supérieure à celle de la couche mince de WO₃ indépendamment de l'épaisseur. L'efficacité de couleur de la couche mince de WO₃ augmente progressivement de 15,8 à 25,5 m²/C avec l'épaisseur tandis que l'efficacité de couleur de la couche mince de NiO augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum de 91,8 cm²/C pour une épaisseur de couche mince de 200 nm puis diminue jusqu'à atteindre 53,4 cm²/C pour une épaisseur de 630 nm.

Couche mince	WO ₃				NiO				
Epaisseur (nm)	130	310	650	860	70	200	360	410	630
Efficacité de couleur (cm ² /C)	15,8	17,1	24,7	25,5	73,2	91,8	63,9	57,1	53,4

TABLE 19. – Efficacité de couleur en fonction de l'épaisseur de la couche mince de WO₃ et de NiO

3.1.4. Influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les temps de commutation

Des chronoampérométries ont été réalisées sur les différentes couches minces de WO_3 et de NiO . La figure 124 présente les chronoampérogrammes et le tableau 20 les temps de commutation pour colorer ou décolorer. Le temps de commutation est calculé à partir des courbes de chronoampérométries, J (mA/cm^2) vs temps (s) sur la base que 90 % de la capacité totale (l'aire sous le pic) doit être atteinte.

Les chronoampérogrammes présentent des réponses différentes pour la coloration et la décoloration quelle que soit la couche mince. Lors de la coloration, la densité de courant diminue progressivement jusqu'à atteindre 0 mA/cm^2 alors qu'une diminution du courant en plusieurs étapes se produit lors de la décoloration. Cette réponse du courant en plusieurs étapes est d'autant plus marquée que l'épaisseur de la couche est grande.

Ces étapes sont liées à la conduction électrique du matériau. La présence simultanée des cations W^{5+} et W^{6+} lorsque la couche mince de WO_3 est colorée, rend la couche conductrice. A l'état décoloré, la couche mince, ne possédant que des cations W^{6+} est isolante. En coloration, le passage d'un état isolant à conducteur se fait de façon progressive alors qu'en décoloration la transition est plus brutale.

Un comportement similaire est observé pour NiO , soit une coloration en une seule étape et une décoloration en 2 étapes.

3. Etude de l'influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les propriétés électrochromes

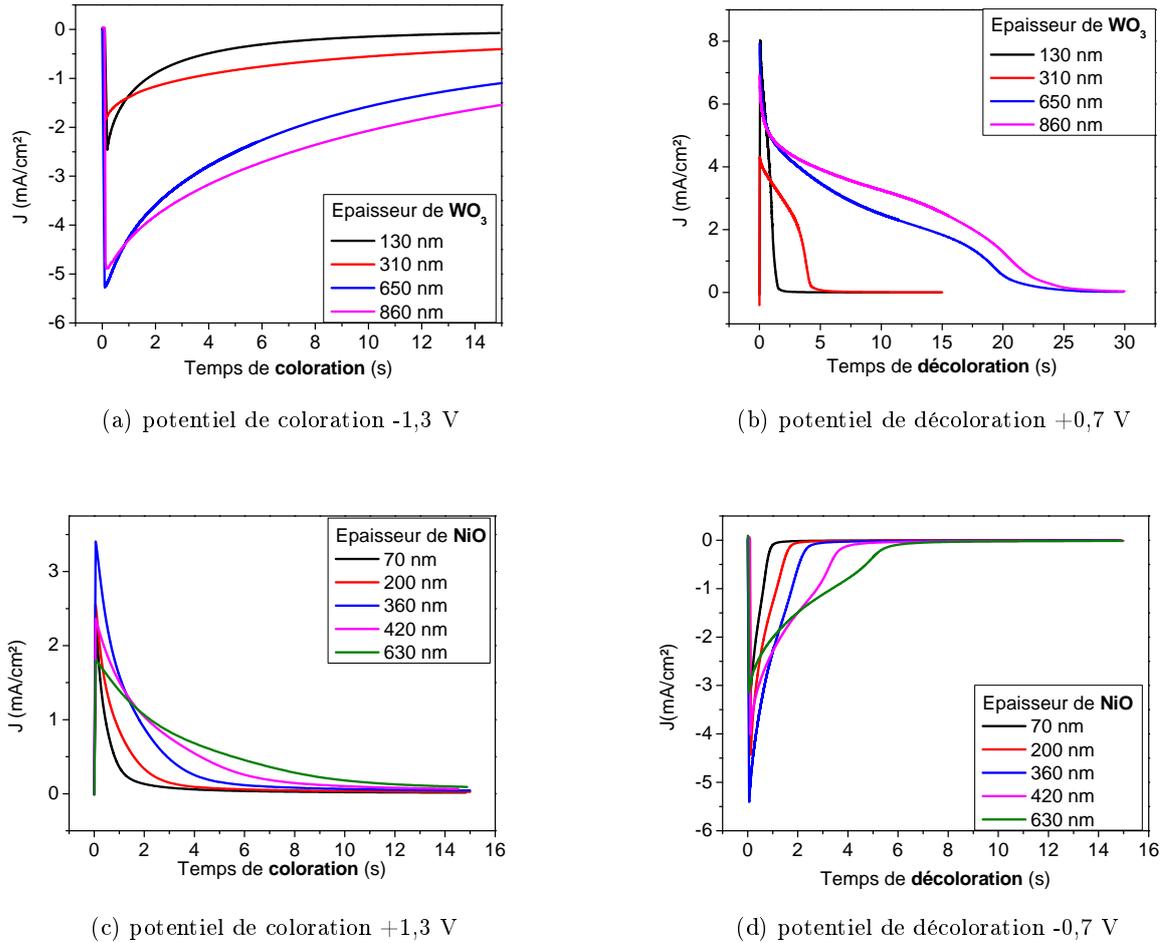


FIGURE 124. – Evolution de la forme de la courbe (J (mA/cm²) vs t (s)) de chronoampérométrie en fonction de l'épaisseur des couches minces de WO₃ (a-b) et de NiO (c-d) cyclées dans un électrolyte lithié 0,3M LiTFSI-BMITFSI

Le tableau 20 présente les temps de commutation en coloration et décoloration pour des couches minces de différentes épaisseurs. Le temps de commutation est plus rapide pour décolorer que pour colorer quelle que soit la couche mince. Que ce soit pour WO₃ ou NiO, les temps de commutation augmentent avec l'épaisseur. Pour WO₃, le temps de coloration augmente de 9,3 à 42 secondes avec l'épaisseur et le temps de décoloration augmente de 1 à 18 secondes. L'influence de l'épaisseur sur les temps de commutation de la couche mince de NiO est plus marquée sur les temps de décoloration lesquels augmentent de 0,8 à 4,4 secondes lorsque l'épaisseur augmente de 70 à 630 nm.

Couche mince Epaisseur (nm)	WO ₃				NiO				
	130	310	650	860	70	200	360	410	630
Temps de coloration (s)	9,3	12,4	44	42	6,8	6,2	6,5	7,7	9,4
Temps de décoloration (s)	1	3,4	16	18	0,8	1,4	1,8	3	4,4

TABLE 20. – Récapitulatif des temps de coloration et de coloration des couches minces de WO₃ et de NiO en fonction de leur épaisseur.

3.2. Influence des épaisseurs des couches unitaires sur les propriétés électrochromes du dispositif WO₃//NiO

Deux groupes de dispositifs ont été fournis par l'Université de Beihang (tableau 21). Des caractérisations électrochimiques et optiques ont été réalisées sur les dispositifs cyclés dans la fenêtre de potentiel -1,5 V/1,5 V. La transmission optique a été enregistrée à une longueur d'onde $\lambda=550$ nm et les paramètres L^* , a^* et b^* ont été relevés à l'aide d'un spectrophotomètre. Dans le premier groupe de dispositifs (groupe 1), l'épaisseur de la couche mince de WO₃ est fixée à 650 nm et celle de la couche mince de NiO a été variée de 70 à 630 nm. tandis que dans le second groupe de dispositifs (groupe 2), l'épaisseur de la couche mince de NiO a été fixée à 360 nm et celle de WO₃ a été variée de 130 à 860 nm. Les épaisseurs fixes assurent une bonne transparence à l'état décoloré.

Couche mince	Dispositifs- Groupe 1					Dispositifs- Groupe 2				
	650 nm-WO ₃ //x nm-NiO					x nm-WO ₃ //360 nm-NiO				
Epaisseur de WO₃ (nm)	650					130	310	650	860	
Epaisseur de NiO (nm)	70	200	360	410	630	360				

TABLE 21. – Dispositifs WO₃//NiO réalisés au laboratoire de l'Université de Beihang

3.2.1. Comparaison des propriétés électrochimiques entre les couches unitaires et les dispositifs WO₃//NiO

A titre d'exemple, le voltampérogramme du dispositif 650 nm-WO₃//360 nm-NiO est présenté figure 125a. La fenêtre de potentiel -1,5V/1,5V assure au dispositif une bonne réversibilité. Deux pics en oxydation à -1,2 V et -0,6 V et deux pics en réduction à -0,9 V et -0,3 V sont visibles.

Les voltampérogrammes des couches unitaires de 650 nm-WO₃ et de 360 nm-NiO, et du dispositif 650 nm-WO₃//360 nm-NiO sont comparées figure 125b. La densité de courant globale de la couche unitaire de WO₃ est très supérieure à celle de la couche unitaire de NiO mais également à celle du dispositif. La couche unitaire de WO₃ a une capacité électrochimique de 50 mC/cm² alors que la couche unitaire de NiO a une capacité électrochimique de 4,5 mC/cm². Avec une capacité électrochimique de 2,5 mC/cm², la capacité du dispositif est inférieure à celle de la couche unitaire de NiO. Ceci peut exprimer une limitation de la capacité électrochimique du dispositif par la couche unitaire de NiO et des résistances aux interfaces (qui n'existe pas dans une cellule à 3 électrodes) pouvant conduire à une diminution de la capacité.

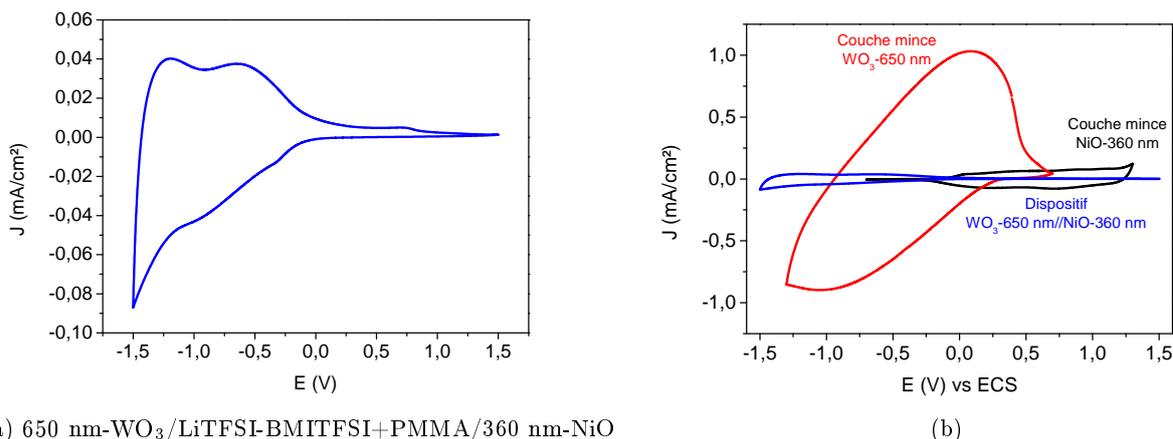


FIGURE 125. – Comparaison des voltampérogrammes de 650 nm-WO₃/LiTFSI-BMITFSI/Pt, 360 nm-NiO/LiTFSI-BMITFSI/Pt et 650 nm-WO₃/LiTFSI-BMITFSI+PMMA/360 nm-NiO

La figure 126 montre l'évolution de la capacité électrochimique des deux groupes de dispositifs et des couches unitaires. La capacité électrochimique de l'ensemble des dispositifs est inférieure à la capacité électrochimique de la couche unitaire NiO. L'augmentation de l'épaisseur de la couche unitaire de WO₃ n'a pas d'impact sur la capacité électrochimique des dispositifs.

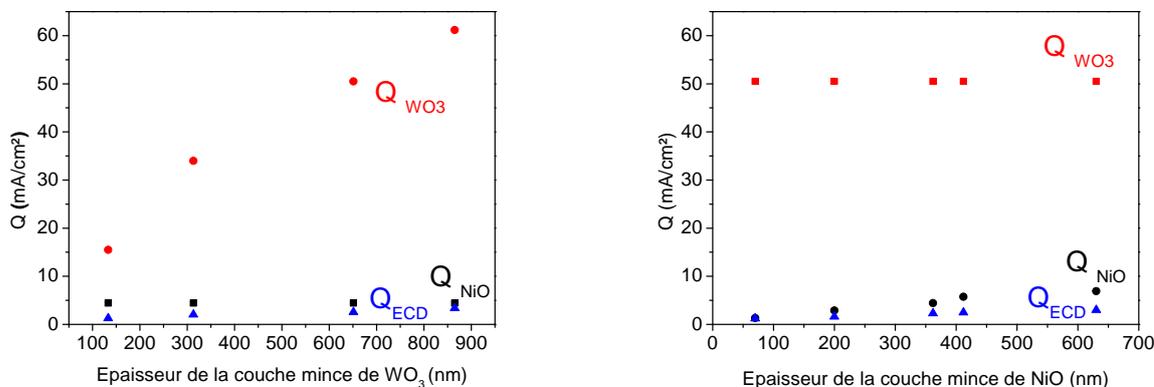


FIGURE 126. – Evolutions de la capacité des couches unitaires et des dispositifs groupe 1 et 2 en fonction de l'épaisseur des couches unitaires de WO₃ et NiO

3.2.2. Influence de l'épaisseur des couches minces unitaires sur le voltampérogramme des dispositifs

La figure 127a présente l'évolution des voltampérogrammes des dispositifs du groupe 2. Le dispositif ayant une couche mince de WO₃ d'épaisseur 130 nm, présente un pic en oxydation à -0,75 V et un pic en réduction à -0,9 V. Lorsque l'épaisseur augmente, un second pic apparaît autour de -1,2 V en oxydation. Le potentiel de décoloration augmente avec l'épaisseur de la couche mince de WO₃.

La figure 127b présente l'évolution des voltampérogrammes des dispositifs du groupe 1. Le dispositif ayant une couche mince de NiO d'épaisseur 70 nm, présente deux pics en oxydation à -1,2 V et -0,6 V. Lorsque l'épaisseur de la couche mince de NiO augmente, l'intensité du pic à -0,6 V augmente également.

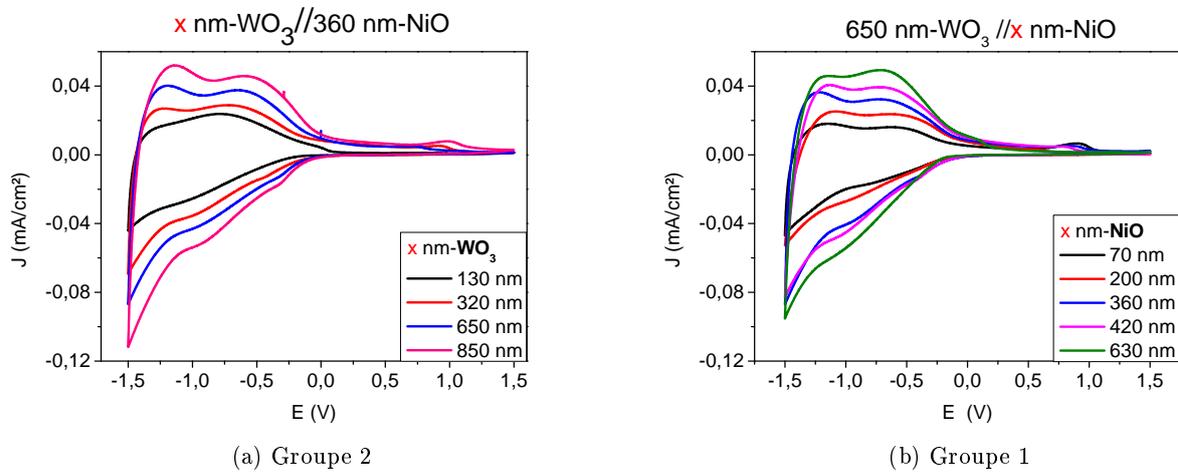
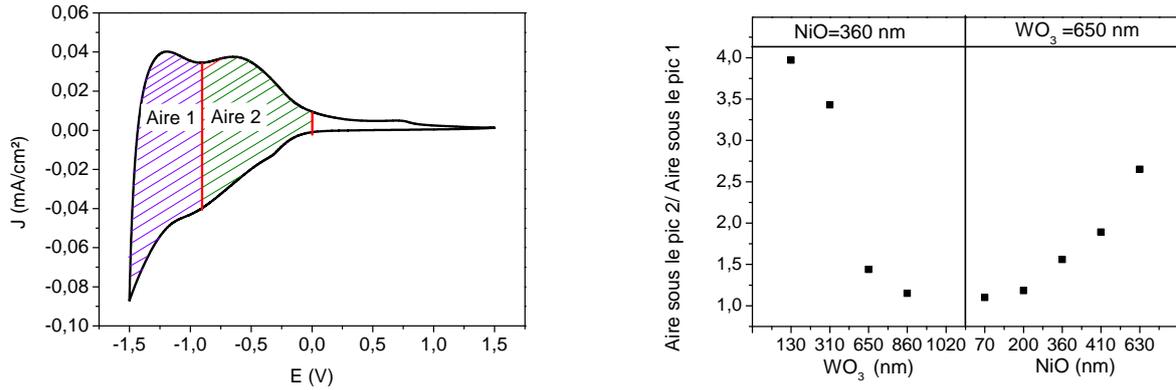


FIGURE 127. – Evolution des voltampérogrammes des dispositifs du (a)groupe 2 : $x \text{ nm-WO}_3//360 \text{ nm-NiO}$ et du (b) groupe 1 : $650 \text{ nm-WO}_3//x \text{ nm-NiO}$ en fonction de l'épaisseur des couches minces

Le voltampérogramme a été découpé en deux parties, aire 1 et aire 2 (figure 128a) afin de suivre l'évolution des aires situées sous les pics situés à -1,2 V et -0,3 V, en oxydation, en fonction de l'épaisseur des couches minces de WO_3 et NiO. La figure 128b présente le ratio de l'aire 2 sur l'aire 1 en fonction de l'épaisseur des couches minces. L'augmentation de l'aire 1 se précise lorsque l'épaisseur de la couche mince de WO_3 augmente dans le groupe 2 de dispositifs $x \text{ nm-WO}_3//360 \text{ nm-NiO}$. De même, la figure montre une augmentation de l'aire 2 lorsque l'épaisseur de la couche mince de NiO augmente dans le groupe 1 de dispositifs $650 \text{ nm-WO}_3//x \text{ nm-NiO}$. Les influences de WO_3 sur l'aire 1 et de NiO sur l'aire 2 sont plus marquées.



(a) Découpage du CV en deux parties, aire 1 et aire 2 (b) Ratio de l'aire 2 sur l'aire 1 en fonction de l'épaisseur des couches minces unitaires de WO_3 (groupe 2) et NiO (groupe 1)

FIGURE 128. – Influence de l'épaisseur des couches minces de WO_3 et NiO sur les voltampérométries des groupes de dispositifs : x nm- WO_3 //360 nm-NiO (groupe 2), 650 nm- WO_3 // x nm-NiO (groupe 1)

Le tableau 22 présente les temps de décoloration et de coloration en fonction de l'épaisseur de la couche unitaire de NiO dans le groupe 1 de dispositif 650 nm- WO_3 // x nm-NiO. En accord, avec la différence de conduction électronique entre la couche mince à l'état réduit et oxydé, le temps de décoloration (< 6 s) est beaucoup plus rapide que le temps de coloration (> 30 s). Étonnamment, le temps de coloration tend à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince de NiO.

	650 nm- WO_3 // x nm-NiO				
Épaisseur de NiO (nm)	70	200	360	420	630
Épaisseur de WO_3 (nm)	650				
Temps de décoloration (s)	5,8	4	3,6	4,5	4,9
Temps de coloration (s)	42,7	33	35,5	32,5	32

TABLE 22. – Temps de décoloration et de coloration des dispositifs 650 nm- WO_3 // x nm-NiO en fonction de l'épaisseur de la couche mince de NiO

3.2.3. Evolution des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur des couches unitaires

Evolution de la transmission optique

La figure 129 présente l'évolution de la transmission optique en fonction de l'épaisseur des couches unitaires. Lorsque l'épaisseur de la couche unitaire de NiO ou de WO_3 augmente, la transmission optique à l'état coloré des dispositifs diminue pour atteindre des valeurs comprises entre 40 et 45 %. La transmission optique à l'état décoloré varie entre 80 et 72 % lorsque l'épaisseur de la couche mince de WO_3 augmente alors que la transmission optique varie de 80 à 66 % lorsque l'épaisseur de la couche mince de NiO augmente. La différence de transmission entre l'état décoloré et coloré varie de 15 à 28 % pour le groupe 2 de dispositif x nm- WO_3 //360 nm-NiO tandis qu'elle varie de 7 à 24 % pour le groupe 1 de dispositif 650 nm- WO_3 // x nm-NiO.

A titre de comparaison, la transmission optique à l'état coloré de la couche unitaire de WO_3 avait une transmission optique inférieure à 5 % (figure 122a) pour les plus grandes épaisseurs ce qui est largement inférieure à celle obtenue en dispositif ($T=43\%$). Ceci prouve que les performances électrochimiques de la couche mince de WO_3 sont limitées par celles de la couche mince de NiO .

Ceci met aussi en évidence l'importance du choix des épaisseurs des couches minces pour obtenir un état complètement transparent à l'état décoloré.

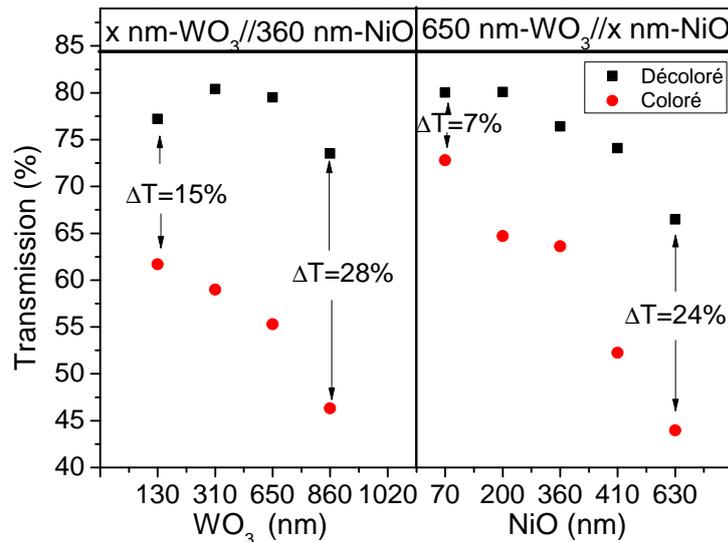


FIGURE 129. – Transmissions optiques des états colorés et décolorés à $\lambda=550$ nm des dispositifs x nm- WO_3 //360 nm-NiO et 650 nm- WO_3 // x nm-NiO en fonction des épaisseurs des couches unitaires de WO_3 et de NiO

Les photos, figure 130, montre l'intensification de l'état coloré des dispositifs du groupe 1 et 2 lorsque l'épaisseur de NiO et WO_3 augmente respectivement. L'état décoloré des dispositifs du groupe 1 jaunit légèrement avec l'augmentation de l'épaisseur de NiO tandis que les dispositifs du groupe 2 ont tous un état décoloré incolore.

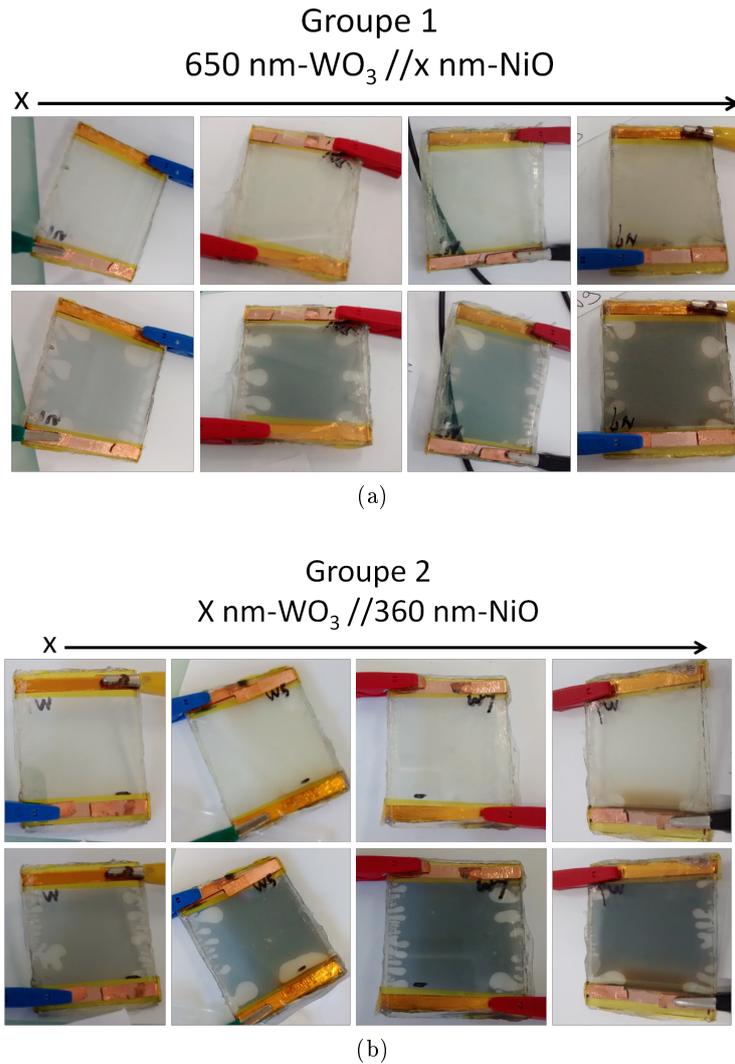


FIGURE 130. – Evolution des états de coloration des dispositif du groupe (a) 1 et (b) 2, en fonction de l'épaisseur des couches minces.

Evolution des paramètres L^* , a^* , b^*

L'évolution des paramètres L^* , a^* et b^* en fonction de l'état de coloration et de l'épaisseur des couches minces est présentée dans les tableaux 23a et 23b. A l'état coloré, lorsque l'épaisseur de la couche unitaire de WO₃ augmente, le paramètre b^* tend vers des valeurs plus négatives (une couleur bleue plus intense). A l'état décoloré, le dispositif reste globalement transparent et ne tend pas vers un b^* plus faible.

A l'état coloré, lorsque l'épaisseur de la couche mince NiO augmente, le paramètre b^* du dispositif tend vers 0, qui est une couleur neutre. A l'état décoloré, lorsque l'épaisseur de NiO augmente, la valeur b^* augmente vers les b^* positif (jusqu'à 10), la couleur jaune est accentuée.

x nm WO ₃ //360 nm NiO	Coloré			Décoloré		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
130 nm	65,9	-1	-0,6	81,7	-1,3	2,7
310 nm	56,25	-3,6	-3,3	84	-2,3	3,2
650 nm	57,5	-2,5	-5,7	84,2	-1,5	1,2
860 nm	51,7	-3,9	-5	81,9	-2,6	3,4

(a) Evolution des paramètres L*, a* et b* des dispositifs du groupe 2

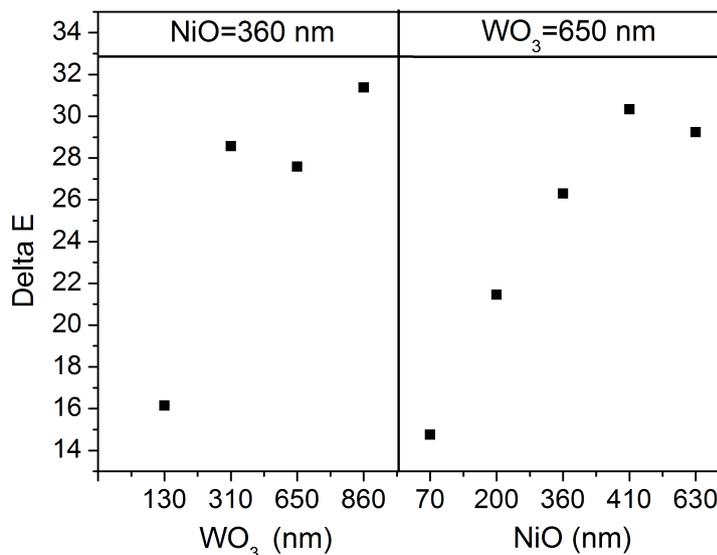
650 nm WO ₃ //x nm NiO	Coloré			Décoloré		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
70 nm	72,2	-3,6	-7,6	86,4	-1,3	-4,3
200 nm	64,8	-2,5	-6,1	85,8	-1,6	-1,7
360 nm	56,1	-1,4	3,2	82,4	-1,8	2,9
410 nm	53,3	-4,7	-3,5	82,2	-2,7	5,5
630 nm	49,9	-2,6	-1,2	77	-1,3	9,7

(b) Evolution des paramètres L*, a* et b* des dispositifs du groupe 1

 TABLE 23. – Influence de l'épaisseur des couches minces de WO₃ et de NiO sur les paramètres L*, a* et b* des dispositifs x nm-WO₃//360 nm-NiO et 650 nm-WO₃//x-nm NiO

Le contraste de couleur ΔE est calculé à l'aide des valeurs L*, a* et b* relevées à l'état coloré et l'état décoloré suivant la formule 3.2 . La figure 131 présente l'évolution du ΔE en fonction de l'épaisseur des couches unitaires. Le contraste de couleur ΔE augmente progressivement avec l'épaisseur des couches minces, mais tend à se stabiliser à partir d'une certaine épaisseur de WO₃(310 nm) ou de NiO (410 nm).

$$\Delta E = \sqrt{(l_{décoloré} - l_{coloré})^2 + (a_{décoloré} - a_{coloré})^2 + (b_{décoloré} - b_{coloré})^2} \quad (3.2)$$


 FIGURE 131. – ΔE des dispositifs x nm-WO₃//360 nm-NiO et 650 nm-WO₃//x-nm NiO en fonction des épaisseurs des couches minces de WO₃ et de NiO

Conclusion

L'étude de l'influence de l'épaisseur des couches unitaires dans un dispositif a montré que la couche mince de NiO était la couche limitante, électrochimiquement et optiquement. Sa capacité largement inférieure à celle de la couche mince de WO₃, restreint les performances de la couche mince de WO₃. En effet, l'intensité de couleur de la couche mince de WO₃ est plus faible lorsqu'elle est associée à la couche mince NiO. L'augmentation de l'épaisseur de la couche mince de NiO pour augmenter la capacité conduirait à une transmission optique à l'état décoloré peu élevée. Cependant, il faut tout de même noter que quelle que soit l'épaisseur choisie, une coloration neutre est obtenue. Cette étude a aussi permis d'associer chaque pic du voltampérogramme à une couche mince et de suivre l'évolution des temps de commutation en fonction des épaisseurs.

Dans la suite des travaux, nous avons élargi notre étude à la réalisation de dispositifs plus originaux à base d'oxyde de nickel.

Cinquième partie

Vers des dispositifs originaux

Les dispositifs électrochromes sont classiquement composés d'un électrolyte transparent. Ainsi, la couleur du dispositif électrochrome est une combinaison des deux couches électrochromes.

Cette partie est consacrée à la réalisation de dispositifs originaux à base d'oxyde de nickel et d'un électrolyte blanc-opaque. Cet électrolyte assure le passage des ions d'une couche électrochrome à l'autre, mais permet également de distinguer la couleur de chaque face d'un dispositif électrochrome. Le schéma du dispositif électrochrome double face est décrit figure 132. Dans cet exemple de dispositif double face, des couches minces de NiO et de WO₃ sont considérées. La couche mince de NiO commute de l'incolore au marron et la couche mince de WO₃ commute de l'incolore au bleu. Avec ce type d'électrolyte, quand $U < 0$ V, le dispositif électrochrome possède deux faces colorées, avec une face 1 colorée en marron et une face 2 colorée en bleu. Lorsque $U > 0$ V, les deux faces du dispositif apparaissent blanches, suite à la décoloration des deux couches minces.

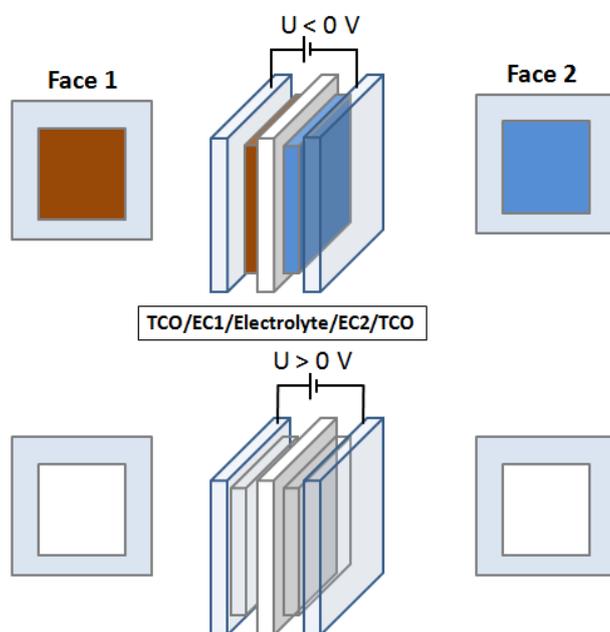


FIGURE 132. – Principe d'un dispositif électrochrome double face

La première étape a été la mise au point d'un électrolyte blanc et opaque. Pour cela, deux approches ont été suivies :

- conception d'un électrolyte à partir d'une poudre de TiO₂ et d'un liquide ionique (électrolyte 1)
- utilisation d'une membrane à base de poly(éthylène oxyde) réalisée par le laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces de l'université de Cergy-Pontoise et imbibée d'électrolyte (électrolyte 2)

1. Mise au point d'un électrolyte blanc-opaque

1.1. Electrolyte 1 : Mélange d'un liquide ionique et d'une poudre de TiO_2

Préparation de l'électrolyte blanc et opaque : Une optimisation du mélange de poudre de TiO_2 et de liquide ionique a été réalisée de la façon suivante : 0,85 gramme de poudre de TiO_2 ($\varphi = 200$ nm) acheté chez Sigma-Aldrich ont été mélangés avec 2 grammes de 2-butanone pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, 2 grammes de l'électrolyte commercial 0,3 M LiTFSI dans BMITFSI +40 % PMMA, ont été ajoutés puis mélangés avec la précédente solution pendant quelques heures. Finalement, la solution obtenue a été agitée pendant 30 minutes à 100 °C pour retirer l'excès de butanone pour finalement obtenir une pâte blanche.

Transmission et réflexion optique : La figure 133 rapporte le spectre de la transmission optique et de la réflexion diffuse de l'électrolyte blanc et opaque composé de TiO_2 et de LiTFSI-BMITFSI, 40% PMMA. La transmission optique a une valeur de 0 % tandis que la valeur de la réflexion diffuse varie de 58 à 48 % sur l'ensemble du spectre de longueur d'onde du visible.

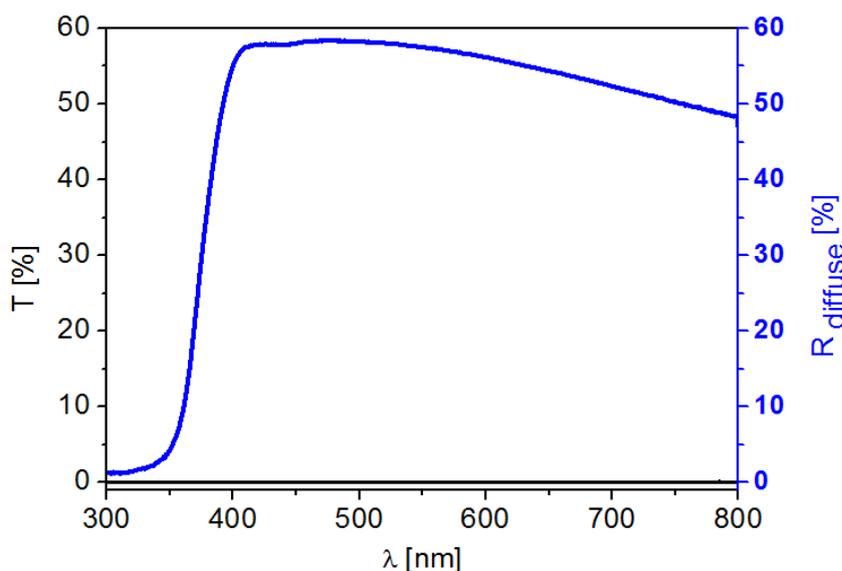


FIGURE 133. – Spectre de la transmission optique et de la réflexion diffuse de l'électrolyte préparé à partir de 0,3M LiTFSI-BMITFSI +40% PMMA et de poudre de TiO_2

Conductivité : La conductivité de l'électrolyte blanc et opaque a été déterminée par spectroscopie d'impédance en plaçant l'électrolyte entre deux plaques de platine. L'électrolyte blanc et

1. Mise au point d'un électrolyte blanc-opaque

opaque présente une conductivité électronique de $1,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm alors que l'électrolyte classique 0,3M LiTFSI-BMITFSI, 40% PMMA à une conductivité de $1,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

1.1.1. Réalisation d'un dispositif WO_3 /électrolyte blanc-opaque/NiO

Avant de décrire les propriétés du dispositif, les conditions de dépôt et caractéristiques de la couche mince WO_3 sont présentées.

Couche mince de WO_3

La couche mince d'oxyde de tungstène a été déposée à l'ICMCB par pulvérisation cathodique magnétron, à partir d'une cible d'oxyde de tungstène et sous une atmosphère réactive composée d'argon et d'oxygène. Une épaisseur de couche mince de 360 nm a été mesurée pour un temps de dépôt de 30 minutes. Les paramètres de dépôt sont présentés dans le tableau 24. Le voltampérogramme et la transmission optique associée sont présentés figures 101a et 102a.

Cible	WO_3
Pression totale (Pa)	2
Pression partielle Ar : O_2 (sccm)	49 : 1
Distance cible-substrat (cm)	10
Puissance (W)	90

TABLE 24. – Paramètres utilisés pour le dépôt de la couche mince d'oxyde de tungstène

Les photos de la figure 134 présentent les deux états de coloration de la couche mince d'oxyde de tungstène cyclée dans LiTFSI-BMITFSI. A l'état décoloré (W^{6+}O_3), la couche mince est incolore tandis qu'elle a une couleur bleue à l'état coloré ($\text{Li}_x\text{W}^{5+}_x\text{W}^{6+}_{1-x}\text{O}_3$).

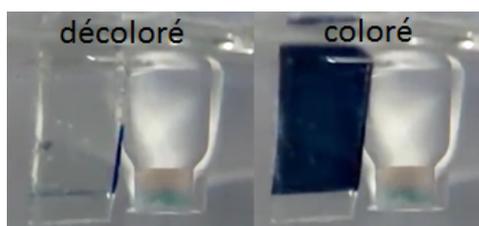


FIGURE 134. – Photos de la couche mince d'oxyde de tungstène à l'état décoloré (1,2 V *vs* ECS) et coloré (-0,8 V). Chaîne électrochimique : $\text{WO}_3/\text{LiTFSI-BMITFSI}/\text{Pt vs ECS}$

Dispositif $\text{WO}_3/\text{TiO}_2 + \text{LiTFSI-BMITFSI} + 40\% \text{PMMA}/\text{NiO}$

Des couches minces d'oxyde de nickel (300 nm d'épaisseur) et d'oxyde de tungstène (360 nm d'épaisseur) ont été associées pour réaliser le dispositif suivant : $\text{WO}_3/\text{Electrolyte blanc-opaque}/\text{NiO}$. L'électrolyte blanc-opaque a été simplement déposé à l'aide d'une spatule entre les deux couches. Une pression manuelle a été exercée sur l'ensemble du dispositif afin d'avoir un électrolyte réparti de façon uniforme sur l'ensemble de la surface.

La figure 135 rapporte le voltampérogramme du dispositif et les photos associées aux états de coloration et de décoloration.

La voltampérogramme du dispositif présente une réponse électrochimique similaire à celle d'un dispositif $WO_3//NiO$ avec un électrolyte classique (voir figure 108 de la partie 4). L'ajout de TiO_2 à l'électrolyte ne semble pas modifier la réponse électrochimique.

A un potentiel de -1,5 V, la face 1 se colore en bleu (face oxyde de tungstène) et la face 2 (face oxyde de nickel) en marron tandis qu'à un potentiel de 0,5 V, la face 1 blanchit et la face 2 devient légèrement jaune.

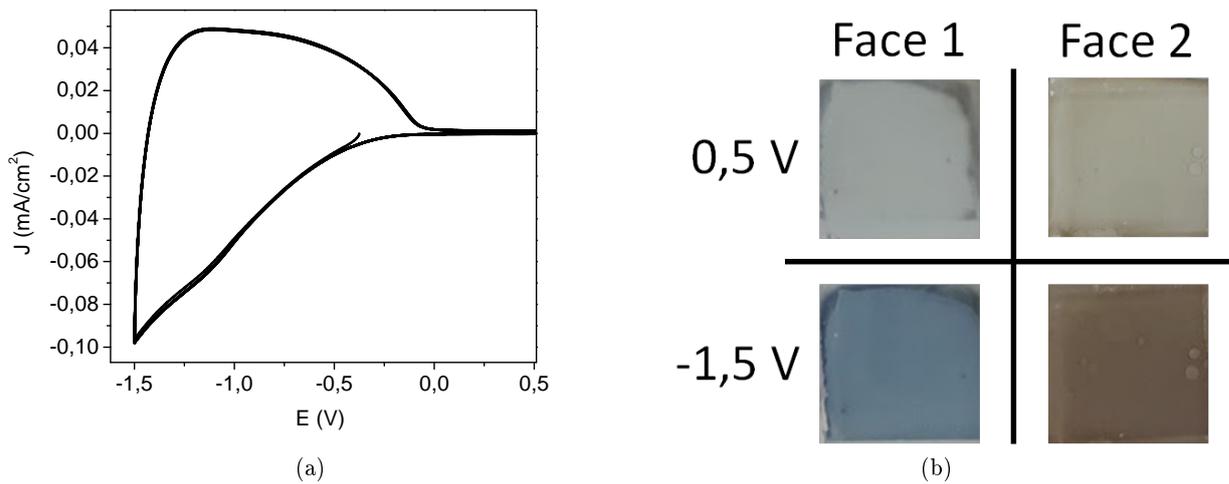


FIGURE 135. – (a) Voltampérogramme du dispositif WO_3 /electrolyte 1/ NiO , à une vitesse de balayage de 30 mV/s et (b) les photos correspondantes des faces 1 et 2 du dispositif à -1,5 V et 0,5 V

La figure 136a présente la réflexion diffuse enregistrée sur la face 1 de la couche mince de WO_3 après 1 cycle et 200 cycles. A une longueur d'onde de 550 nm et après 200 cycles, une légère perte de 5 % de la réflexion diffuse est observée à l'état décoloré. La réflexion diffuse à l'état coloré de la couche mince de WO_3 est de 40 % quel que soit le cycle. La différence de transmission optique entre l'état décoloré et coloré est de 29 % au premier cycle.

La figure 136b présente la réflexion diffuse enregistrée sur la face 2 de la couche mince de NiO après 1 cycle et 200 cycles. A une longueur d'onde de 550 nm, la réflexion diffuse à l'état décoloré varie de 60 à 56 % après 200 cycles. La réflexion diffuse à l'état coloré de la couche mince de NiO varie de 30 à 35 % après 200 cycles. La différence de transmission optique entre l'état décoloré et coloré est de 31 % au premier cycle

1. Mise au point d'un électrolyte blanc-opaque

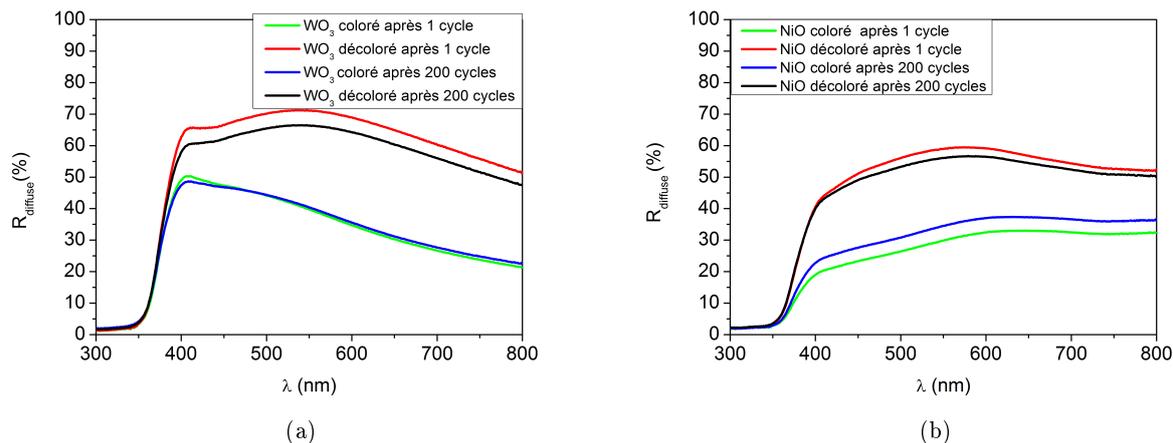


FIGURE 136. – Réflexion diffuse enregistrée sur chaque face du dispositif WO₃/électrolyte blanc-opaque/NiO à l'état coloré et décoloré après 1 cycle et 200 cycles, (a) face de l'oxyde de tungstène et (b) face de l'oxyde de nickel

L'électrolyte composé d'un liquide ionique et de poudre de TiO₂ a permis de réaliser un dispositif double face sans altérer les performances électrochimiques.

1.2. Electrolyte 2 : membrane semi-rigide imbibée de liquide ionique

La seconde approche a consisté à imbiber d'électrolyte, une membrane à base de poly(éthylène oxyde) (PEO) et de TiO₂, préparée par le laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces de l'université de Cergy-Pontoise. Cette membrane résulte d'un mélange de Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (PEGM), poly(éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDM)[176, 177, 178] et de poudre de TiO₂. La membrane a été immergée au moins 12 heures dans l'électrolyte (liquide ionique lithié ou non lithié). La membrane semi-rigide a été découpée aux dimensions du dispositif puis simplement positionnée entre les deux couches minces puis un pressage manuel est ensuite exercé sur l'ensemble du dispositif pour maximiser les zones de contact entre la membrane et les couches minces.

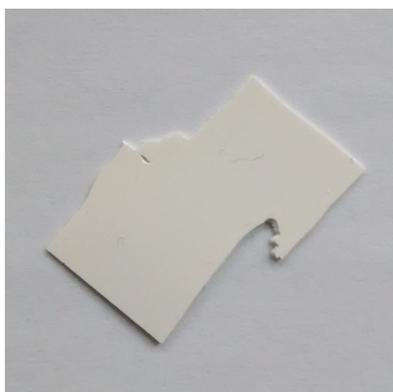


FIGURE 137. – Membrane à base de poly(éthylène oxyde) (PEO) et de TiO₂

1.2.1. Dispositif WO₃/membrane/NiO

La membrane a été imbibée de 0,3M LiTFSI-BMITFSI et positionnée entre une couche mince d'oxyde de tungstène (face 1) et d'oxyde de nickel (face 2). La figure 138 présente le voltampérogramme du dispositif. Ce dernier ressemble de façon assez grossière à celui enregistré dans la partie précédente, mais sur une fenêtre de potentiel plus large (-2,5 V/2,5 V). L'élargissement de la fenêtre de potentiel (i.e., polarisation du dispositif plus importante) peut être induit par l'épaisseur de la membrane (plus élevée que celle de l'électrolyte 1) et par une moins bonne conduction ionique de l'électrolyte dans cette membrane.

Les deux couches minces sont colorées à -2,5 V. Une belle transition de couleur est observée entre les deux états colorés des deux faces. La face 1 commute entre un bleu très prononcé et une couleur légèrement bleutée (WO₃ n'est pas complètement décoloré) et la face 2 commute entre un marron également très prononcé et une couleur blanche. L'oxyde de tungstène a plus de difficulté que l'oxyde de nickel à se décolorer dans ces conditions.

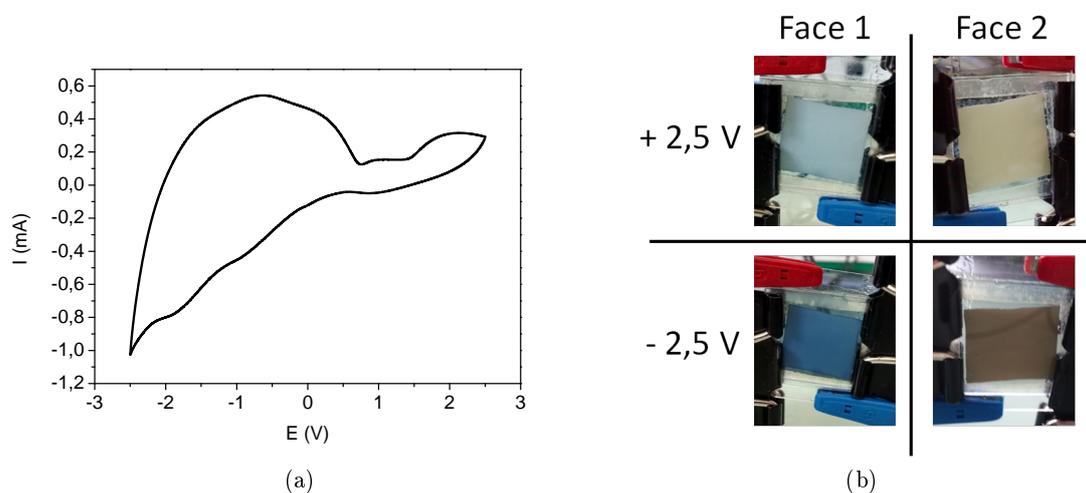


FIGURE 138. – (a) Voltampérogramme du dispositif WO₃/membrane/NiO à une vitesse de balayage de 40 mV/s et (b) les photos correspondantes des faces 1 et 2 du dispositif à -2,5 V et 2,5 V

La membrane électrolytique reste imbibée d'électrolyte pendant plusieurs semaines. En cas de légères pertes de performances électrochimiques, la membrane peut être ré-imbibée d'électrolyte puis repositionnée entre les deux couches minces. Elle permet d'obtenir des couleurs franches et homogènes sur toute la surface. La membrane ne se dégrade pas lors du cyclage malgré la large fenêtre de potentiel.

Plusieurs dispositifs ont été réalisés en associant la couche mince d'oxyde de nickel avec des polymères et la membrane composée de PEO, de TiO₂ et d'un liquide ionique.

1.2.2. Polymères/membrane/NiO

Les polymères choisis sont le PEDOT, déposé par « doctor blade » à partir d'une d'encre commerciale et le PANI électrodéposé au laboratoire.

PEDOT/membrane PEO, TiO₂ imbibée EMITFSI/NiO

Cette association de matériaux électrochromes a déjà été réalisée par notre groupe [105] en 2014 avec un électrolyte lithié LiTFSI-BMITFSI.

L'encre commerciale liquide de PEDOT ne peut être déposée sur un substrat verre-ITO simplement par la méthode de doctor blade. L'encre de PEDOT a été mélangée à de la poudre de TiO₂ pour deux raisons : cela permet d'une part d'obtenir un liquide plus visqueux pour faciliter le dépôt par doctor blade, et d'autre part d'augmenter le contraste optique entre l'état coloré et décoloré lors du cyclage électrochimique. Plusieurs couches préparées avec des quantités différentes de TiO₂ (20, 33 et 43 %) et de PEDOT ont été cyclées entre -1 V et +1 V dans l'électrolyte LiTFSI-BMITFSI (figure 139a). La couche avec 20 % de TiO₂ présente la plus faible réponse en densité de courant tandis que celle avec 33 % de TiO₂ a la densité de courant la plus intense. Un pic supplémentaire est observé à 0,2 V pour la couche avec 43 % de TiO₂.

La couche avec le ratio comportant 0,57 gramme d'encre de PEDOT pour 0,43 gramme de poudre de TiO₂ (43 %) présente visuellement le meilleur contraste optique entre l'état coloré et décoloré.

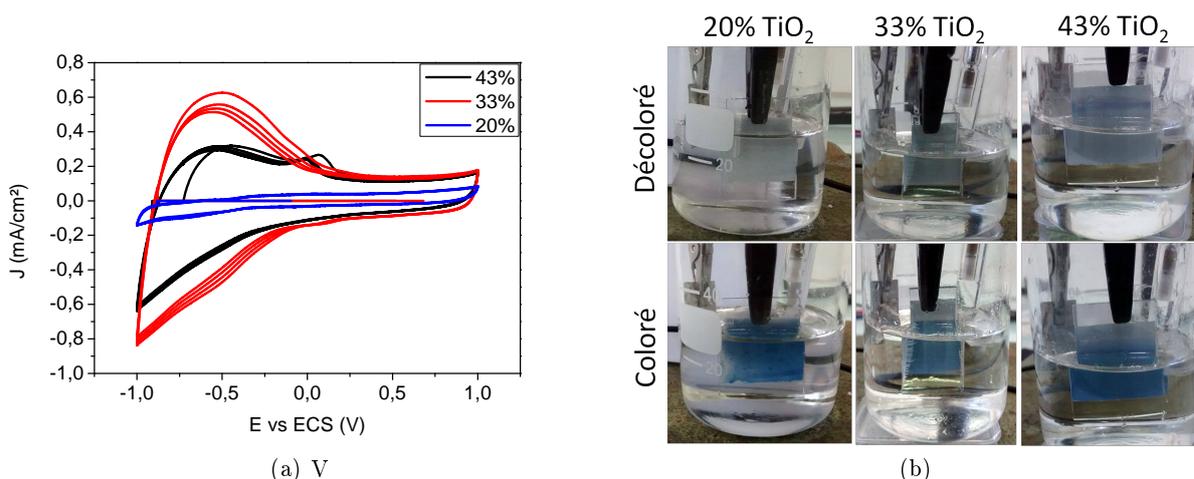


FIGURE 139. – a) Voltampérogramme des couches PEDOT+TiO₂ réalisées avec 20, 33 et 43% de TiO₂ cyclées dans LiTFSI-BMITFSI à une vitesse de balayage de 40 mV/s et b) les photos correspondantes à -1V(coloré) et +1V(décoloré)

La figure 140 rapporte le voltampérogramme de la couche de PEDOT-TiO₂ immergée dans l'électrolyte EMITFSI et cyclé dans une fenêtre de potentiel de -1 V/1 V. La réponse électrochimique ressemble à celle obtenue avec l'électrolyte LiTFSI-BMITFSI, avec une forme beaucoup plus rectangulaire entre 0 et 1 V. Une coloration bleue et blanche sont observées à -1 V et 1 V respectivement.

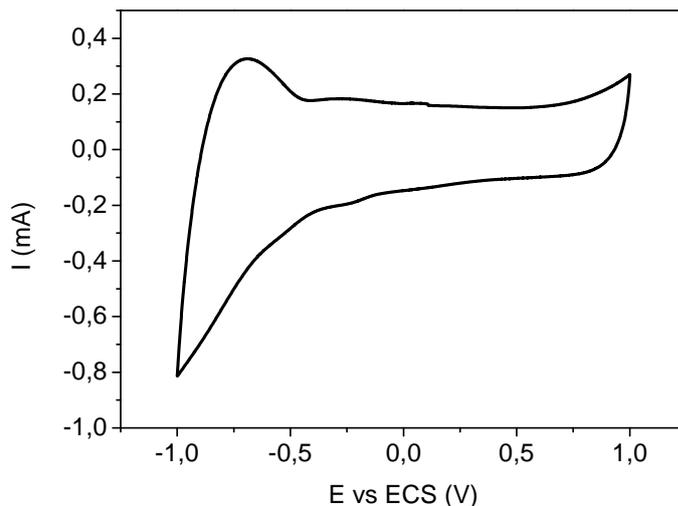


FIGURE 140. – Voltampérométrie de la chaîne électrochimique : PEDOT+TiO₂/EMITFSI/Pt vs ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s

Dispositif : La membrane électrolytique imbibée de liquide ionique EMITFSI a été placée entre la couche mince de NiO et la couche de PEDOT. La figure 141 présente le voltampérométrie du dispositif dans une fenêtre de potentiel de -2 V/0 V. Une coloration simultanée des deux faces est observée lors du balayage vers les potentiels négatifs. La face 1 associée à la couche de PEDOT se colore en bleu tandis que la face 2 associée à la couche mince de NiO se colore en marron. A 0 V, la couleur bleue de la face 1 s'éclaircit tandis que la face 1 devient blanche suite à la décoloration de la couche mince de NiO. Le contraste optique de la face NiO est moins marqué que dans la figure 138 et peut être expliqué par une faible capacité induite par le PEDOT. La fenêtre de potentiel peut être élargie vers les potentiels positifs pour espérer une meilleure décoloration du PEDOT.

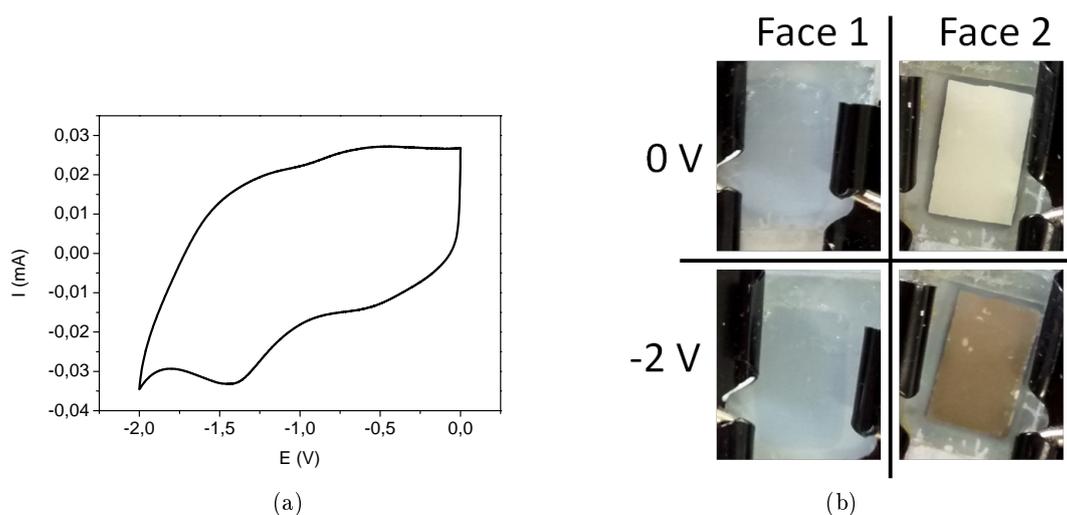


FIGURE 141. – (a) Voltampérométrie du dispositif PEDOT/membrane imbibée de EMITFSI/NiO dans une fenêtre de potentiel -2V/0V à une vitesse de balayage de 20 mV/s et (b) les photos correspondantes

PANI/membrane PEO, TiO₂ imbibée EMITFSI/NiO

La technique de dépôt choisie pour obtenir la polyaniline est l'électrodéposition. Cette technique consiste à appliquer un potentiel électrochimique pendant un temps t à travers une solution électrolytique (1 M H₃PO₄) contenant l'aniline. Le polymère associé va ensuite se polymériser sur l'électrode de travail (substrat verre-ITO). Le potentiel appliqué ici est de +1 V pendant 3 min. La couche est ensuite nettoyée à l'eau distillée pour enlever le surplus de PANI qui n'a pas adhéré au substrat. Une couche de couleur verte est finalement électrodéposée sur le substrat verre-ITO (figure 142).



FIGURE 142. – Couche de Polyaniline électrodéposée (Potentiel de +1V pendant 3 min) sur un substrat verre-ITO

Le voltampérogramme de la couche de PANI cyclée dans un électrolyte acide 1 M H₃PO₄ montre deux pics en oxydation à 0,1 V et 0,4 V et un pic large en réduction à -0,25 V qui laisse deviner un second pic à -0,3 V (figure 143) . Ce voltampérogramme peut être comparé à celui rapporté dans la littérature par Zainal et al[179]. La couche de polyaniline commute de l'incolore à l'état réduit, au bleu à l'état oxydé. Les couleurs verte et jaune sont également observées entre les deux états extrêmes de réduction ou d'oxydation. La polyaniline est un matériau à coloration anodique qui va se colorer alternativement avec l'oxyde de nickel dans un dispositif.

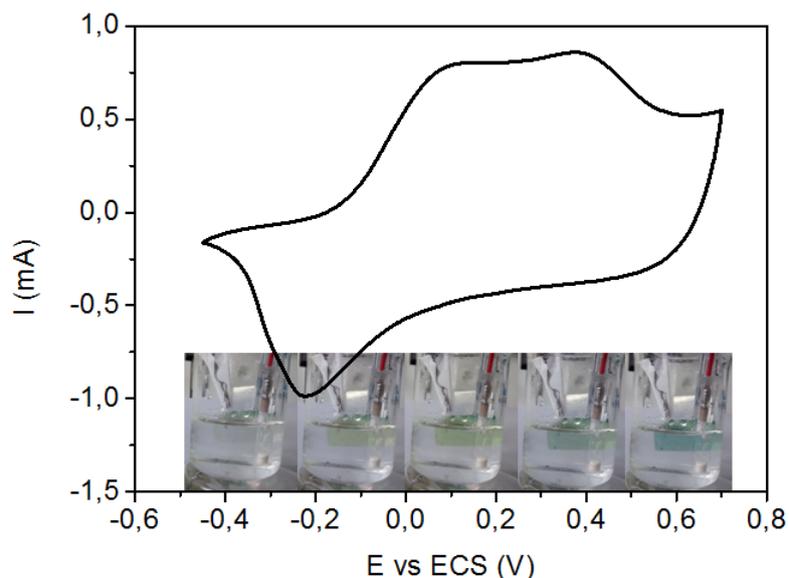


FIGURE 143. – Voltampérogramme de ITO/PANI/H₃PO₄/Pt vs ECS à une vitesse de balayage de 40 mV/s

Dispositif : Le dispositif est composé d'une couche mince d'oxyde de nickel (face 1) et d'une couche de polyaniline électrodéposée (face 2). La membrane blanche imbibée d'EMITFSI est positionnée entre ces couches. La figure 144 présente le voltampérogramme du dispositif cyclé dans la fenêtre de potentiel -1,4 V/1,25 V. Un dispositif multicolore est obtenu avec d'une part la commutation entre le marron et la couleur blanche sur la face 1 et d'autre part un dégradé de couleurs entre le blanc et le vert-bleu sur la face 2. Les couleurs sont nettes et homogènes sur toute la surface du dispositif.

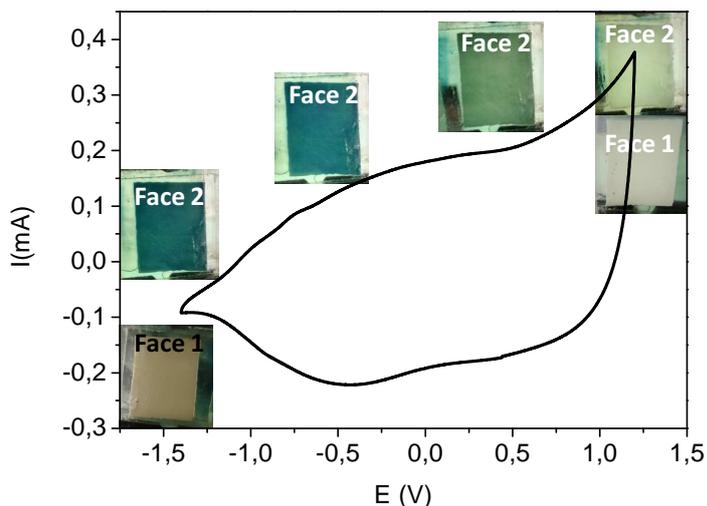


FIGURE 144. – Voltampérogramme du dispositif NiO/membrane PEO, TiO₂, EMITFSI/PANI réalisé à une vitesse de balayage de 40 mV/s

Conclusion

Dans cette partie des dispositifs variés et composés d'un électrolyte blanc-opaque ont été conçus. Cet électrolyte blanc et opaque permet de séparer les deux couleurs des deux couches électrochromes tout en assurant le passage des ions d'une électrode à l'autre. La couleur blanche de l'électrolyte accentue la couleur des couches transparentes/claires. Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir l'électrolyte blanc et opaque. La première a été d'incorporer de la poudre de TiO_2 à un liquide ionique tandis que la seconde approche a été d'imbiber des membranes blanches et opaques à base de poly(éthylène oxyde) réalisées au laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces de l'université de Cergy-Pontoise. Chaque méthode comporte ces avantages et ces inconvénients. Le premier électrolyte se réalise très facilement et ne modifie que très peu la réponse électrochimique en comparaison avec un électrolyte sans TiO_2 alors que le second électrolyte offre un meilleur contraste optique avec des couches transparentes/claires toutefois sur une fenêtre de potentiel élargie.

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur l'étude des propriétés électrochromes de couches minces d'oxyde de nickel dans l'objectif de mieux comprendre l'influence de la stoechiométrie en particulier sur le mécanisme en milieu lithié qui fait encore l'objet de nombreux débats. L'oxyde de nickel est devenu depuis quelques années un matériau électrochrome à coloration anodique de choix en vue de son association à l'oxyde de tungstène dans les fenêtres intelligentes. Son principe repose sur l'association de matériaux électrochromes lesquels sont capables de moduler leurs propriétés optiques sous l'application d'une tension.

La méthode choisie pour déposer les couches minces d'oxyde de nickel a été la pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive. En effet, cette dernière présente l'avantage d'une modulation assez aisée de la stoechiométrie Nickel/Oxygène en variant uniquement la pression partielle en oxygène.

La première partie de ces travaux a consisté à optimiser les conditions de dépôt pour la croissance des couches minces d'oxyde de nickel avec des stoechiométries variées sur des substrats de verre ou de verre-ITO avec une bonne adhérence et possédant des propriétés électrochromes. Ces travaux d'optimisation ont conduit à travailler avec une cible de nickel métallique, à une pression totale de 4 Pa, une puissance de 90 W et une pression partielle en oxygène comprise entre 0 et 10 %. L'augmentation de la $P(O_2)$ s'est traduite par une densification des couches minces et par une dérive de plus en plus marquée de la stoechiométrie, avec une intensification de la coloration marron des couches minces et d'une augmentation du paramètre de maille, s'écartant de celui de la poudre de NiO stoechiométrique. Les différentes données telles que, les vitesses de dépôt, les tensions d'auto-polarisation, les transmissions optiques, les paramètres de maille ou les stoechiométries calculées ont permis de distinguer trois domaines de pulvérisation : un régime métallique entre 0 et 1,5 % de $P(O_2)$, un régime transitoire entre 1,5 % et 5 % et un régime oxydé entre 5 et 10 %, expliquant la non-linéarité de la composition des couches minces en fonction de la $P(O_2)$.

La stoechiométrie des couches minces d'oxyde de nickel a été estimée essentiellement à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X et de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons. Elle s'étend de $Ni_{0,96}O$ à $Ni_{0,81}O$ avec l'augmentation de la pression partielle en oxygène de 2 à 10 %.

Les couches minces $Ni_{1-x}O-2\%$ et $Ni_{1-x}O-10\%$ ont été ensuite cyclées dans divers électrolytes. Tout d'abord, dans KOH, car celui-ci est l'électrolyte le plus répandu dans la littérature pour l'étude des propriétés électrochromes de NiO. Dans ce milieu, un comportement faradique typique est observé associé à une dégradation progressive en cyclage. Les couches minces $Ni_{1-x}O-2\%$ ont montré les meilleures propriétés électrochromes avec notamment un plus grand contraste optique ($\Delta T_{Ni_{1-x}O-2\%} = 61\% > \Delta T_{Ni_{1-x}O-10\%} = 31\%$) et une plus grande efficacité de couleur ($CE_{Ni_{1-x}O-2\%} = 26\text{ cm}^2/C > CE_{Ni_{1-x}O-10\%} = 19\text{ cm}^2/C$).

Les propriétés électrochromes de la couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ ont été étudiées dans le liquide ionique LiTFSI-EMITFSI. A nouveau les performances électrochromes de la couche mince $Ni_{1-x}O-2\%$ ont été meilleures ($\Delta T_{Ni_{1-x}O-2\%} \approx \Delta T_{Ni_{1-x}O-10\%} \approx 50\%$ mais $T_{déc-Ni_{1-x}O-2\%} > T_{déc-Ni_{1-x}O-10\%}$). Une stoechiométrie proche du ratio Ni/O=1 semble favoriser une transmission élevée à l'état décoloré alors qu'une morphologie poreuse accroît la capacité électrochimique, par conséquent, une transmission à l'état coloré encore plus faible.

L'étude électrochimique a été élargie à un cyclage en milieu sodé (NaTFSI-EMITFSI) encore

peu rapportée dans la littérature. Quel que soit l'électrolyte, la couche mince d'oxyde de nickel a présenté des propriétés électrochromes proches, telles que la différence de transmission entre l'état décoloré et coloré ($\Delta T_{LiTFSI-EMITFSI} = 49 \% \approx \Delta T_{NaTFSI-EMITFSI} = 48 \%$) ou l'effet mémoire (perte de 8% pour l'état coloré et 2-3% pour l'état décoloré). La similitude des propriétés électrochromes permet d'élargir le choix des électrolytes pour cycliser la couche mince d'oxyde de nickel.

Le cyclage dans un liquide ionique EMITFSI, sans présence de petits cations, a conduit à des propriétés électrochromes tout à fait comparables. La différence de transmission $\Delta T_{EMITFSI} = 49 \%$ et les temps de commutation sont similaires à ceux observés dans l'électrolyte lithié.

La décomposition de la densité de courant en contribution capacitive et faradique a montré une forte contribution capacitive quel que soit l'électrolyte.

Afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés électrochromes de la couche mince d'oxyde de nickel en fonction de la vitesse de balayage, un matériau électrochrome dit d'insertion a été cyclé dans les mêmes conditions. La couche mince d'oxyde de tungstène a présenté une diminution progressive des propriétés électrochromes avec l'augmentation de la vitesse de balayage tandis que la couche mince d'oxyde de nickel stabilise ses propriétés électrochromes à partir d'une vitesse de balayage de 20 mV/s. Cette différence démontre, que le mécanisme de l'oxyde de nickel ne peut être seulement lié à un phénomène d'insertion, mais à la superposition de comportements capacitif et faradique. Un comportement type pseudo-capacitif qui impliquerait tous les cations et anions, quelles que soient leurs tailles, se produirait dans les premiers nanomètres d'épaisseurs de la couche mince et permettrait l'oxydoréduction ($Ni^{2+} \longleftrightarrow Ni^{3+}$).

Ensuite, l'oxyde de nickel a été associé à l'oxyde de tungstène dans un dispositif dit classique. Un dispositif a été réalisé à l'ICMCB et un second à l'Université de Beihang afin de comparer l'évolution de leurs propriétés électrochromes en fonction de la température de cyclage. Les deux dispositifs présentent une dégradation irréversible des propriétés électrochromes au-delà de 45 °C et des cinétiques de réaction d'autant plus rapides à hautes températures que lentes à basses températures.

Le dispositif réalisé à l'ICMCB et celui réalisé à l'Université de Beihang ont présenté des volt-ampérogrammes différents, ce qui nous a conduit à s'interroger sur l'influence de l'épaisseur des couches unitaires sur les propriétés électrochromes du dispositif.

Des dispositifs avec des épaisseurs variables d'oxyde de nickel et d'oxyde de tungstène ont été étudiés à température ambiante. Les résultats marquants sont la limitation des propriétés électrochromes par la couche mince d'oxyde de nickel qui possédait une capacité électrochimique dix fois inférieure à celle de l'oxyde de tungstène, quelle que soit son épaisseur. L'équilibre des capacités n'étant pas respecté, les performances électrochromes de l'oxyde de tungstène n'ont pas été exploitées à 100 %. Globalement, l'augmentation de l'épaisseur des couches minces a conduit à une diminution de la transmission optique à l'état coloré. L'augmentation de l'épaisseur de la couche mince de WO_3 , n'influe que très peu sur l'état décoloré alors que l'augmentation de l'épaisseur de la couche mince de NiO diminue la transmission optique à l'état décoloré, ce qui peut s'avérer être un point négatif pour l'application des fenêtres intelligentes.

Enfin, une étude exploratoire avec des dispositifs plus originaux à base d'oxyde de nickel a été réalisée. Des dispositifs double-face ont été fabriqués avec des électrolytes blancs, conçus d'une

part à partir d'un mélange de poudre de TiO_2 et de liquide ionique et d'autre part à partir d'une membrane PEO, de TiO_2 et de liquide ionique. L'oxyde de nickel a été associé à divers matériaux électrochromes (oxyde métallique et polymères) conduisant à des dispositifs hybrides fonctionnels double face.

Pour compléter ce travail, il serait intéressant de comparer les propriétés électrochromes des couches minces d'oxyde de nickel de stoechiométries variées, possédant une morphologie similaire afin de distinguer l'influence de la stoechiométrie de celle de la morphologie. L'estimation de la stoechiométrie pourrait être affinée par des techniques telles que la spectroscopie de rétro-diffusion de Rutherford (RBS) ou l'analyse par réaction nucléaire (NRA). Il serait également intéressant d'explorer plus en détails la zone correspondant au régime transitoire afin de se rapprocher au plus près de l'oxyde de nickel stoechiométrique. Une meilleure compréhension du mécanisme pourrait être apportée par la réalisation de cyclages électrochimiques suivis par DRX ou XPS *in-situ*. Une meilleure connaissance des propriétés des électrolytes, telle que la conductivité ionique et la viscosité, semble indispensable pour approfondir ce travail.

Le cyclage en température de dispositifs symétriques $\text{NiO} // \text{NiO}$, $\text{WO}_3 // \text{WO}_3$ devra être réalisé pour observer l'évolution de leurs propriétés en fonction de la température de cyclage afin de mieux déterminer l'origine de la dégradation au-delà de 45 °C. Pour finir, une méthode d'encapsulation devra être optimisée pour réaliser des études de vieillissements et pour se rapprocher des conditions réelles.

Annexes

Annexe 1 : Caractérisation des couches minces de WO₃ et de NiO déposées à l'Université de Beihang

Conditions de dépôt

Les paramètres de dépôt des couches minces déposées par pulvérisation cathodique sont présentés dans le tableau 25 et les épaisseurs associées dans le tableau 26. Une cible de tungstène métallique pure à 99,99 % et une cible de nickel métallique pure à 99,99 % de 6 cm de diamètre ont été utilisées pour réaliser les dépôts. Lors du processus de pulvérisation, un angle de 15 ° est imposé entre la cible et le substrat avec une distance les séparant de 30 cm. Le substrat est en constante rotation, afin d'obtenir la surface la plus homogène possible.

Cible	Pression totale (Pa)	Ar :O ₂ (sccm)	Puissance (W)
W	1,6	160 :100	178
Ni	2,6	200 :5	132

TABLE 25. – Conditions de dépôt utilisées pour réaliser les couches minces de WO₃ et NiO

Temps de dépôt (min)	10	30	50	70	90
Épaisseur de la couche mince de NiO (nm)	70	200	360	420	630
Épaisseur de la couche mince de WO ₃ (nm)	130	310	650	860	x

TABLE 26. – Tableau présentant les temps de dépôt et les différentes épaisseurs des couches minces de NiO et de WO₃

Les dépôts des couches minces de NiO se font à une vitesse moyenne de 7 nm/s tandis que le dépôt des couches minces de WO₃ se font à une vitesse de 13 nm/s.

Caractérisation structurale

La figure 145 présente les diffractogrammes de rayons X des couches minces de NiO d'épaisseurs 200, 360 et 630 nm. Le diagramme de diffraction des rayons X sont majoritairement constituées de deux pics (1 1 1) et (2 0 0) correspondant à une structure cubique face centrée (SG :FM-3m). Les positions de ces pics sont en accord avec la fiche JCPDS :01-089-3080. Lorsque l'épaisseur de la couche mince augmente, l'intensité du pic (2 0 0) devient plus intense tandis que celle du pic (1 1 1) reste la même.

Les paramètres de maille calculés à partir de la position des pics sont $a = 4,182 \text{ \AA}$, $a = 4,173 \text{ \AA}$ et $a = 4,18 \text{ \AA}$ pour les couches minces d'épaisseur 200, 360 et 630 nm respectivement. Quelle que soit l'épaisseur, les paramètres de maille sont très proches de la valeur du paramètre de maille de la poudre de NiO stoechiométrique qui est de $a = 4,176 \text{ \AA}$.

La taille des cristallites, calculée à l'aide de la formule de Scherrer est de 18 nm pour la plus fine couche mince et de 25 nm pour les deux plus épaisses.

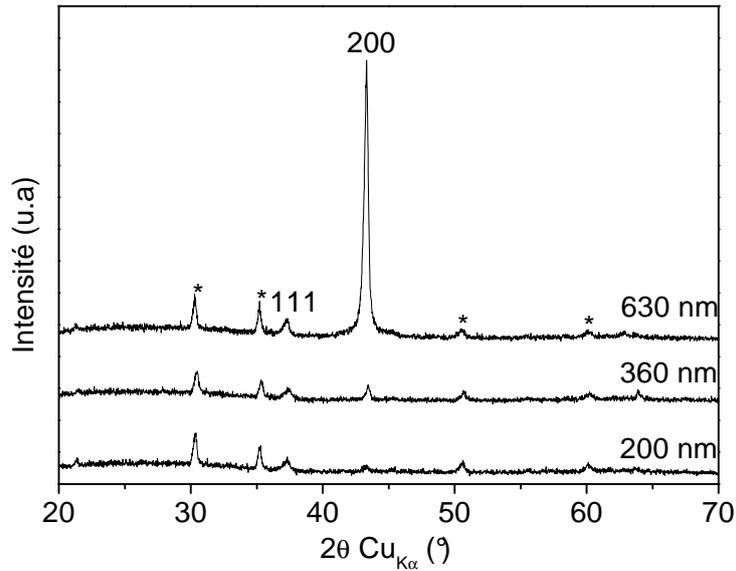


FIGURE 145. – Diffractogramme de rayons X des couches minces de NiO déposées sur des substrats en verre-ITO. Les * représentent les pics associés au substrat verre-ITO.

Le diffractogramme de rayons X de la couche mince de WO_3 la plus épaisse présente une couche mince complètement amorphe.

Caractérisation texturale

La figure 146 présente les clichés des morphologies des couches minces de WO_3 et de NiO réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les couches minces ont une surface granuleuse et poreuse. Les couches minces de WO_3 ont une morphologie légèrement plus dense que les couches minces de NiO.

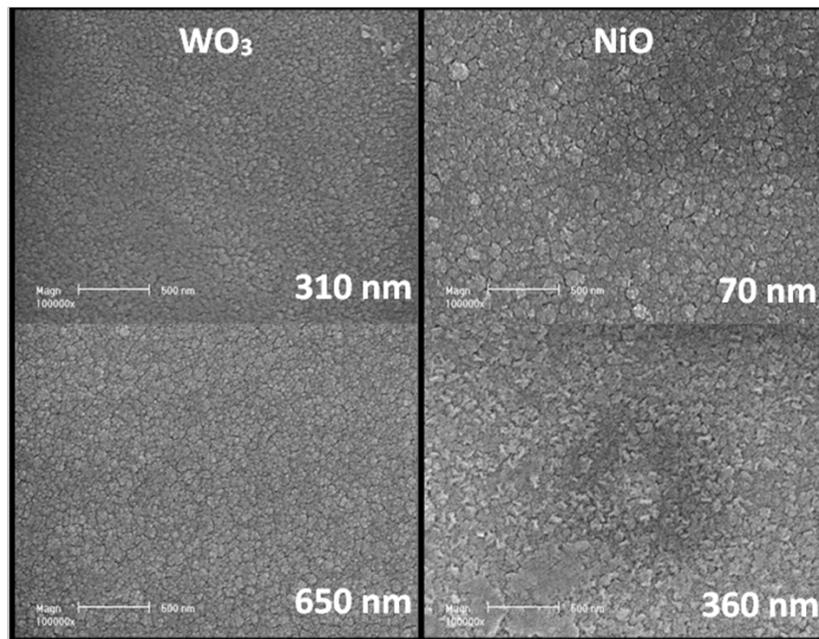


FIGURE 146. – Images réalisées par microscopie électronique à balayage, des morphologies des couches minces (310 et 650 nm d'épaisseur) de WO_3 et des couches minces de NiO (70 et 360 nm d'épaisseur).

Annexe 2 : Techniques de caractérisations

Spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons par rayons X est une technique qui consiste à utiliser un faisceau de rayons X (des photons) qui va interagir avec la surface d'un échantillon. Les rayons X sont générés par des électrons de haute énergie qui viennent frapper une anode en métal (communément Al ou Mg). Les atomes présents dans l'échantillon, reçoivent une quantité d'énergie $h\nu$. Cette énergie reçue, permet aux électrons (photoélectrons) qui gravitent autour du noyau de l'atome de rompre leurs liaisons qu'ils ont avec l'atome, figure 147.

Lors de l'éjection des photoélectrons, ils acquièrent une énergie cinétique E_C qui va être relevée par le spectromètre XPS. Les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV. Les photoélectrons proviennent alors seulement des couches supérieures de l'échantillon (< 10 nm) car leurs énergies sont relativement faibles (20-2000 eV). Des rayons incidents de faibles énergies sont privilégiés, car ils permettent d'obtenir une bonne résolution de l'ordre de l'électron-volt.

Grâce à la relation 1.1, il est alors possible de remonter aux énergies liaisons des éléments présents dans l'échantillon. h correspond à la constante de Planck, ν la fréquence.

$$E_L = h\nu - E_C \quad (1.1)$$

L'énergie de liaison (E_L) des photoélectrons a des valeurs caractéristiques, qui permettent d'identifier les éléments. Un spectre XPS illustre l'intensité des photoélectrons (nombre d'électrons émis) en fonction de l'énergie de liaison (eV).

Dans un premier temps, un ultra-vide est effectué afin d'éviter que la surface ne soit contaminée et pour diminuer le nombre de collisions qu'ils pourraient y avoir avec le gaz présent dans l'enceinte. Les photoélectrons de faibles énergies sont facilement dispersés par le gaz et cela peut réduire l'intensité du signal en augmentant le bruit de fond du spectre. L'ensemble des orbitales est identifié sur un spectre couvrant la gamme d'énergie de la source puis chaque élément est identifié avec une analyse fine sur l'une de ses orbitales.

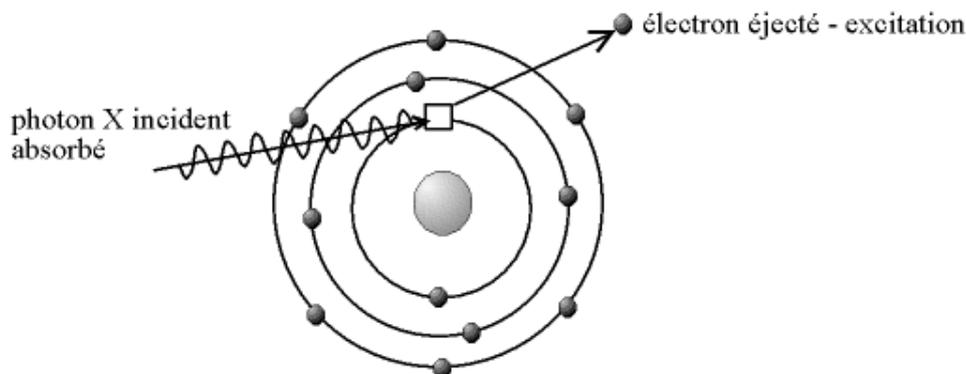


FIGURE 147. – Schéma du principe de l'effet photo-électrique, absorption d'un photon avec éjection d'un électron d'un atome

Les spectres XPS peuvent présenter 3 types de pics : photo-emission provenant des électrons des orbitales les plus proches du noyau, photo-émission provenant des niveaux de valences et les émissions Auger excitées par X-ray. Le spectre XPS peut aussi inclure des pics satellites qui correspondent à l'interaction entre un photoélectron et un électron de valence. Un photo-électron peut exciter un électron de valence à un plus haut niveau d'énergie et ainsi perdre quelques électrons-volts de son énergie cinétique. Ceci va créer des pics satellites proches des pics principaux de photoémission.

Les pics sont ensuite fractionnés en multiplet pour l'analyse chimique. La position des pics des éléments dans le spectre est sensible à leurs environnements chimiques mais aussi au degré d'oxydation. Un profil en profondeur de la chimie de surface peut être généré à l'aide d'un canon à ions, qui fournit un flux d'ions d'argon positivement chargé. Ces ions vont pulvériser la surface de l'échantillon et un cratère va se former. Un profil de surface peut être réalisé en examinant le cratère à différentes profondeurs. Le déplacement chimique de l'énergie de liaison des pics pour un élément est causé par l'environnement chimique de l'élément. Pour quantifier en XPS, un facteur de sensibilité pour chaque élément est utilisé qui peut varier selon les conditions de l'instrument.

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Lors de l'utilisation d'un microscope électronique à transmission (TEM), les électrons de haute énergie traversent une couche mince, et des diffusions élastiques et inélastiques se produisent, figure 148.

Les électrons peuvent alors perdre de l'énergie quand ils traversent l'échantillon (diffusion inélastique). Cette diffusion inélastique va dépendre essentiellement de l'énergie des électrons, de l'épaisseur du film et du numéro atomique de l'atome excité. La perte d'énergie de ces électrons

peut être utilisée pour des informations détaillées comme la composition chimique du matériau, la structure électronique, liaisons chimique etc. La diffusion inélastique est la conséquence de l'interaction directe entre les électrons primaires d'énergie E_0 provenant du canon à électron et les électrons "coeur" de l'atome, ou ceux de la bande de valence ou de conduction. Un spectromètre EELS est constitué d'un analyseur dispersif et d'un canon à électron. Un champ électrique est créé à l'intérieur de l'analyseur dispersif qui va disperser les électrons en fonction de leur énergie.

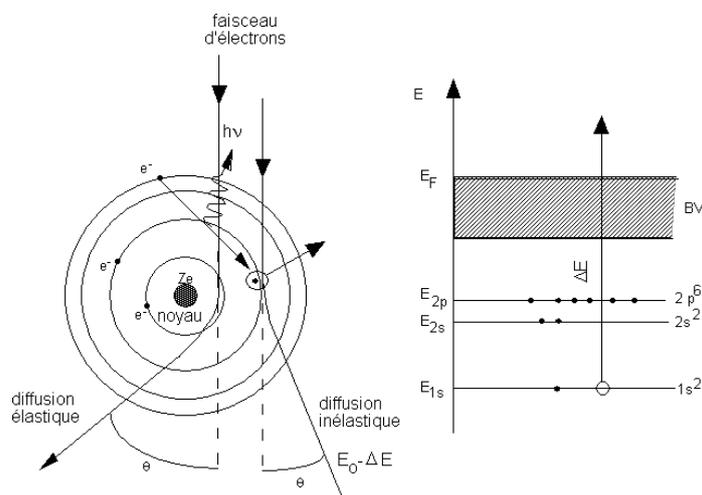


FIGURE 148. – Diffusion élastique et inélastique des électrons

Spectroscopie de décharge lumineuse (GDOES)

C'est une technique qui permet d'obtenir rapidement une analyse chimique d'un solide en surface et en profondeur. La facilité, la rapidité d'utilisation et sa grande sensibilité aux éléments même les plus légers, en font une technique très intéressante.

Le schéma figure 149 explique le principe de la GDOES. Lors de la décharge, une cathode est bombardée par des ions positifs provenant d'un gaz neutre qui induit une érosion de la surface. Les atomes, électrons et ions sont éjectés de la surface du matériau qui constitue la cathode. Le matériau pulvérisé participe alors à différents processus se produisant dans la décharge. Le résultat étant l'émission de photons correspondant aux éléments présents dans le plasma. Par ce moyen, la décharge lumineuse fournit les informations sur la composition du matériau qui a été pulvérisé couche par couche. Dépendant du matériau, la vitesse de pulvérisation est plus ou moins rapide.

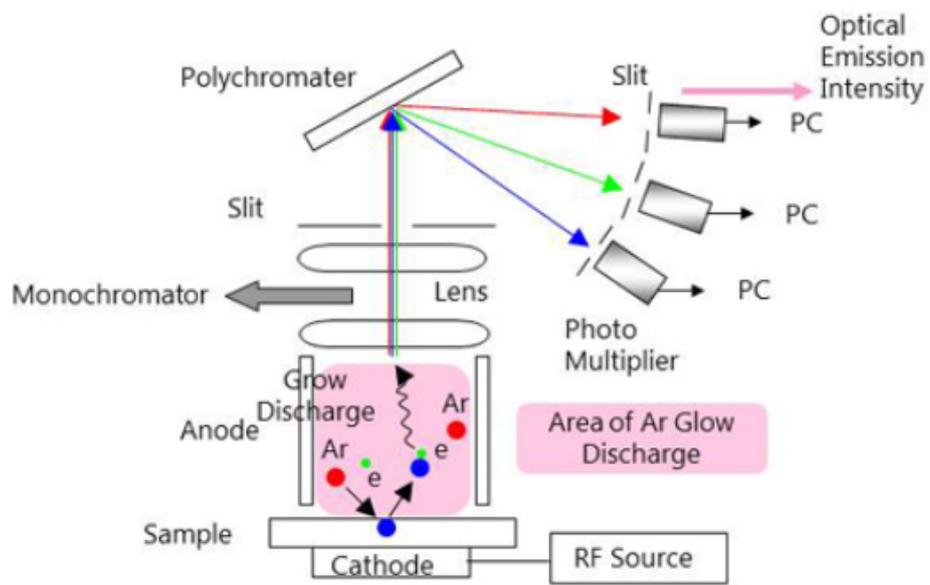


FIGURE 149. – Principe de la GDOES

Bibliographie

- [1] N. L. Sbar, L. Podbelski, H. M. Yang, and B. Pease. Electrochromic dynamic windows for office buildings. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1(1) :125 – 139, 2012.
- [2] J.S. Svensson and C.G. Granqvist. Electrochromic coatings for smart windows. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 502 :30–37, 1984.
- [3] www.suntuitive.com.
- [4] www.sageglass.com/fr/produits.
- [5] www.chromogenics.com.
- [6] www.viewglass.com.
- [7] www.econtrol.glas.de.
- [8] H. Moulki. *Materiaux et dispositifs électrochromes à base de NiO modifié en couches minces*. PhD thesis, Univ. Bordeaux, 2013.
- [9] R.J. Mortimer. Electrochromic materials. *Annual Review of Materials Research*, 41 :241–268, 2011.
- [10] M. Ware. Herschel’s cyanotype : Invention or discovery? *History of Photography*, 22(4) :371–379, 1998.
- [11] W.M. Kline, R.G. Lorenzini, and G.A. Sotzing. A review of organic electrochromic fabric devices. *Coloration Technology*, 130(2) :73–80, 2014.
- [12] J.R. Platt. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3) :862–863, 1961.
- [13] S. K. Deb. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, 27(4) :801–822, 1973.
- [14] B.W. Faughnan, R. S. Crandall, and M. A. Lampert. Model for the bleaching of WO₃ electrochromic films by an electric field. *Applied Physics Letters*, 27(5) :275–277, 1975.
- [15] R.J. Colton, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais. Electrochromism in some thin film transition metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 49(1) :409–416, 1978.
- [16] F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard, and J.C. Dubios. Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 148(2) :299–303, 1983.
- [17] C.M. Lampert, T.R. Omstead, and P.C. Yu. Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films. *Solar Energy Materials*, 14(3) :161 – 174, 1986.

- [18] S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe, and M. Kitao. Electrochromic properties of sputtered nickel oxide films. *Journal of Applied Physics*, 63(6) :2116–2119, 1988.
- [19] P. Tehrani, L.-O. Hennerdal, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, and M. Berggren. Improving the contrast of all-printed electrochromic polymer on paper displays. *Journal of Materials Chemistry*, 19(13) :1799–1802, 2009.
- [20] J. Kawahara, P.A. Ersman, I. Engquist, and M. Berggren. Improving the color switch contrast in PEDOT :PSS-based electrochromic displays. *Organic Electronics : physics, materials, applications*, 13(3) :469–474, 2012.
- [21] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer. Electrochromic systems and the prospects for devices. *Advanced Materials*, 13(11) :783–793, 2001.
- [22] E.L. Runnerstrom, A. Llodes, S.D. Lounis, and D.J. Milliron. Nanostructured electrochromic smart windows : Traditional materials and nir-selective plasmonic nanocrystals. *Chemical Communications*, 50(73) :10555–10572, 2014.
- [23] Lawrence Berkeley National Laboratory. A design guide for early-market electrochromic windows. 2006.
- [24] market reports electrochromic glass and film markets 2014-2021, site web ntechresearch.com.
- [25] www.gentex.com.
- [26] R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, and P.M.S. Monk. *Electrochromic Materials and Devices*. 2015.
- [27] Hongtao Yu, Shan Shao, Lijia Yan, Hong Meng, Yaowu He, Chao Yao, Panpan Xu, Xiaotao Zhang, Wenping Hu, and Wei Huang. Side-chain engineering of green color electrochromic polymer materials : toward adaptive camouflage application. *J. Mater. Chem. C*, 4 :2269–2273, 2016.
- [28] Hulya Demiryont and David Moorehead. Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(12) :2075 – 2078, 2009. IME-8.
- [29] www.ynvisible.com.
- [30] S. Bao, K. Tajima, Y. Yamada, M. Okada, and K. Yoshimura. Magnesium-titanium alloy thin-film switchable mirrors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2) :224 – 227, 2008. Selected Papers from the Seventh International Meeting on Electrochromism (IME-7)Seventh International Meeting on Electrochromism.
- [31] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, and W.-Y. Lee. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 129(1-2) :115–132, 1981.
- [32] T. Kobayashi, H. Yoneyama, and H. Tamura. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 177(1) :281 – 291, 1984.
- [33] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, and O. Inganäs. Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. *Polymer*, 35(7) :1347 – 1351, 1994.

- [34] A. Kumar, D.M. Welsh, M.C. Morvant, F. Piroux, K.A. Abboud, and J.R. Reynolds. Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios. *Chemistry of Materials*, 10(3) :896–902, 1998.
- [35] H.W. Heuer, R. Wehrmann, and S. Kirchmeyer. Electrochromic window based on conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate). *Advanced Functional Materials*, 12(2) :89–94, 2002.
- [36] J. Roncali. Molecular engineering of the band gap of pi-conjugated systems : Facing technological applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(17) :1761–1775, 2007.
- [37] Y-Z. Long, M-M. Li, C. Gu, M. Wan, J-L. Duvail, Z. Liu, and Z. Fan. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science*, 36(10) :1415 – 1442, 2011. Special Topic : Electronic Materials.
- [38] M. Mastragostino, C. Arbizzani, A. Bongini, G. Barbarella, and M. Zambianchi. Polymer-based electrochromic devices-i. poly(3-methylthiophenes). *Electrochimica Acta*, 38(1) :135 – 140, 1993.
- [39] F. Vidal, C. Plesse, P.-H. Aubert, L. Beouch, F. Tran-Van, G. Palaprat, P. Verge, P. Yammine, J. Citerin, A. Kheddar, L. Sauques, C. Chevrot, and D. Teyssie, D. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-containing semi-interpenetrating polymer networks : A versatile concept for the design of optical or mechanical electroactive devices. *Polymer International*, 59(3) :313–320, 2010.
- [40] S. Lagoutte, P-H. Aubert, F. Tran-Van, X. Sallenave, C. Laffaiteur, C. Sarrazin, and C. Chevrot. Electrochemical and optical properties of poly(3,4-dimethylthiophene) and its copolymers with 3-methylthiophene in ionic liquids media. *Electrochimica Acta*, 106 :13 – 22, 2013.
- [41] F. Tran-Van, M. Carrier, and C. Chevrot. Sulfonated polythiophene and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) derivatives with cations exchange properties. *Synthetic Metals*, 142(1-3) :251 – 258, 2004.
- [42] P. R. Somani and S. Radhakrishnan. Electrochromic materials and devices : present and future. *Materials Chemistry and Physics*, 77(1) :117 – 133, 2003.
- [43] H.J. Byker. *Solution-Phase Electrochromic Devices and Systems*. 2015.
- [44] P.M.S. Monk R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, editor. *Electrochromic Materials and Devices*. Wiley-VCH, 2015.
- [45] K. Itaya, K. Shibayama, H. Akahoshi, and S. Toshima. Prussian blue modified electrodes : An application for a stable electrochromic display device. *Journal of Applied Physics*, 53(1) :804–805, 1982.
- [46] A. Roig, J. Navarro, J.J. Garcia, and F. Vicente. Voltammetric study of the stability of deposited prussian blue films against successive potential cycling. *Electrochimica Acta*, 39(3) :437 – 442, 1994.
- [47] G. Beni, L.M. Schiavone, J.L. Shay, W.C. Dautremont-Smith, and B.S. Schneider. Electrocatalytic oxygen evolution on reactively sputtered electrochromic iridium oxide films. *Nature*, 282(5736) :281–283, 1979.

- [48] S. Gottesfeld. Anodic rhodium oxide film : A two-color electrochromic system. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(2) :272–277, 1980.
- [49] S-H. Lee, P.Liu, H. M. Cheong, C.E. Tracy, and S. K. Deb. Electrochromism of amorphous ruthenium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165(1-4) :217 – 221, 2003. Fifth International Meeting on Electrochromism.
- [50] C.G Granqvist. Electrochromic tungsten oxide films : Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60(3) :201 – 262, 2000.
- [51] M. Chigane and M. Ishikawa. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(6) :2246–2251, 2000.
- [52] T. Maruyama and S. Arai. Electrochromic properties of cobalt oxide thin films prepared by chemical vapor deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(4) :1383–1386, 1996.
- [53] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, and H. Huang. Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6) :628 – 633, 2008.
- [54] J. Livage. Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels. *Solid State Ionics*, 86-88(PART 2) :935–942, 1996.
- [55] K. Shimano, M. Suetsugu, N. Miura, and N. Yamazoe. Bismuth oxide thin film as new electrochromic material. *Solid State Ionics*, 113-115 :415 – 419, 1998.
- [56] P. M.S. Monk, T. Ali, and R. D. Partridge. The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides : Correlation of optical and kinetic properties. *Solid State Ionics*, 80(1) :75 – 85, 1995.
- [57] K. Yoshimura, T. Miki, S. Iwama, and S. Tanemura. Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 281 :235 – 238, 1996.
- [58] M. Ottaviani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati, and M. Lazzari. The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes. *Solid State Ionics*, 20(3) :197 – 202, 1986.
- [59] C. G. Granqvist. Electrochromics for smart windows : Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 564 :1 – 38, 2014.
- [60] R-T. Wen, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist. Electrochromic iridium oxide films : Compatibility with propionic acid, potassium hydroxide, and lithium perchlorate in propylene carbonate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, Part A :151 – 156, 2014.
- [61] M-C. Bernard and A.H-L. Goff. Electrochemical science and technology : Electrochromic reactions in manganese oxides : I. raman analysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(11) :3065–3070, 1993.
- [62] P. Liu, S-H. Lee, C.E. Tracy, J. A. Turner, J.R. Pitts, and S. K. Deb. Electrochromic and chemochromic performance of mesoporous thin-film vanadium oxide. *Solid State Ionics*, 165(1-4) :223 – 228, 2003. Fifth International Meeting on Electrochromism.

- [63] E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki. Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films. *Solid State Ionics*, 165(1-4) :175 – 180, 2003. Fifth International Meeting on Electrochromism.
- [64] A Rougier, F Portemer, A Quede, and M El Marssi. Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices. *Applied Surface Science*, 153(1) :1 – 9, 1999.
- [65] O.F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, and G. Brandt. Dependence of WO₃ electrochromic absorption on crystallinity. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(5) :749–753, 1977.
- [66] Y. Shigesato. Photochromic properties of amorphous WO₃ films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(7R) :1457, 1991.
- [67] S.-H. Lee, H.M. Cheong, C.E. Tracy, A. Mascarenhas, A.W. Czanderna, and S.K. Deb. Electrochromic coloration efficiency of a-WO₃-y thin films as a function of oxygen deficiency. *Applied Physics Letters*, 75(11) :1541–1543, 1999.
- [68] S.-H. Lee, R. Deshpande, P.A. Parilla, K.M. Jones, B. To, A.H. Mahan, and A.C. Dillon. Crystalline WO₃ nanoparticles for highly improved electrochromic applications. *Advanced Materials*, 18(6) :763–766, 2006.
- [69] T. Brezesinski, D.F. Rohlffing, S. Sallard, M. Antonietti, and B.M. Smarsly. Highly crystalline WO₃ thin films with ordered 3D mesoporosity and improved electrochromic performance. *Small*, 2(10) :1203–1211, 2006.
- [70] B. Gerand and L. Seguin. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides : a review. *Solid State Ionics*, 84(3-4) :199 – 204, 1996.
- [71] L. Seguin, M. Figlarz, and J. Pannetier. A novel supermetastable WO₃ phase. *Solid State Ionics*, 63-65(C) :437–441, 1993.
- [72] M. Figlarz. New oxides in the WO₃-MoO₃ system. *Progress in Solid State Chemistry*, 19(1) :1 – 46, 1989.
- [73] U. Krasovec, A. S.Vuk, and B. Orel. Comparative studies of all sol-gel electrochromic windows employing various counter-electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73(1) :21 – 37, 2002.
- [74] E. Ozkan, S. Lee, P. Liu, C.E. Tracy, F. Z. Tepehan, J.R. Pitts, and S. K. Deb. Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films. *Solid State Ionics*, 149(1-2) :139 – 146, 2002.
- [75] P.K. Biswas, N.C. Pramanik, M.K. Mahapatra, D. Ganguli, and J. Livage. Optical and electrochromic properties of sol-gel WO₃ films on conducting glass. *Materials Letters*, 57(28) :4429 – 4432, 2003.
- [76] P. Losier and P. V. Ashrit. Flash evaporated tungsten oxide thin films for electrochromic applications. *Journal of Materials Science Letters*, 22(15) :1095–1098, 2003.
- [77] E. Ozkan, S-H. Lee, C.E. Tracy, J.R. Pitts, and S. K. Deb. Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(4) :439 – 448, 2003.
- [78] R. Sivakumar, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja. Studies on the effect of substrate temperature on VI-VI textured tungsten oxide (WO₃) thin films on glass, SnO₂ :F sub-

- strates by PVD :EBE technique for electrochromic devices. *Materials Chemistry and Physics*, 87(2-3) :439 – 445, 2004.
- [79] M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, Elb. El Idrissi, A. Kachouane, and A. Bougrine. Electrochromic effect in WO₃ thin films prepared by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(4) :341 – 350, 2003.
- [80] R. Sivakumar, A. Moses Ezhil Raj, B. Subramanian, M. Jayachandran, D.C. Trivedi, and C. Sanjeeviraja. Preparation and characterization of spray deposited n-type WO₃ thin films for electrochromic devices. *Materials Research Bulletin*, 39(10) :1479 – 1489, 2004.
- [81] M. Deepa, M. Kar, and S.A. Agnihotry. Electrodeposited tungsten oxide films : annealing effects on structure and electrochromic performance. *Thin Solid Films*, 468(1-2) :32 – 42, 2004.
- [82] Y..S. Krasnov and G.Y. Kolbasov. Electrochromism and reversible changes in the position of fundamental absorption edge in cathodically deposited amorphous WO₃. *Electrochimica Acta*, 49(15) :2425 – 2433, 2004.
- [83] L.Berggren and G. A. Niklasson. Optical absorption and durability of sputtered amorphous tungsten oxide films. *Solid State Ionics*, 165(1-4) :51 – 58, 2003. Fifth International Meeting on Electrochromism.
- [84] J. Scarminio. Stress in photochromic and electrochromic effects on tungsten oxide film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(3) :357 – 368, 2003.
- [85] R-T. Wen, C.G. Granqvist, and G.A. Niklasson. Anodic electrochromism for energy-efficient windows : Cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films. *Advanced Functional Materials*, 2015.
- [86] K.J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, and Vasant Sathe. Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO₃ thin films. *Applied Surface Science*, 254(8) :2369 – 2376, 2008.
- [87] N. R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. L. Wouters, . M. MacDonnell, and K. Rajeshwar. Composite WO₃-TiO₂ films prepared by pulsed electrodeposition : morphological aspects and electrochromic behavior. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(2) :249 – 256, 2004.
- [88] M. Yuan, Y. Lu, B. Tian, H. Yang, B. Tu, J. Kong, and D. Zhao. Preparation and enhanced electrochromic property of three-dimensional ordered mesostructured mixed tungsten :titanium oxides. *Chemistry Letters*, 33(10) :1396–1397, 2004.
- [89] P.S. Patil, S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, and S.B. Sadale. Electrochromic properties of spray deposited TiO₂-doped WO₃ thin films. *Applied Surface Science*, 250(1-4) :117 – 123, 2005.
- [90] A.E Aliev and H.W Shin. Nanostructured materials for electrochromic devices. *Solid State Ionics*, 154-155 :425 – 431, 2002.
- [91] N Ozer and C.M Lampert. Electrochromic performance of sol-gel deposited WO₃-V₂O₅ films. *Thin Solid Films*, 349(1-2) :205 – 211, 1999.
- [92] A. Karupphasamy and A. Subrahmanyam. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped WO₃ thin films. *Thin Solid Films*, 516(2-4) :175–178, 2007.

- [93] A. Pennisi, F. Simone, and C.M. Lampert. Electrochromic properties of tungsten-molybdenum oxide electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 28(3) :233 – 247, 1992.
- [94] J.M. O-Rueda de Leon, D.R. Acosta, U. Pal, and L. Castaneda. Improving electrochromic behavior of spray pyrolysed WO₃ thin solid films by Mo doping. *Electrochimica Acta*, 56(5) :2599 – 2605, 2011.
- [95] S. R Bathe and P S Patil. Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO₃ films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(23) :7423, 2007.
- [96] P.K. Shen, H.T. Huang, and A.C.C. Tseung. Study of tungsten trioxide and polyaniline composite films. i. electrochemical and electrochromic behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7) :1840–1845, 1992.
- [97] M. Deepa, A.K. Srivastava, K.N. Sood, and A.V. Murugan. Nanostructured tungsten oxide-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : Poly(styrenesulfonate) hybrid films : Synthesis, electrochromic response, and durability characteristics. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(11), 2008.
- [98] S. Gottesfeld and J.D.E. McIntyre. Electrochromism in anodic iridium oxide films - 2. ph effects on corrosion stability and the mechanism of coloration and bleaching. *J Electrochem Soc*, 126(5) :742–750, 1979.
- [99] K. Yamanaka. Anodically electrodeposited iridium oxide films (aeirof) from alkaline solutions for electrochromic display devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(4R) :632, 1989.
- [100] S. Gottesfeld, J.D.E. McIntyre, G. Beni, and J.L. Shay. Electrochromism in anodic iridium oxide films. *Applied Physics Letters*, 33(2) :208–210, 1978.
- [101] M.A. Petit and V. Plichon. Anodic electrodeposition of iridium oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 444(2) :247–252, 1998.
- [102] K. Nishio, Y. Watanabe, and T. Tsuchiya. Preparation and properties of electrochromic iridium oxide thin film by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 350(1) :96–100, 1999.
- [103] R.L. Clendenen and H.G. Drickamer. Lattice parameters of nine oxides and sulfides as a function of pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 44(11) :4223–4228, 1966.
- [104] F. Svegl, A. S. Vuk, M. Hajzeri, L.S.Perse, and B. Orel. Electrochromic properties of Ni(1-x)O and composite Ni(1-x)O-polyaniline thin films prepared by the peroxo soft chemistry route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99 :14 – 25, 2012. 9th International Meeting on Electrochromism.
- [105] M. Mihelcic, A. S. Vuk, I. Jerman, B. Orel, F. Svegl, H. Moulki, C. Faure, G. Campet, and A. Rougier. Comparison of electrochromic properties of Ni_{1-x}O in lithium and lithium-free aprotic electrolytes : From Ni_{1-x}O pigment coatings to flexible electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, Part A :116 – 130, 2014.
- [106] X. Song, G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Liu, and X. Diao. Properties of NiO_x and its influence upon all-thin-film ITO/NiO_x/LiTaO₃/WO₃/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering. *Vacuum*, 111 :48 – 54, 2015.

- [107] D. Dong, W. Wang, G. Dong, F. Zhang, Y. He, H. Yu, F. Liu, M. Wang, and X. Diao. Electrochromic properties and performance of NiOx films and their corresponding all-thin-film flexible devices prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 383 :49 – 56, 2016.
- [108] C.M. Lampert, T.R. Omstead, and P.C. Yu. Chemical and optical properties of electrochromic nickel oxide films. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 562 :15–22, 1985.
- [109] J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist. Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows : Optical properties and coloration mechanism. *Applied Physics Letters*, 49(23) :1566–1568, 1986.
- [110] M. K. Carpenter, R.S. Conell, and D. A. Corrigan. The electrochromic properties of hydrous nickel oxide. *Solar Energy Materials*, 16(4) :333 – 346, 1987.
- [111] W. Estrada, A.M. Andersson, and C.G. Granqvist. Electrochromic nickel-oxide-based coatings made by reactive dc magnetron sputtering : Preparation and optical properties. *Journal of Applied Physics*, 64(7) :3678–3683, 1988.
- [112] C.R. Ottermann, A. Temmink, and K. Bange. Comparison of tungsten and nickel oxide electrochromism in single films and in all-solid-state devices. *Thin Solid Films*, 193 :409 – 417, 1990.
- [113] S. Passerini, B. Scrosati, and A. Gorenstein. The intercalation of lithium in nickel oxide and its electrochromic properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(10) :3297–3300, 1990.
- [114] F. Decker, S. Passerini, R. Pileggi, and B. Scrosati. The electrochromic process in non-stoichiometric nickel oxide thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 37(6) :1033 – 1038, 1992.
- [115] T. Seike and J. Nagai. Electrochromism of 3d transition metal oxides. *Solar Energy Materials*, 22(2-3) :107–117, 1991.
- [116] D.A. Wruck and M. Rubin. Structure and electronic properties of electrochromic nio films. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(4) :1097–1104, 1993.
- [117] A. Azens, L. Kullman, G. Vaivars, H. Nordborg, and C.G. Granqvist. Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications. *Solid State Ionics*, 113-115 :449–456, 1998.
- [118] G. Boschloo and A. Hagfeldt. Spectroelectrochemistry of nanostructured NiO. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(15) :3039–3044, 2001.
- [119] E. Avendano, A. Azens, G.A. Niklasson, and C.G. Granqvist. Electrochromism in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84(1-4) :337 – 350, 2004. International Solar Energy Society World Congress 2003.
- [120] I. Bouessay, A. Rougier, P. Poizot, J. Moscovici, A. Michalowicz, and J.-M. Tarascon. Electrochromic degradation in nickel oxide thin film : A self-discharge and dissolution phenomenon. *Electrochimica Acta*, 50(18) :3737 – 3745, 2005.
- [121] S. Green, J. Backholm, P. Georen, C.G. Granqvist, and G.A. Niklasson. Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films : Ion intercalation from different electrolytes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(12) :2050 – 2055, 2009. IME-8.

- [122] J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, and J. Ma. Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22) :9655–9658, 2009.
- [123] A. Gorenstein, F. Decker, W. Estrada, C. Esteves, A. Andersson, S. Passerini, S. Pantalon, and B. Scrosati. Electrochromic NiOxHy, hydrated films : cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy in aqueous electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 277(1) :277 – 290, 1990.
- [124] M. Kitao, H. Akram, K. Urabe, and S. Yamada. Properties of solid-state electrochromic cells using Ta₂O₅ as electrolyte. *Journal of Electronic Materials*, 21(4) :419–422, 1992.
- [125] K. K. Purushothaman and G. Muralidharan. Nanostructured nio based all solid state electrochromic device. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46(2) :190–194, 2007.
- [126] R.B. Goldner, G. Seward, K. Wong, T. Haas, G.H. Foley, R. Chapman, and S. Schulz. Completely solid lithiated smart windows. *Solar Energy Materials*, 19(1) :17 – 26, 1989.
- [127] T. Niwa and O. Takai. Optical and electrochemical properties of all-solid-state transmittance-type electrochromic devices. *Thin Solid Films*, 518(6) :1722 – 1727, 2010.
- [128] S.A Agnihotry, Nidhi, Pradeep, and S.S Sekhon. Li⁺ conducting gel electrolyte for electrochromic windows. *Solid State Ionics*, 136-137 :573 – 576, 2000. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Ionics.
- [129] O. Bohnke, C. Rousselot, P.A. Gillet, and C. Truche. Gel electrolyte for solid-state electrochromic cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(7) :1862–1865, 1992.
- [130] V.K. Thakur, G. Ding, J. Ma, P.S. Lee, and X. Lu. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. *Advanced Materials*, 24(30) :4071–4096, 2012.
- [131] S.A. Agnihotry, P. Pradeep, and S.S. Sekhon. PMMA based gel electrolyte for EC smart windows. *Electrochimica Acta*, 44(18) :3121–3126, 1999.
- [132] M. Deepa, N. Sharma, S.A. Agnihotry, S. Singh, T. Lal, and R. Chandra. Conductivity and viscosity of liquid and gel electrolytes based on LiClO₄, LiN(CF₃SO₂)₂ and PMMA. *Solid State Ionics*, 152-153 :253–258, 2002.
- [133] S.S. Sekhon, Deepa, and S.A. Agnihotry. Solvent effect on gel electrolytes containing lithium salts. *Solid State Ionics*, 136-137 :1189–1192, 2000.
- [134] R C Agrawal and G P Pandey. Solid polymer electrolytes : materials designing and all-solid-state battery applications : an overview. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(22) :223001, 2008.
- [135] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, and D. Mecerreyes. Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices. *Electrochemistry Communications*, 8(3) :482 – 488, 2006.
- [136] A. Fericola, B. Scrosati, and H. Ohno. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. *Ionics*, 12(2) :95–102, 2006.
- [137] H. Moulki, D.H. Park, B.-K. Min, H. Kwon, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, T. Toupance, G. Campet, and A. Rougier. Improved electrochromic performances of NiO based thin films by lithium addition : From single layers to devices. *Electrochimica Acta*, 74 :46–52, 2012.

- [138] W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, and B.R. Mattes. Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(2) :H33–H39, 2004.
- [139] M. Deepa, A. Awadhia, and S. Bhandari. Electrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polyaniline/prussian blue electrochromic devices containing an ionic liquid based gel electrolyte film. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(27) :5674–5685, 2009.
- [140] K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya. Transparent conductors—a status review. *Thin Solid Films*, 102(1) :1–46, 1983.
- [141] B.G. Lewis and D.C. Paine. Applications and processing of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, 25(8) :22–27, 2000.
- [142] J.C. Manificier. Thin metallic oxides as transparent conductors. *Thin Solid Films*, 90(3) :297 – 308, 1982.
- [143] W. Tang and D.C. Cameron. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. *Thin Solid Films*, 238(1) :83–87, 1994.
- [144] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, and H. Ma. Effects of sputtering power on the properties of ZnO :Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. *Journal of Crystal Growth*, 274(3-4) :474–479, 2005.
- [145] P.C. Lansaker, J. Backholm, G.A. Niklasson, and C.G. Granqvist. TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin films : Novel metal-based transparent conductors for electrochromic devices. *Thin Solid Films*, 518(4) :1225–1229, 2009.
- [146] G Leftheriotis, S Papaefthimiou, and P Yianoulis. Integrated low-emittance-electrochromic devices incorporating ZnS/Ag/ZnS coatings as transparent conductors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(2) :107 – 112, 2000.
- [147] J.E. Mahan. *Physical vapor deposition of thin films*. Wiley inter-science, 2000.
- [148] J A Thornton. High rate thick film growth. *Annual Review of Materials Science*, 7(1) :239–260, 1977.
- [149] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 11(4) :666–670, 1974.
- [150] A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*, 518(15) :4087–4090, 2010.
- [151] J. Keraudy, J. Garcia Molleja, A. Ferrec, B. Corraze, M. Richard-Plouet, A. Goullet, and P.-Y. Jouan. Structural, morphological and electrical properties of nickel oxide thin films deposited by reactive sputtering. *Applied Surface Science*, 357, Part A :838 – 844, 2015.
- [152] A. Mallikarjuna Reddy, A. Sivasankar Reddy, and P. Sreedhara Reddy. Thickness dependent properties of nickel oxide thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 85(10) :949 – 954, 2011.
- [153] F.F. Ferreira, M.H. Tabacniks, M.C.A. Fantini, I.C. Faria, and A. Gorenstein. Electrochromic nickel oxide thin films deposited under different sputtering conditions. *Solid State Ionics*, 86-88(PART 2) :971–976, 1996.

- [154] H. Liu, W. Zheng, X. Yan, and B. Feng. Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by reactive sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 462(1-2) :356 – 361, 2008.
- [155] S.C. Chen, T.Y. Kuo, and T.H. Sun. Microstructures, electrical and optical properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films by radio frequency reactive sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205, Supplement 1 :S236 – S240, 2010. Proceedings of the 7th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering AEPSE 2009.
- [156] Y.M. Lu, W.S. Hwang, J.S. Yang, and H.C. Chuang. Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 420-421 :54 – 61, 2002. Proceedings of the 29th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.
- [157] Kazuki Yoshimura, Takeshi Miki, and Sakae Tanemura. Nickel oxide electrochromic thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers, Short Notes, Review Papers*, 34(5 A) :2440–2446, 1995.
- [158] R. Snyders, J.-P. Dauchot, and M. Hecq. Synthesis of metal oxide thin films by reactive magnetron sputtering in Ar/O₂ mixtures : An experimental study of the chemical mechanisms. *Plasma Processes and Polymers*, 4(2) :113–126, 2007.
- [159] A.G. Spencer, R.P. Howson, and R.W. Lewin. Pressure stability in reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 158(1) :141 – 149, 1988.
- [160] S. Nishikawa. The influence of substrate temperature and sputtering gas atmosphere on the electrical properties of reactively sputtered indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 135(2) :219 – 228, 1986.
- [161] E. Hollands and D.S. Campbell. The mechanism of reactive sputtering. *Journal of Materials Science*, 3(5) :544–552, 1968.
- [162] E. Avendano, A. Azens, J. Isidorsson, R. Karmhag, G.A. Niklasson, and C.G. Granqvist. Optimized nickel-oxide-based electrochromic thin films. *Solid State Ionics*, 165(1-4) :169 – 173, 2003. Fifth International Meeting on Electrochromism.
- [163] A. Karpinski, A. Ferrec, M. Richard-Plouet, L. Cattin, M.A. Djouadi, L. Brohan, and P.-Y. Jouan. Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering : Effect of oxygen partial pressure. *Thin Solid Films*, 520(9) :3609 – 3613, 2012.
- [164] www.edu.upmc.fr. Rayons ioniques effectifs dans les oxydes (en pm).
- [165] S. Uhlenbrock, C Scharfschwerdt, M Neumann, G Illing, and H J Freund. The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4(40) :7973, 1992.
- [166] K.S. Kim and Nicholas Winograd. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surface Science*, 43(2) :625 – 643, 1974.
- [167] B.P. Payne, M.C. Biesinger, and N.S. McIntyre. The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 175(1-3) :55 – 65, 2009.

- [168] E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, A. Garcia, J. J. Berry, D. S. Ginley, D. C. Olson, A. Kahn, and N. R. Armstrong. Evidence for near-surface NiOOH species in solution-processed NiOx selective interlayer materials : Impact on energetics and the performance of polymer bulk heterojunction photovoltaics. *Chemistry of Materials*, 23(22) :4988–5000, 2011.
- [169] Y. Ren, W. K. Chim, L. Guo, H. Tanoto, J. Pan, and S. Y. Chiam. The coloration and degradation mechanisms of electrochromic nickel oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116 :83 – 88, 2013.
- [170] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, and H. Huang. Morphology effect on the electrochromic and electrochemical performances of NiO thin films. *Electrochimica Acta*, 53(18) :5721 – 5724, 2008.
- [171] R-T. Wen, C.G. Granqvist, and G.A. Niklasson. Anodic electrochromism for energy-efficient windows : Cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films. *Advanced Functional Materials*, 25(22) :3359–3370, 2015.
- [172] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, and B. Dunn. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(40) :14925–14931, 2007.
- [173] A. Elbourne, S. McDonald, K. Voichovsky, F. Endres, G.G. Warr, and R. Atkin. Nanostructure of the ionic liquid-graphite stern layer. *ACS Nano*, 9(7) :7608–7620, 2015.
- [174] J.-K. Chang, M.-T. Lee, C.-W. Cheng, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, Y.-C. Hsieh, and I.-W. Sun. Pseudocapacitive behavior of mn oxide in aprotic 1-ethyl-3- methylimidazolium-dicyanamide ionic liquid. *Journal of Materials Chemistry*, 19(22) :3732–3738, 2009.
- [175] S. Sun, J. Lang, R. Wang, L. Kong, X. Li, and X. Yan. Identifying pseudocapacitance of Fe₂O₃ in an ionic liquid and its application in asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(35) :14550–14556, 2014.
- [176] C. Plesse, F. Vidal, C. Gauthier, J.-M. Pelletier, C. Chevrot, and D. Teyssie. Poly(ethylene oxide)/polybutadiene based IPNs synthesis and characterization. *Polymer*, 48(3) :696–703, 2007.
- [177] L.J. Goujon, A. Khaldi, A. Maziz, C. Plesse, G.T.M. Nguyen, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, and D. Teyssie. Flexible solid polymer electrolytes based on nitrile butadiene rubber/poly(ethylene oxide) interpenetrating polymer networks containing either LiTFSI or EMITFSI. *Macromolecules*, 44(24) :9683–9691, 2011.
- [178] N. Festin, A. Maziz, C. Plesse, D. Teyssie, C. Chevrot, and F. Vidal. Robust solid polymer electrolyte for conducting IPN actuators. *Smart Materials and Structures*, 22(10), 2013.
- [179] M.F. Zainal, Y. Mohd, and R. Ibrahim. Preparation and characterization of electrochromic polyaniline (PANi) thin films. pages 64–68, 2013.

Titre : Influence de la non stoechiométrie sur le comportement électrochrome de couches minces d'oxyde de nickel : de la couche unitaire au dispositif

Résumé : L'électrochromisme se définit par la capacité d'un système à modifier ses propriétés optiques en réponse à une tension électrique. Aujourd'hui, les vitrages intelligents sont une des applications phare. Ce manuscrit contribue à une meilleure compréhension du mécanisme responsable de la commutation optique du matériau à coloration anodique NiO. Des films de stoechiométrie contrôlée, de formule $Ni_{1-x}O$, ont été déposés par pulvérisation cathodique à température ambiante sous différentes pressions partielles d'oxygène. De nature faiblement cristallisés, la caractérisation des films par diverses techniques telles que la spectroscopie de photoélectrons X, ou la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons a permis d'estimer que la stoechiométrie variait de $Ni_{0,96}O$ à $Ni_{0,81}O$ lorsque la $P(O_2)$ augmentait de 2% à 10%. L'étude électrochimique couplée aux mesures optiques, du film $Ni_{0,96}O$ dans divers électrolytes lithié et non-lithié, a montré que la différence de couleur entre l'état décoloré et coloré (marron) était comparable ($42\% < \Delta T = T_{dec} - T_{col} < 55\%$) quel que soit le milieu. Ces résultats ont conduit à la mise en évidence d'un mécanisme régi simultanément par un comportement faradique et capacitif. L'intégration des films dans des dispositifs $Ni_{1-x}O/WO_3$ est associée à une coloration neutre quelles que soient les épaisseurs des couches unitaires ou la température de cyclage. Toutefois, des températures de cyclage supérieures à 45°C ont conduit à des dégradations irréversibles des propriétés électrochromes tandis que des températures de cyclage négatives ont entraîné une diminution voire une disparition des propriétés électrochromes. La conception de dispositifs plus originaux, double face, conclut ce manuscrit.

Mots clés : Electrochrome, Oxyde de Nickel, couches minces

Title : Influence of non-stoichiometric on the electrochromic behavior of nickel oxide thin films : from the unit layer to the device

Abstract : Electrochromism is defined by the ability of a system to modify its optical properties in response to an electrical voltage and today, its flagship application is the smart windows. This manuscript contributes to a better understanding of the mechanism responsible of the coloration of the anodically colored oxide NiO. Non-stoichiometric films, $Ni_{1-x}O$, were deposited by sputtering at room temperature under different partial pressures of oxygen. The characterization of the films by various techniques, including X-ray photoelectron spectroscopy or energy loss spectroscopy, has led to the conclusion that the stoichiometry varied from $Ni_{0,96}O$ to $Ni_{0,81}O$ when $P(O_2)$ increased from 2% to 10%. The electrochemical study coupled with the optical measurements of $Ni_{0,96}O$ film in various lithiated and non-lithiated electrolytes showed that the color difference between the bleached and colored (brownish) state was comparable ($42\% < \Delta T = T_{bl} - T_{col} < 55\%$) regardless of the electrolyte nature. These results led to the identification of a mechanism simultaneously governed by a faradaic and capacitive behavior. The integration of the films in $Ni_{1-x}O/WO_3$ devices is associated to neutral colored ECDs regardless of the thickness of the individual layers or the cycling temperature. However, cycling temperatures above 45°C has led to irreversible degradations of the electrochromic properties while negative cycling temperatures has shown a decrease or even disappearance of the electrochromic properties. The design of original devices concludes this manuscript.

Keywords : Electrochromic, Nickel Oxide, thin films

ICMCB-CNRS

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UPR 9048, 87, Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC cedex (France)